



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FERNANDA CARNEIRO BASTOS**

**OBTENÇÃO E FRACIONAMENTO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS  
GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DE COCO ARIRI (*Syagrus cocooides* Martius)**

São Luís

2020

Bastos, Fernanda Carneiro.

Obtenção e fracionamento de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do óleo de coco ariri (*Syagrus cocoides* Martius)/ Fernanda Carneiro Bastos. - 2020.

89 f.

Orientador(a): Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/CCET, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

1. Óleos vegetais. 2. Syagrus. 3. Ésteres metílicos de ácidos graxos. I. Maciel, Adeilton Pereira. II. Título.

**FERNANDA CARNEIRO BASTOS**

**OBTENÇÃO E FRACIONAMENTO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS  
GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DE COCO ARIRI (*Syagrus cocoides* Martius)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQUIM) da Universidade Federal do Maranhão, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel

São Luís

2020

**FERNANDA CARNEIRO BASTOS**

**OBTENÇÃO E FRACIONAMENTO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS  
GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DE COCO ARIRI (*Syagrus cocooides* Martius)**

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel (Orientador)  
Doutor em Físico-Química  
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

---

Profa. Dra. Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
Doutora em Ciências  
Instituto Federal de Educação do Maranhão – IFMA

---

Profa. Dra. Claudia Quintino da Rocha  
Doutora em Química  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

*Dedico este trabalho a todos que me apoiaram nessa caminhada, em especial aos meus pais, Albuquerque e Amparo; e ao meu irmão Filipe, que contribuíram para que esta conquista se concretizasse.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar saúde e iluminar o meu caminho para concluir mais esta importante etapa em minha vida; e a nossa senhora, minha mãe, a quem recorri nos momentos de alegria e tristeza.

À minha família, em especial aos meus pais Albuquerque e Amparo, e ao meu irmão Filipe, pelo apoio incondicional, por estarem sempre ao meu lado, torcendo e acreditando no meu sucesso.

Ao meu namorado, Jorge, por seu incentivo, paciência e ajuda prestada durante essa fase final.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adelton Maciel, pela oportunidade, orientação, confiança, dedicação durante toda esta caminhada, pelo apoio nos momentos de desânimo e por tornar possível a realização deste trabalho.

A Prof. Dra. Cáritas de Jesus, pelos ensinamentos e aprendizados em cromatografia; e pela dedicação, companheirismo e incentivo.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação, Mesaque, Djanira, Eleilde, Arthur, Renato e Danilo pelos momentos de aprendizado, troca de experiências e trabalhos em equipe.

Aos meus amigos do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental da UFMA: Thâmara Pires e do Prof. Dr. Carlos Oliveira, pela disponibilização de dados fundamentais para o desenvolvimento deste estudo; a Franz, Fatima, Fabiana e Ricardo pelos inesquecíveis momentos de convivência e auxílio; à Thonny Yuri, por sua amizade, companheirismo e ensinamentos durante toda essa trajetória; aos alunos de iniciação científica, Karen, Gessiane, Leonel e Luciano por toda ajuda e disponibilidade de sempre; e ao Sr. Sandro por ajudar na coleta dos cocos e auxílios em geral.

Ao Prof. Dr. Eduardo B. de Almeida Jr. e ao Herbário do Maranhão (MAR) pela identificação científica da espécie.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA – PPGQUI/UFMA, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pela qualificação profissional.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, agradeço.

*Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.*

*(Thomas Edison)*

## RESUMO

Apesar da grande diversidade de espécies de palmeiras, ainda não se tem dados sobre muitas delas, por exemplo o ariri. O ariri é do gênero *Syagrus*, possui frutos compostos de amêndoas oleosas, e sua aplicação restringe-se principalmente ao uso popular. Este trabalho tem como objetivo avaliar o óleo da amêndoa do coco ariri, quanto ao método de extração e como matéria-prima para obtenção de frações enriquecidas de ésteres metílicos de ácidos graxos. Inicialmente foi identificada a espécie utilizada. A extração do óleo das amêndoas foi realizada a frio e a quente, com frutos coletados em período seco e chuvoso; e analisados quanto ao rendimento e parâmetros físico-químicos. A obtenção dos ésteres ocorreu por transesterificação alcalina, sob agitação magnética a 60 °C, razão molar de 1:18 m/m (óleo:metanol) e 1% de catalisador KOH (% massa de óleo); por 1 hora. O fracionamento dos ésteres foi realizado por Cromatografia Líquida em Coluna de vidro, empacotada com sílica gel 60, fase móvel hexano/acetato de etila; acompanhado por Cromatografia em Camada Delgada e Cromatografia a gás acoplada a Espectrômetro de Massas. A espécie foi identificada como *Syagrus cocoides* Martius. As extrações mostraram-se eficientes e sem alterações significativas em função do método utilizado. Quanto ao período de coleta, o óleo de frutos obtidos em período seco apresentou melhor qualidade. Foram obtidas várias frações, dentre essas, fração pura do éster metílico de ácido láurico e misturas com 2-6 ésteres, com 62,7–96,95 % do éster metílico de ácido láurico. Esse resultado credencia o coco ariri como excelente matéria-prima para obtenção de novos padrões de alta pureza e como matéria-prima para aplicação em diversos produtos.

**Palavras-chave:** Óleos vegetais; *Syagrus*; Ésteres metílicos de ácidos graxos;

## ABSTRACT

Despite the great diversity of palm trees (*Arecaceae*) there is still no data on many of them, for example ariri. The ariri is of the *Syagrus* genus and has fruits composed of oily almonds and its application is mainly restricted to popular use. This work aims to evaluate the ariri coconut almond oil, as to the extraction method and as a raw material for obtaining enriched fractions of methyl esters of fatty acids. Initially, the species used was identified. The extraction of almond oil was performed in cold and hot way, with fruits collected in a dry and rainy season; and analyzed as to the yield and physical-chemical parameters. The esters were obtained by alkaline transesterification, under magnetic stirring at 60 ° C (333, 15 F), 1:18 m / m molar ratio (oil: methanol) and 1% KOH catalyst (% oil mass); for 1 hour. The fractionation of the esters was performed by liquid column chromatography, packed with silica gel 60, mobile phase hexane / ethyl acetate; accompanied by Thin Layer Chromatography and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometer. The species was identified as *Syagrus cocoides* Martius. The extractions proved to be efficient and without significant changes due to the method used. As for the collection period, the oil from fruits obtained in the dry period showed better quality. Several fractions were obtained among them pure fraction of the methyl ester of lauric acid and mixtures containing 2-6 esters, with 62.7–96.95% of the methyl ester of lauric acid. This result accredits coconut ariri as an excellent raw material for obtaining new high purity standards and as a raw material for application in various products.

**Keywords:** Vegetable oils; *Syagrus*; Fatty acid methyl esters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Palmeira, frutos e óleo da espécie <i>Syagrus cocoides</i> (Mart).....	18
Figura 2 - Representação geral de um triacilglicerol.....	20
Figura 3 – Reação genérica de saponificação.....	24
Figura 4 - Reação geral de transesterificação de triacilglicerol utilizando metanol.....	30
Figura 5 – Reações consecutivas de transesterificação de triacilglicerol utilizando metanol ..	31
Figura 6 - Série eluotrópica. ....	34
Figura 7 – Fluxograma das atividades desenvolvidas .....	37
Figura 8 – Coco ariri.....	39
Figura 9 – Coco ariri moído em forrageira.....	40
Figura 10 – Procedimento experimental da extração de óleo a frio. ....	41
Figura 11 – Sistema experimental – Extração de óleo a quente .....	41
Figura 12 – Procedimento experimental de transesterificação do óleo de coco ariri. ....	43
Figura 13 – Sistema experimental – Coluna cromatográfica .....	44
Figura 14 – Exsicata - <i>Syagrus cocoides</i> (Mart). São Luís (MA), Brasil.....	46
Figura 15 - Partes do fruto <i>Syagrus cocoides</i> Martius (A). Amêndoas (B). ....	47
Figura 16 – Acidez do óleo de coco ariri em função do tempo – Método de extração a frio ..	49
Figura 17 – Concentrações dos ésteres metílicos de óleo de coco ariri - Extração a frio e a quente .....	53
Figura 18 – Cromatografia em camada delgada (CCD) do óleo de coco ariri e do produto da transesterificação. ....	54
Figura 19 – Cromatograma dos ésteres metílicos de óleo de coco ariri obtidos por transesterificação metílica. ....	55
Figura 20 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 1 .....	57
Figura 21 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 2. ....	61
Figura 22 – Cromatograma do hexano recuperado .....	64

Figura 23 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 3. .... 65

Figura 24 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 4 ..... 67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros químicos do óleo do coco ariri ( <i>Syagrus cocoides</i> Martius) .....	19
Tabela 2 – Principais ácidos graxos encontrados na natureza e seus respectivos pontos de fusão. .....	21
Tabela 3 – Reagentes utilizados .....	38
Tabela 4 – Equipamentos utilizados .....	38
Tabela 5 – Dados das colunas cromatográficas utilizadas para isolamento dos ésteres.....	44
Tabela 6. Sistemas de gradiente e respectivas frações coletadas .....	44
Tabela 7. Condições cromatográficas GC/MS .....	45
Tabela 8 – Rendimentos de óleo de coco ariri – Extração a frio e a quente.....	47
Tabela 9 – Análises físico-químicas dos óleos de coco ariri – Extração a quente e a frio.....	48
Tabela 10 – Ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de coco ariri, bacuri, butiá e jerivá...	55
Tabela 11 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 1 .....	57
Tabela 12 – Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 1 .....	59
Tabela 13 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 2 .....	60
Tabela 14 – Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 2.....	63
Tabela 15 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 3 .....	64
Tabela 16 – Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 3.....	66
Tabela 17 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 4 .....	67
Tabela 18 – Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 4.....	69
Tabela 19 – Quantificação das frações puras e misturas .....	70

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>GC – MS</b>	Gas Chromatography Mass Spectrometry
<b>CCD</b>	Cromatografia de camada delgada
<b>CLC</b>	Cromatografia líquida em coluna
<b>RDC</b>	Resolução de Diretoria Colegiada
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>IAL</b>	Instituto Adolfo Lutz
<b>NIST</b>	National Institute of standards and Technology
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

## SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Gênero <i>Syagrus</i></b> .....	<b>17</b>
2.1.1	Espécie <i>Syagrus cocoides</i> Martius.....	17
<b>2.2</b>	<b>Óleos e gorduras</b> .....	<b>19</b>
2.2.1	Uso dos óleos vegetais.....	22
2.2.2	Caracterização físico-química dos óleos .....	23
2.2.2.1	Índice de acidez .....	23
2.2.2.2	Índice de saponificação .....	24
2.2.2.3	Índice de peróxido .....	25
2.2.2.4	Índice de iodo .....	25
2.2.2.5	Matéria insaponificável.....	26
2.2.2.6	Densidade .....	26
2.2.2.7	Viscosidade .....	26
2.2.3	Extração de óleos .....	27
2.2.3.1	Extração artesanal.....	27
2.2.3.2	Extração mecânica .....	27
2.2.3.3	Extração por solvente .....	28
<b>2.3</b>	<b>Ésteres monoalquílicos de ácidos graxos</b> .....	<b>28</b>
2.3.1	Transesterificação .....	29
<b>2.4</b>	<b>Cromatografia</b> .....	<b>31</b>
2.4.1	Cromatografia de camada delgada (CCD).....	33
2.4.2	Cromatografia líquida em coluna (CLC) .....	33
2.4.3	Cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas (CG-EM) .....	35
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Equipamentos</b> .....	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Matéria-prima</b> .....	<b>39</b>
<b>4.4</b>	<b>Extração do óleo</b> .....	<b>40</b>

4.4.1	Extração a frio .....	40
4.4.2	Extração a quente .....	41
<b>4.5</b>	<b>Caracterização físico-química dos óleos .....</b>	<b>42</b>
<b>4.6</b>	<b>Obtenção de ésteres metílicos .....</b>	<b>42</b>
<b>4.7</b>	<b>Fracionamento dos ésteres .....</b>	<b>43</b>
<b>4.8</b>	<b>Perfis cromatográficos .....</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1</b>	<b>Matéria – prima .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2</b>	<b>Extração dos óleos de coco ariri .....</b>	<b>47</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização físico-química dos óleos .....</b>	<b>48</b>
<b>5.4</b>	<b>Obtenção dos ésteres metílicos .....</b>	<b>53</b>
<b>5.5</b>	<b>Fracionamento dos ésteres .....</b>	<b>56</b>
5.5.1	Coluna 1 .....	57
5.5.2	Coluna 2 .....	60
5.5.3	Coluna 3 .....	64
5.5.4	Coluna 4 .....	66
5.5.5	Quantificação das frações .....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>
	<b>ANEXO A .....</b>	<b>83</b>
	<b>ANEXO B .....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

---

O uso de produtos oriundos de palmáceas varia desde utensílios domésticos a produtos comestíveis, como polpa e óleo vegetal. Os frutos e as sementes ainda dispõem de propriedades terapêuticas provenientes de óleos vegetais que constituem potenciais fontes de desenvolvimento de novas drogas ou ainda alta aplicabilidade na indústria de cosméticos e alimentos.

No território brasileiro encontram-se 35 gêneros e 380 espécies de palmeiras, sendo 16 e 70, respectivamente, no Nordeste (MEDEIROS-COSTA, 2002). Entretanto, visto a grande diversidade de espécies, as palmeiras ainda são pouco exploradas no Brasil. Praticamente não se tem dados na literatura sobre muitas dessas espécies, que podem apresentar grande potencial para o desenvolvimento de produtos. Dentre essas, destacamos as palmeiras do gênero *Syagrus*.

O gênero *Syagrus* pertence à família da *Arecaceae*, possui 30 espécies distribuídas na América do Sul, com maior diversidade na região central do Brasil. Sendo que 16 espécies se concentram na região nordeste e 14 são registradas para a floresta Atlântica (HENDERSON e MEDEIROS-COSTA, 2006; NOBLICK, 1996).

A espécie *Syagrus cocoides* Martius, também conhecida popularmente como palmeira ariri, apresenta-se com forte potencial tecnológico para obtenção de óleo. De acordo com Pesce (2009), essa palmeira possui um fruto composto de um caroço lenhoso, recoberto por epicarpo de cor verde, e que contém em seu interior uma amêndoa com cerca de 32% de óleo. Os óleos vegetais, além de consumidos diretamente na alimentação, constituem importante matéria-prima para a indústria química, farmacêutica e alimentícia (BARBOSA, NOGUEIRA E FREITAS, 2008).

A obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos consiste no principal processo de transformação de óleos vegetais e gorduras. Podem ser utilizados na síntese de polímeros e álcoois de cadeia carbônica longa; em óleos lubrificantes alternativos aos derivados de petróleo; em emulsificantes na indústria de cosméticos; como plastificantes em blendas poliméricas; em têxteis, entre outros (MORRISON e BOYD, 1973; ARCOS, BERNABÉ e OTERO, 1998).

Segundo Dubey et al (2000) e Souza (2016) muitos são os relatos sobre as propriedades biológicas apresentadas por ésteres. Estas dependem da natureza química dos reagentes de partida, podendo apresentar atividade antimicrobiana, antifúngica, antioxidante ou até mesmo pesticida e inseticida, sendo muito atrativos para aplicação em diversos produtos. Além disso, são muito utilizados na indústria cosmética principalmente por suas propriedades lubrificantes, emolientes, hidratantes, entre outras. O ácido láurico, por exemplo, possui estrutura que

favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica, sendo utilizado na produção de sabões e como agente de limpeza (RODRIGUES, 2007)

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo estimar o potencial do coco ariri (*Syagrus cocoides* Martius) para extração de óleo, através da avaliação do método de extração a frio e a quente, período de coleta dos frutos, quanto ao rendimento e caracterização físico-química. Além disso, através da cromatografia líquida em coluna, propõe-se realizar o estudo do óleo como matéria-prima para obtenção de frações puras e enriquecidas de ésteres.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1 Gênero *Syagrus*

O gênero *Syagrus* pertencente à família Arecaceae, é um dos três com maior número de espécies de palmeiras no Brasil (CABRAL et al., 2010). Atualmente, existem 65 espécies, 2 subespécies e 14 híbridos naturais (NOBLICK, 2017). Destacam-se as espécies: *Syagrus coronata* (licuri), *Syagrus costae* (coco-babão), *Syagrus oleracea* (guariroba), *Syagrus romanzoffiana* (jerivá) e o *Syagrus cearensis* (catolé) (CABRAL et al., 2010).

Na produção de alimentos e produtos agroindustriais, as palmeiras apresentam notável importância econômica e vêm sendo cada vez mais utilizadas. O gênero *Syagrus* apresenta um grande número de produtos básicos à subsistência humana. Algumas espécies desse gênero são muito valorizadas localmente pelos produtos que delas são retirados, como palmito, amêndoas, polpa dos frutos e folhas para o artesanato; como é o caso do licuri, da guariroba e do gerivá (BONDAR, 1964; NOBLICK, 2010).

Quanto à localização, é um gênero quase totalmente restrito a América do Sul, com o centro e leste do Brasil Central e Oriental sendo o centro de sua distribuição. Todos os países da América do Sul têm espécies *Syagrus* nativas, exceto o Chile (NOBLICK, 2017).

Conforme Noblick (1996) e Marcato, Pirani (2001), as palmeiras do gênero *Syagrus* podem ter porte pequeno a grande, solitárias ou cespitosas, tronco muito curto, subterrâneo a ereto e alto. As folhas são pinadas com o comprimento variando de 7 cm a 3 metros, são espiraladamente arrançadas ou mais ou menos arrançadas em 5 linhas verticais, com folíolos poucos a numerosos, regular ou irregularmente arrançados, dispostos em um ou muitos planos, lineares. Os frutos são do tipo drupa ou baga, variáveis no tipo, cor, tamanho e forma e geralmente apresentam três camadas: exocarpo, mesocarpo e endocarpo. O exocarpo pode ser liso, com presença de espinhos ou escamoso, o mesocarpo é de natureza fibrosa, seca ou fibrosa-suculenta e o endocarpo pode ser fino, membranoso, celulósico, espesso ou lignificado. As plântulas possuem folhas inteiras, bífidas ou pinadas (MIRANDA et al, 2001).

#### 2.1.1 Espécie *Syagrus cocoides* Martius

De acordo com Noblick (2017), a palmeira ariri (*Syagrus cocoides* Martius), possui tamanho médio, é do tipo solitária, com 1,5 a 10 m de altura. Apresenta inflorescência ereta ou pendular, ramificada em espiral. Frutificação do tipo globosa a obpiriforme (em forma de pera, mas fixada na extremidade mais larga), epicarpo com menos de 1 mm de espessura; mesocarpo

suculento e fibroso; semente elipsóide para ovóide, com dimensões aproximadas de 2,0-2,9 cm de comprimento, por 1,4-2,2 cm de largura.

Em geral, é uma palmeira de porte pouco elevado, tronco fino e copa pequena (Figura 1A). Na região metropolitana de São Luis - MA, *Syagrus cocoides* Martius é predominantemente conhecido como ariri ou coco ariri, enquanto nas regiões da baixada e centro, como pati. Também conhecido como piririma, jatá, pererema, ou uaperema, em outras regiões, seus frutos são de coloração verde (Figura 1B) e formam um cacho pequeno; quando maduros, a coloração passa para castanho-amarelado (Figura 1C).

De acordo com Pesce (2009), os frutos são compostos por 50% de casca lenhosa e 50% de amêndoa lenhosa; e possuem em média 2,3-5 cm de comprimento e 2-2,5 cm de diâmetro. A amêndoa apresenta característica oleosa, com 32% de óleo amarelo-claro (Figura 2D), de aroma agradável, com sabor e qualidade semelhantes aos óleos de tucumã e palmiste africano. Na Tabela 1 estão descritos os parâmetros químicos do óleo, obtidos por Pesce (2009).

Figura 1 – Palmeira, frutos e óleo da espécie *Syagrus cocoides* (Mart).



Fonte: Autor, 2020. A. Palmeira *Syagrus cocoides* Martius. B. Frutos maduros com coloração verde-amarelada. C. Frutos maduros com coloração castanho-amarelado. D. Óleo extraído das amêndoas

Na Tabela 1 estão descritos os parâmetros químicos do óleo, obtidos por Pesce (2009). Pesce (2009), acrescenta também que o coco ariri é uma espécie de pouco interesse industrial, visto a pouca abundância de seus frutos. Entretanto, ressalta que o óleo possui um valor apreciável e afirma que não há dificuldades quanto ao seu refino, pelo pouco odor que contém a semente.

Tabela 1 - Parâmetros químicos do óleo do coco ariri (*Syagrus cocoides* Martius)

Propriedades	Unidade	Valor
Índice de saponificação	(mgKOH/g)	252,2
Índice de iodo	(gI <sub>2</sub> /100g)	12,5
Índice de refração Zeiss a 40°C	-	37,4
Índice de Koettstorfer	-	240,8
Índice de Huebl	-	21,7
Ponto de fusão – inicial	(°C)	23
Ponto de fusão – completo	(°C)	29
Ponto de solidificação	(°C)	1. 26,8
Ácidos graxos livres em ácido oleico	%	3,2
Glicerina no óleo	%	13,3

Fonte: Pesce (2009)

## 2.2 Óleos e gorduras

Derivada do grego lipos, a palavra “lipídio” significa gordura (GRAZIOLA , SOLIS E CURI, 2002). Os lipídios estão entre as principais fontes de energia utilizadas pelo homem. Fornecem, em peso, de duas a três vezes mais calorias que os carboidratos e as proteínas e, apesar desses dois últimos se transformarem em lipídios no organismo humano, alguns deles têm funções biológicas específicas (BLOCK, 1992).

Segundo Ramalho e Suarez (2013), os lipídeos são substâncias fisicamente caracterizadas pela insolubilidade em água e solubilidade em solventes orgânicos. Os principais grupos são: os glicerídeos, composto pelos óleos e as gorduras; os fosfolipídios, um dos principais componentes das membranas e das células; os cerídeos que representam as ceras; e os esteroides, os hormônios. Ressaltam também a grande importância do grupo dos glicerídeos, uma vez que foram as primeiras substâncias utilizadas pelo homem para fins não alimentares.

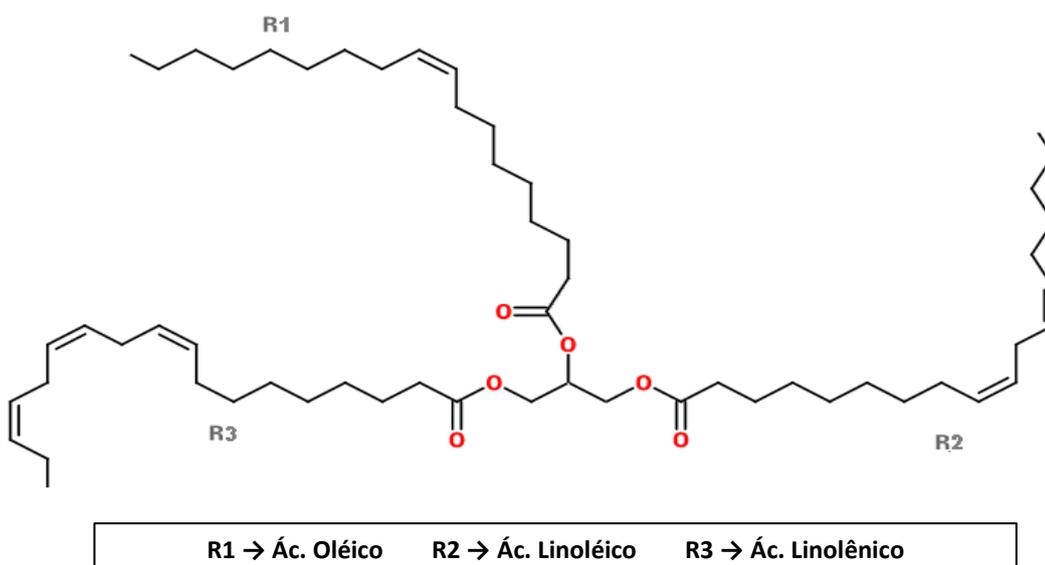
De acordo com a RDC 270 (Resolução de Diretoria Colegiada) da ANVISA de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005), os óleos e gorduras vegetais são definidos como produtos constituídos basicamente por glicerídeos de ácidos graxos. Além disso, podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres. Para Gunstone (2005), no caso dos óleos brutos, além dos fosfolipídeos, podem apresentar outros componentes como: esteróis livres e esterificados; álcoois triterpênicos;

tocoferóis e tocotrienóis; carotenos; clorofilas e outras matérias corantes e hidrocarbonetos; bem como traços de metais; produtos de oxidação; e compostos voláteis.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, normalmente monocarboxílicos e representados pela forma RCOOH; cujo “R” é a denominação de um radical e o “COOH”, o grupamento carboxílico. Em geral o radical “R” é uma cadeia carbônica longa, saturada ou insaturada, não ramificada e com número par de átomos de carbono. A carboxila constitui a região polar da molécula e a cadeia “R”, a região apolar (GRAZIOLA, SOLIS E CURI, 2002). Presentes nos óleos e gorduras podem estar livres ou combinados com glicerol, sendo assim chamados de glicerídeos. Estes são quimicamente definidos como produtos da reação de esterificação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até três moléculas de ácidos graxos, formando assim os monoacilglicerídeos (um ácido), diacilglicerídeos (dois ácidos), e triacilglicerídeos (três ácidos) (REGITANO-D’ARCE, 2006; RAMALHO E SUAREZ, 2013).

Os óleos e gorduras são compostos majoritariamente por triacilglicerídeos, ou seja, por ésteres de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos alifáticos), que podem ser de diferentes tipos e concentrações; e glicerol; conforme exemplificado na Figura 2. Dessa forma, como existem três posições disponíveis na molécula de glicerol suscetíveis a esterificação, pode-se dizer que os óleos e gorduras são compostos de misturas complexas de triacilgliceróis.

Figura 2 - Representação geral de um triacilglicerol.



Fonte: Adaptado de Melo (2010).

Os óleos vegetais apresentam concentrações e tipos de ácidos graxos diferentes. Estes ácidos graxos contêm número de átomos de carbono variáveis nas moléculas e podem

apresentar diferentes ligações (simples, dupla e tripla) na cadeia molecular (NOIPIN e KUMAR, 2015). Segundo Moretto e Fett (1998), os fatores genéticos e ambientais podem determinar as proporções dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos vegetais.

As gorduras são constituídas por misturas de triacilglicerídeos, que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, o que lhes conferem maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente); enquanto os óleos possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, ou seja, são ricos em ácidos graxos insaturados, sendo líquidos à temperatura ambiente (FENNEMA, 2000; MORETTO et al, 2002). Os óleos são particularmente comuns em sementes onde a energia armazenada ajuda as mudas durante a germinação (STAVARACHE, VINATORU e MAEDA, 2007); e as gorduras geralmente são obtidas de fonte animal (BESSA, 2016).

Segundo Knothe (2005), o comprimento da cadeia e do grau de insaturação dos ácidos, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades desses compostos. Para Araújo (2009), o grau de insaturação dos ácidos determina as diferenças entre as propriedades químicas e físicas destes, como: ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa. O ponto de fusão, por exemplo, aumenta com o comprimento da cadeia e diminui com o aumento do nível da insaturação (SCRIMGEOUR, 2005).

Os ácidos graxos, na sua maioria, possuem cadeia carbônica com quatro a vinte e quatro átomos de carbono, sendo a quase totalidade de número par e os mais amplamente distribuídos com 16 e 18 átomos (BLOCK, 1992). Na Tabela 2, estão apresentados os principais ácidos graxos saturados e insaturados presentes na natureza.

Tabela 2 - Principais ácidos graxos encontrados na natureza e seus respectivos pontos de fusão.

Nº de carbonos	Nome popular	Nome químico	PF (°C)
<b>Saturados</b>			
(C4:0)	Butírico	Butanóico	-4,2
(C6:0)	Capróico	Hexanóico	-3,4
(C8:0)	Caprílico	Octanóico	16,7
(C10:0)	Cáprico	Decanóico	31,6
(C12:0)	Láurico	Dodecanóico	44,2
(C14:0)	Mirístico	Tetradodecanóico	54,4

Tabela 2 - Continuação

Nº de carbonos	Nome popular	Nome químico	PF (°C)
<b>Saturados</b>			
(C16:0)	Palmítico	Hexadecanóico	62,9
(C18:0)	Estearico	Octadecanóico	69,6
(C20:0)	Araquídico	Eicosanóico	75,4
(C22:0)	Behenico	Docosanóico	80
(C24:0)	Lignocérico	Tetradocosanóico	84,2
<b>Insaturados</b>			
(C18:1)	Oléico	cis-9 - Octadecenóico	16,0 - 17,0
(C22:1)	Erúcico	cis-13 - Docosenóico	33,8
(C18:3)	Linolênico	cis-9, cis-12, cis-15 - Octadecatrienóico	-11
(C18:2)	Linoléico	cis-9, cis-12 - Octadecadienóico	-5

Fonte: Adaptado de Melo (2010)

### 2.2.1 Uso dos óleos vegetais

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços destes, são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana.

Os principais tipos de indústrias, segundo Graziola, Solis e Curi (2002), que utilizam os óleos como matérias-primas são:

- Alimentícia → produção de óleos, margarinas e laticínios gordurosos como a manteiga e creme de leite;
- Química → fabricação de tintas, vernizes e lubrificantes automotores;
- Cosmética e farmacêutica → produção de cremes, emulsões, perfumes e no aproveitamento de suas atividades biológicas, como o uso dos óleos essenciais que não são produzidos pelo corpo, a exemplo dos ômega 3, 6 e 9, que são extraídos e encapsulados (nutracêuticos);
- Combustíveis → processamento de biocombustíveis como o biodiesel.

Deve-se ressaltar que o uso destes óleos depende, muitas vezes, da qualidade e de suas características, portanto, necessário realizar a caracterização físico-química da matéria-prima.

O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para o uso em indústria de cosméticos e sabões, pelo seu alto poder

espumante, bactericida e biodegradável, e na fabricação de álcool. O endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial desse ácido graxo (RODRIGUES, 2007; BALACHANDRAN, ARUMUGHAN e MATHEW, 1985; LAURELES, 2002).

Alguns óleos ricos em ácido láurico apresentam atividade bactericida, inibem protozoários, reduzem a produção de metano e a concentração de amônia, e aumentam o teor de propionatos no rúmen animal, sendo, assim, empregado com sucesso no enriquecimento de rações ricas em grãos de milho (YABUUCHI et al., 2006).

Quanto ao ácido oleico, além da importância na alimentação, também é muito útil na indústria cosmética. Por suas propriedades lubrificantes, emolientes e hidratantes, são muito utilizados como aditivo em base de sabões e sabonetes, em cremes e emulsões. Também são utilizados em produtos solares, como bronzeadores e pós-solares, uma vez que apresentam propriedades protetivas e regeneradoras aos danos provocados pelos raios solares (DEUS, 2008).

O ácido mirístico possui seu uso relatado como ingrediente em sabonetes e cremes de barbear. De acordo com COSMETICS INFO, o ácido mirístico, seus sais e ésteres foram relatados como base para antiaglomerantes, estabilizador de emulsão, agente condicionador de cabelo, agente condicionador da pele (emoliente), agente de limpeza, agente emulsificante, entre outros.

Além disso, de acordo com Anvisa (BRASIL, 2010), os ácidos oleico, palmítico, linoleico e esteárico possuem aplicação no controle de formigas.

## 2.2.2 Caracterização físico-química dos óleos

As análises físico-químicas, também conhecidas como análises clássicas, são muito utilizadas na identificação e avaliação das características e qualidade dos óleos e gorduras. As análises físicas mais utilizadas são a viscosidade e a densidade; enquanto as químicas, o índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo e índice de refração.

### 2.2.2.1 *Índice de acidez*

O índice de acidez está relacionado com o estado de conservação do óleo. Caracteriza a rancidez hidrolítica que é a hidrólise da ligação éster, em geral, ocasionada por enzimas, umidade e acelerada por aquecimento e luz. É definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama (g) da amostra.

Além disso, também pode ser expresso em porcentagem, em g do componente ácido principal, podendo ser também em mL de solução normal, geralmente o ácido oleico (IAL, 2008).

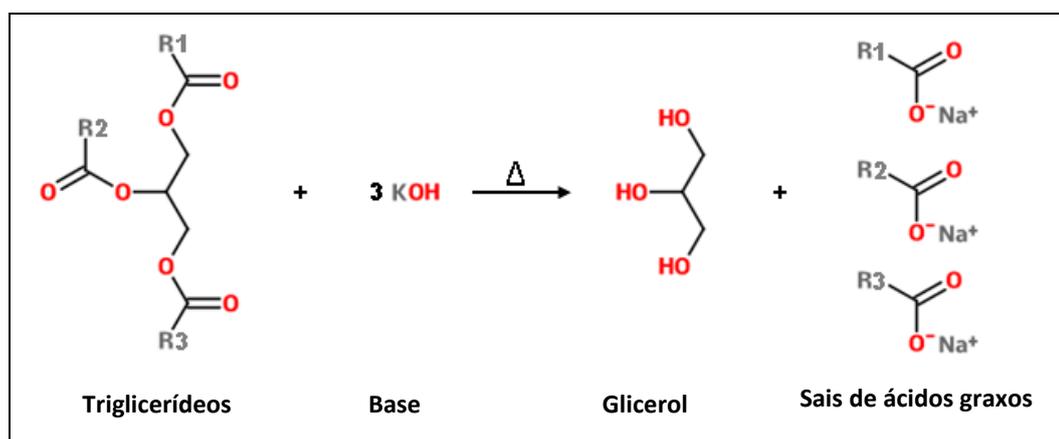
De acordo com Moretto e Fett (2002), a acidez livre de um óleo ou gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos. Dessa forma, não pode ser considerada uma característica do óleo ou gordura, mas sim uma variável intimamente relacionada com a natureza, qualidade da matéria-prima, pureza, processamento e principalmente com as condições de conservação.

Segundo IAL (2008), os métodos que avaliam a acidez resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

#### 2.2.2.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação indica a quantidade relativa de ácidos graxos, livres ou combinados, que existem no óleo; e é diretamente proporcional à massa molar média. Dessa forma, quanto menor a massa molar, maior será o índice de saponificação. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra (SCRIMGEOUR, 2005; IAL, 2008). Na Figura 3 está representada a reação genérica de saponificação.

Figura 3 – Reação genérica de saponificação.



Fonte: Autor (2020).

Ribeiro e Seravalli (2004), afirmam que a partir da reação de saponificação é possível estabelecer: a estabilidade, o grau de deterioração, identificar adulterações, bem como, verificar as propriedades dos óleos de acordo com as especificações.

### 2.2.2.3 *Índice de peróxido*

De acordo com Cecchi (2003), o índice de peróxido é um dos métodos mais utilizados para identificação do estado de oxidação de óleos e gorduras, uma vez que os peróxidos são os primeiros compostos formados nesse processo. Este método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste, dado em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra (IAL, 2008). Dessa forma, podemos dizer que esse índice é uma medida do oxigênio ligado aos óleos em forma de peróxido.

Devido a sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos, formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador (BRUM e TERRA, 1988). De uma forma mais detalhada, após a adição de solução de iodeto de potássio saturada à amostra, os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo  $I_2$ . O  $I_2$  não reage e fica em solução, que adquire cor azul pela adição da solução de amido indicadora. Ao titular-se com tiosulfato de sódio, ocorre a oxidação a tetrionato de sódio e o iodo é reduzido a  $I^-$ , causando a perda da cor azulada. Dessa forma, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra (BACCAN, ANDRADE E GODINHO 2003).

Deve-se ressaltar que há dificuldade na visualização do ponto final da titulação e, portanto, a determinação deste índice limita-se aos estágios iniciais de oxidação por causa de sua natureza transitória (GRAY, 1978).

### 2.2.2.4 *Índice de iodo*

Expresso em termos do número de centigramas (100g) de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido), o índice de um óleo (ou gordura) é a medida do seu grau de insaturação. Nesse procedimento, os ácidos graxos que contêm ligações duplas carbono-carbono, ou seja, insaturações, reagem com iodo. Com isso, quanto maior o número de insaturações maior é o índice de iodo (IAL, 2008). Além disso, essa análise é um importante indicador de degradação da matéria graxa, sendo muito utilizado na determinação das propriedades químicas e físicas dos óleos (REDA, 2004).

Ressalta-se que o índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros. Além disso, valor elevado para o índice de iodo favorece a fluidez, no entanto, torna-o susceptível à degradação térmica e oxidativa (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

#### 2.2.2.5 *Matéria insaponificável*

A matéria insaponificável é constituída pelos compostos minoritários dos óleos e gorduras, como hidrocarbonetos, carotenoides, tocoferóis e esteróis; compostos responsáveis pelas propriedades bioativas de um óleo. Pode ser definido como o conjunto de compostos contidos em um óleo ou gordura, obtida por meio de saponificação com um álcali, extração com solvente orgânico e posterior lavagem com água para remoção dos sais de ácidos graxos (sabões) formados (FONTANEL, 2013; BELITZ, GROSH e SCHIEBERLE, 2009).

#### 2.2.2.6 *Densidade*

Este método determina a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade de volume a 25°C e é aplicável a todos os óleos e gorduras líquidas. O método mais comum de determinação de densidade é realizado em recipientes de vidro resistente, chamados de picnômetros, que possuem baixo coeficiente de expansão térmica, proporcionando alta precisão nos resultados (CECCHI, 2003; IAL, 2008).

A densidade é uma propriedade inversamente proporcional ao volume e a temperatura; quanto maior densidade, menor o volume ocupado e quanto maior a temperatura menor a densidade (COSTA, 2015; VIEIRA et al, 2010).

De acordo com Costa (2015), em relação aos óleos vegetais, quanto menor for o peso molecular dos triglicerídeos, menor será a densidade; e quanto maior for o grau de insaturação, mais denso será o óleo.

#### 2.2.2.7 *Viscosidade*

A propriedade física dos fluidos que caracteriza a resistência ao escoamento, é conhecida com viscosidade. A viscosidade dos óleos e gorduras é uma propriedade correlacionada com o tamanho da cadeia carbônica e as insaturações dos ácidos graxos presentes na amostra. Os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível e em estado de menor energia, o que possibilita uma interação molecular mais efetiva; por outro lado, os ácidos graxos insaturados possuem nas duplas ligações, dobramentos na cadeia carbônica, o que torna as interações moleculares menos eficientes. Dessa forma, quanto maior o número de insaturações, menor a viscosidade e vice versa. Quanto ao tamanho da cadeia, as fortes atrações intermoleculares existentes nas grandes cadeias de ácidos graxos proporcionam maior viscosidade (CURI et al,2002; MORETTO e FETT, 1998).

### 2.2.3 Extração de óleos

A extração de óleos vegetais pode ser realizada por diversos processos que podem ser artesanais, mecânicos ou por solventes. São exemplos de extração: a destilação a vapor, extração por fluídos supercríticos, por prensagem hidráulica mecânica, entre outros. De acordo com WHITE (1992), a prensagem e extração por solventes são os principais processos utilizados. Ressalta-se que estas operações dependem do tipo, qualidade e características da matéria-prima.

#### 2.2.3.1 Extração artesanal

A extração artesanal, em geral, é realizada por cozimento intensivo com água. Por densidade, e devido a imiscibilidade do óleo em água, este aloja-se na superfície, e portanto, sendo retirado com facilidade como sobrenadante. Em seguida, o óleo é seco em fogo baixo, utilizando um recipiente metálico ou é separado por centrifugação até perda da opacidade devido à umidade. Após, é filtrado em papel/pano de uso caseiro (DEUS, 2008).

#### 2.2.3.2 Extração mecânica

A extração mecânica é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, por prensas. É o método mais popular para eliminar o óleo das sementes oleaginosas. Essa operação tem como vantagens (PIGHINELLI, 2007; PIMENTA, 2010):

- Operação simples;
- Não exige mão de obra qualificada para seu manuseio;
- Sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas;
- Processo de expulsão do óleo é contínuo e feito em um curto espaço de tempo;
- São transformados em um volume bem inferior (torta) no final da prensagem;
- Método de extração seguro;
- Favorece a qualidade do óleo bruto uma vez que não há presença de resíduos químicos, tanto para o óleo quanto para a torta.

A desvantagem desse tipo de extração é que deixa entre 8 e 14% de óleo na torta, o que diminui o rendimento do processo (PIGHINELLI, 2007).

### 2.2.3.3 *Extração por solvente*

A extração por solvente, também conhecida como lixiviação, é um processo de separação de um ou mais componentes de uma mistura por transferência de massa de uma fase para outra (sólido-líquido, líquido-líquido). Segundo Wennersten (1992), a extração por solvente utiliza as diferenças em interações intermoleculares na fase líquida.

A matéria-prima para extração é inicialmente triturada ou laminada a fim de facilitar a penetração do solvente, uma vez que, aumenta-se a superfície de contato. Com isso, ocorre a remoção do óleo tanto por dissolução (processo rápido), ou seja, remoção do óleo na superfície; quanto por difusão, pela penetração do solvente no interior das células, agora facilitada (MORETTO e FETT, 1998).

A extração com solvente é uma operação muito utilizada na indústria para retirar o óleo de sementes/e ou polpas oleaginosas. Nesse processo, a matéria-prima moída é colocada junto com o solvente de forma a ocorrer transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida, resultando em uma solução chamada de miscela (óleo + solvente). Após extração, a miscela é retirada do extrator e encaminhada para um evaporador para a remoção do solvente e assim obtenção do extrato concentrado (PEREIRA, 2009).

## 2.3 **Ésteres monoalquílicos de ácidos graxos**

Os ésteres são compostos orgânicos obtidos pela reação entre um ácido carboxílico e um álcool, em geral, na presença de um catalisador. São amplamente utilizados no setor industrial, como: combustível, conhecido como biodiesel; em fármacos; como aromas nas indústrias alimentícia e cosmética; e também como monômeros na produção de polímeros (SOLOMONS e FRYHLE, 2002; SKORONSKI, 2006).

O principal processo de transformação dos óleos e gorduras consiste na obtenção de de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Essa transformação pode ocorrer por diversas rotas, como por exemplo: transesterificação alcoólica por via catalítica ácida, básica ou enzimática; esterificação; e craqueamento (COSTA NETO, 2000; FU et al, 2015; GONZALEZ et al, 2003).

De acordo com Silva (2011), a esterificação consiste na reação de ácidos carboxílicos com um álcool, formando ésteres; a transesterificação consiste na redução da viscosidade dos triacilgliceróis pela quebra das moléculas em meio alcoólico; e a reação de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo devido a ação de altas temperaturas (acima de 350 °C). Atualmente, a rota mais utilizada para a obtenção de ésteres monoalquílicos é a de transesterificação metílica; rota utilizada nesse estudo.

### 2.3.1 Transesterificação

Transesterificação é o termo usado para descrever uma classe de reações orgânicas, reversíveis, em que um éster é transformado em outro. Nesse processo, ocorre a interação entre os triacilglicerídeos (TAG), presentes na matéria prima, com um álcool, na presença de um catalisador; formando ésteres e glicerol (ASLAM, TORRENCE e ZEY, 2000; VIEIRA et al, 2018).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por um ácido, uma base ou uma enzima; usando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo (KRAUSE, 2008). Na catalise homogênea, o catalisador está na mesma fase que os reagentes, enquanto na heterogênea em estado físico diferente.

Segundo Lam, Lee e Mohamed (2010), os catalisadores homogêneos básicos são os mais utilizados na produção de biodiesel, sendo eles, geralmente, as bases fortes hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Ácidos sulfúricos e ácidos sulfônicos são comumente utilizados como catalisadores ácidos; e lipases, por exemplo, como biocatalisadores (catálise enzimática) (FALLEIRO, 2009).

Na catálise homogênea, a transesterificação alcalina tem sido a mais usada industrialmente por apresentar algumas vantagens como: menores custos no processo, altos rendimentos, fácil instalação de planta, menor tempo de reação e menos problemas de corrosão nos equipamentos (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018). De acordo com Bevilaqua (2011) e Lam et al (2010), na utilização de ácidos como catalisadores obtém-se um rendimento maior que as bases, uma vez que estes não são sensíveis à presença de ácidos graxos livres e ainda catalisam simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação. Entretanto problemas de corrosão são recorrentes, possui taxa de conversão mais lenta, necessita de temperatura reacional maior, neutralização do catalisador e razão molar óleo:álcool elevada; o que limita sua utilização. Já a catálise enzimática é muito promissora, pois permite a obtenção de uma mistura de ésteres pH neutro, e livre de impurezas remanescentes; porém requer um maior investimento (BEVILAQUA, 2011).

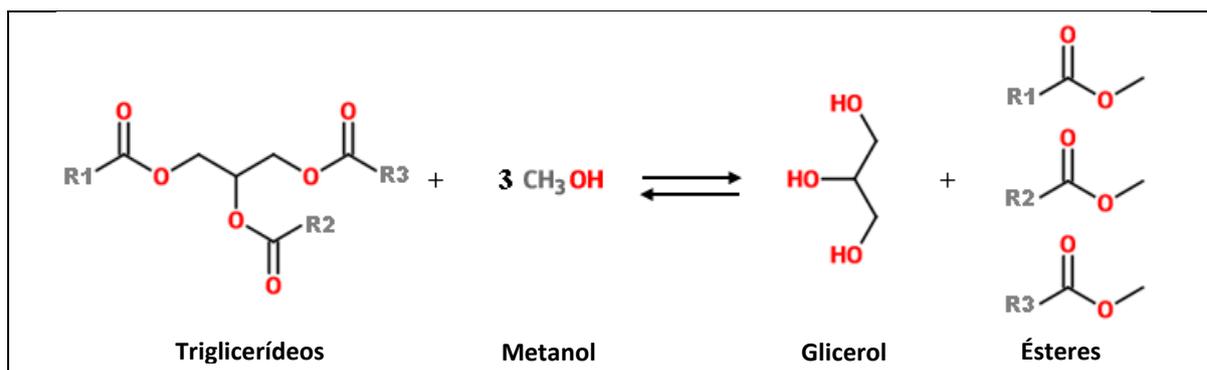
Embora a mais utilizada, a catálise homogênea apresenta um inconveniente em relação à separação do catalisador dos produtos e resíduos da reação, como: sabão, restos de álcool, óleo e catalisadores; necessitando de lavagens, gerando muitos efluentes industriais. Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo convencional, muitos estudos vêm sendo realizados para obtenção de um catalisador heterogêneo efetivo, uma vez que estes tendem a simplificar o pós-tratamento dos produtos, assim como também podem ser

reutilizados. (SUPPES et al, 2004; VICENTE, MARTÍNEZ e ARACIL, 2004; MANUALE et al., 2014; STOJKOVIC et al., 2014). São exemplos de catalisadores heterogêneos utilizados na reação de transesterificação: zeólitas básicas, hidrotalcitas e óxidos de metais alcalino-terrosos (LAM et al., 2010; LEE e WILSON, 2014).

Quanto ao álcool, segundo MA e HANNA (1999), o metanol é o mais utilizado no processo transesterificação, devido às suas vantagens físicas e químicas; dentre elas a polaridade e cadeia curta do álcool. Entretanto, também podem ser utilizados no processo o etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. Se comparada a rota etílica, a metílica é mais econômica e mais produtiva, uma vez que há um consumo menor de álcool, maior conversão e há a separação espontânea de ésteres metílicos do glicerol (BRANDÃO et al., 2006 apud CARTONI, 2009).

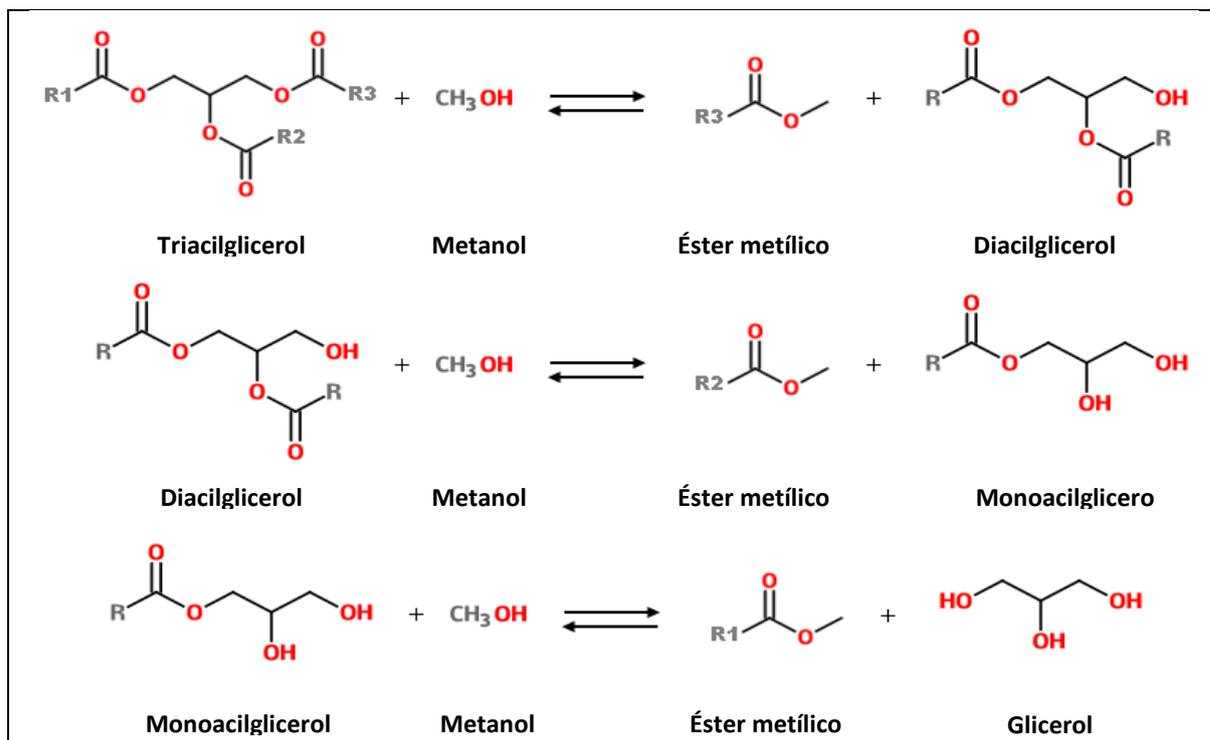
A reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas, reversíveis, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos são produtos intermediários. A sequência da reação segue: (i) conversão de triglicerídeos para diglicerídeos, (ii) diacilgliceróis para monoglicerídeos e (iii) monoglicerídeos para glicerol; produzindo uma molécula de éster em cada etapa. As Figuras 4 e 5 representam a reação de transesterificação dos ácidos graxos com metanol, utilizando hidróxido de potássio como catalisador. A Figura 4 mostra a equação geral e a Figura 5, as três reações consecutivas.

Figura 4 - Reação geral de transesterificação de triacilglicerol utilizando metanol



Fonte: Autor (2020)

Figura 5 – Reações consecutivas de transesterificação de triacilglicerol utilizando metanol



Fonte: Autor (2020)

A estequiometria da reação, conforme observado nas Figuras 4 e 5, requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerol para fornecer 3 mols dos ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. Por ser uma reação reversível, na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres, de forma que favorece o deslocamento da reação no sentido dos produtos.

## 2.4 Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação aplicado em diversos ramos da química. Essa técnica é fundamentada na migração dos componentes de uma mistura em virtude de suas diferentes interações intermoleculares, entre duas fases imiscíveis; uma fase fixa de grande área superficial, denominada fase estacionária; e a outra um fluido que percola através dela, denominada fase móvel. Através de um equilíbrio dinâmico, a distribuição, exclusão, partição ou adsorção seletiva dos componentes, faz com que estes ora estejam retidos na fase estacionária ora deslocando-se com a fase móvel (AQUINO NETO e NUNES, 2003; CASS e DEGANI, 2001; LANÇAS E McNAIR, 1983).

De acordo com DEGANI, CASS e VIEIRA, (1998), a grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias torna a cromatografia uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação.

A separação dos componentes na cromatografia resulta da diferença de distribuição entre as duas fases, a fase móvel e a fase estacionária. Isoladamente, todos os componentes da amostra possuem a mesma velocidade de deslocamento na fase móvel (FM), portanto, para que ocorra a separação é necessária a interação com outra fase, a estacionária, o que provoca o retardamento relativo em relação aos outros compostos. Em outras palavras, quanto mais fortemente for as interações intermoleculares do componente com a fase estacionária, mais alta é a porcentagem das moléculas ficam retidas, provocando uma diferença na velocidade, ou seja, um retardamento na eluição das mesmas. Com isso, ocorre a eluição dos componentes em regiões separadas (bandas) da fase estacionária (AQUINO NETO e NUNES, 2003; GIL, 2010).

Quando a fase estacionária apresenta característica mais polar que a fase móvel, é denominada de cromatografia em fase normal; e quando apresenta característica mais apolar, é denominada de cromatografia em fase reversa. Os adsorventes mais empregados na cromatografia em fase normal são a sílica e a alumina; enquanto para a fase reversa são a  $C_8$  e o  $C_{18}$ . As fases reversas, em geral, são fases polares quimicamente ligadas a grupos do tipo ciano, diol, fenil, amino ou apolares, contendo terminações de hidrocarbonetos. (PAVIA et al., 2009; OLIVEIRA, 2005) De acordo com Lanças (2009), deve-se ressaltar que uma mesma fase pode ser considerada normal ou reversa dependendo do sistema químico utilizado.

Segundo Snyder, Kirkland e Glajch (1997), quanto ao aspecto econômico, as fases normais são mais baratas que as reversas. Além disso, comportam maior carga de amostra; são mais estáveis frente a extremos de pH; possuem boa seletividade para compostos com diferentes números de grupos funcionais; e também diferenciam algumas misturas isômeras. Entretanto, no que se refere à seletividade para homólogos mostra-se ineficaz frente à fase reversa.

Segundo Lanças e McNair (1983), os critérios de classificação para as técnicas cromatográficas variam muito, de acordo com o enfoque de cada autor, sendo os mais comuns: quanto ao mecanismo de separação; quanto a técnica empregada; e quanto ao tipo de fase móvel ou fase estacionária utilizada. Entretanto, a classificação mais popular leva em consideração o tipo de superfície na qual ocorre a separação, sendo elas a cromatografia em coluna e a cromatografia plana.

#### 2.4.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada, possui seu processo de separação embasado principalmente no fenômeno de adsorção. Em uma placa de superfície plana com a fase estacionária suportada, a fase móvel desloca-se através dessa por capilaridade ou influência da gravidade. Nesse caso, a separação se dá pela diferença de afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária. Deve-se ressaltar que o solvente ou mistura de solventes a serem utilizados como fase móvel devem ser escolhidos cuidadosamente, pois terão papel fundamental na separação de misturas, devendo-se considerar a natureza química do analito e a polaridade da fase móvel (SKOOG e LEARY, 1992; COSTA, 2000).

As amostras devem ser aplicadas na placa cromatográfica em faixa horizontal uniformemente, para que o solvente corra de forma desigual; e com 1,5 a 2,0 cm acima da borda inferior, evitando-se que fiquem mergulhadas na fase móvel. Após aplicadas as amostras e fase móvel eluída, as placas são secas e reveladas. A revelação consiste em tornar visíveis as substâncias incolores presentes na amostra, utilizando luz ultravioleta ou vapor de iodo por exemplo (COSTA, 2000; COLLINS, BRAGA e BONATO, 1990).

Conforme Degani, Cass e Vieira (1998), por ser um método simples, rápido, visual e econômico, a cromatografia em camada delgada é uma técnica muito escolhida para o acompanhamento de reações orgânicas. Além disso, resalta que essa técnica é também muito utilizada para a identificação de frações coletadas em cromatografia líquida clássica, conforme realizado neste estudo.

#### 2.4.2 Cromatografia líquida em coluna (CLC)

A cromatografia líquida em coluna é composta por um tubo cilíndrico, geralmente de vidro e de diâmetros variados; em posição vertical; cuja extremidade inferior é afilada terminando numa torneira, a qual permite o controle da vazão da fase móvel. Na parte inferior da coluna é adicionado um chumaço de algodão ou fibra de vidro, para impedir a obstrução do canal e assim, a fase estacionária, constituída por partículas sólidas, pode ser empacotada na coluna. Dentre as fases estacionárias mais comuns destacam-se a sílica, alumina (podendo ser básica, ácida ou neutra), celulose, poliamida, entre outras. (DEGANI, CASS e VIEIRA, 1998; COLLINS, BRAGA e BONATO, 1990)

A sílica, cuja superfície é constituída por grupos silanóis (Si-OH) e estruturas siloxano (Si-O-Si), foi o material empregado nas primeiras separações e hoje, com características muito mais avançadas, ainda permanece como um dos mais apropriados para as separações

cromatográficas. (MALDANER, COLLINS e JARDIM, 2010; BRAMBILLA, 2007). Segundo Snyder e Kirkland (1979), frente a outros adsorventes, a sílica apresenta elevada capacidade de carga, é pouco sujeita a catalisar reações indesejáveis durante a separação e além disso existe disponível em uma ampla variedade de formas e características de superfície.

De acordo com Skoog e Leary (1992), quanto mais uniforme for o enchimento da coluna, maior será a sua eficiência. Dessa forma, durante o empacotamento deve-se evitar que bolhas de ar fiquem retidas, pois estas formam caminhos preferenciais, que as bandas em eluição.

Uma vez montada a coluna cromatográfica, a amostra deve ser aplicada ao topo da mesma. A fase móvel por sua vez, atravessa a coluna e devido às interações intermoleculares com a fase estacionária, ocorre a retenção dos analitos na coluna. A diferença na magnitude dessas interações determina a resolução e, portanto, a separação dos compostos individualmente. Durante a eluição são coletadas alíquotas em vários frascos com volumes predeterminados (AQUINO NETO e NUNES, 2003; ROCHA, 2001)

A escolha dos eluentes ocorrem de acordo com a força eluotrópica, uma vez que nesse tipo de cromatografia, a dessorção é facilitada quando se usa um eluente polar e dificultada pelo uso daquele de polaridade menor, em uma coluna de fase normal (ocorre o inverso na cromatografia por fase reversa). Com isso, a partir da série eluotrópica, aumenta-se da habilidade da fase móvel interagir com as substâncias retidas na fase estacionária. A Figura 6 mostra a série eluotrópica em ordem crescente de polaridade. Deve-se ressaltar que A polaridade desta série gradual de eluentes está relacionada com as experiências práticas de cromatografia em coluna (COSTA, 2000).

Figura 6 - Série eluotrópica.



Fonte: Adaptado de COSTA (2000)

Segundo BLATT (2014), o mecanismo de separação da cromatografia líquida tem como fundamento a competição entre as moléculas do analito e da fase móvel em ocupar os sítios ativos na superfície da fase estacionária. A adsorção do analito, para que ocorra, uma

molécula da fase móvel deve ser deslocada primeiramente da superfície. Caso a fase estacionária seja polar (normal), os grupos apolares não serão retidos e grupos polares sim.

#### 2.4.3 Cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas (CG-EM)

A cromatografia em fase gasosa, também denominada de cromatografia gás-líquido, é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis, ou seja, que podem ser vaporizados sem decomposição. Muito utilizada na área de produtos naturais e em departamentos de polícia na caracterização de substâncias entorpecentes, como a cocaína, maconha e o crack. (ALBUQUERQUE, 2013)

Nessa técnica, através de um sistema de injeção com gás adequado (os mais comuns são o hidrogênio hélio ou argônio), é introduzida a amostra vaporizada na coluna contendo a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. As substâncias que são carregadas pelo gás de arraste interagem de forma distinta com a fase estacionária, obtendo tempos de residência diferentes e com isso chegam ao detector em tempos diferentes e, portanto, separadas. O detector por sua vez gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído, na forma de pico, cuja área é proporcional à massa do analito; o que permite determinar as concentrações dos componentes separados. O registro dos sinais em função do tempo é chamado de cromatograma. (EWING, 1972; LANÇAS E MCNAIR, 1983; COLLINS e BRAGA, 1995)

A cromatografia a gás é comumente utilizada na determinação da composição de ácidos graxos e ésteres, obtidos a partir de óleos e gorduras. Para realizar a análise de ácidos graxos é comumente aplicado procedimentos de esterificação, onde os ácidos graxos são convertidos em compostos mais voláteis, como os ésteres metílicos de ácidos graxos (AUED-PIMENTEL e ZENEBON, 2009; RASPE et al., 2011).

De acordo com Skoog et al. (2009), a cromatografia a gás é muito aplicada na análise de pureza e identificação de compostos. Para finalidades quantitativas, este método não é o mais indicado, apresentando-se muito limitada. Desta forma, faz-se necessário a complementação da técnica com o auxílio de detectores, como o Espectrômetro de Massas, capaz de quantificar e caracterizar cada um dos componentes individualmente. A combinação dessas técnicas resultou na Cromatografia a gás acoplada à Espectroscopia de Massa (CG-EM).

### **3 OBJETIVOS**

---

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar o óleo da amêndoa do coco ariri (*Syagrus cocoides* Martius), quanto ao método de extração e como matéria-prima para obtenção de frações enriquecidas de ésteres metílicos de ácidos graxos.

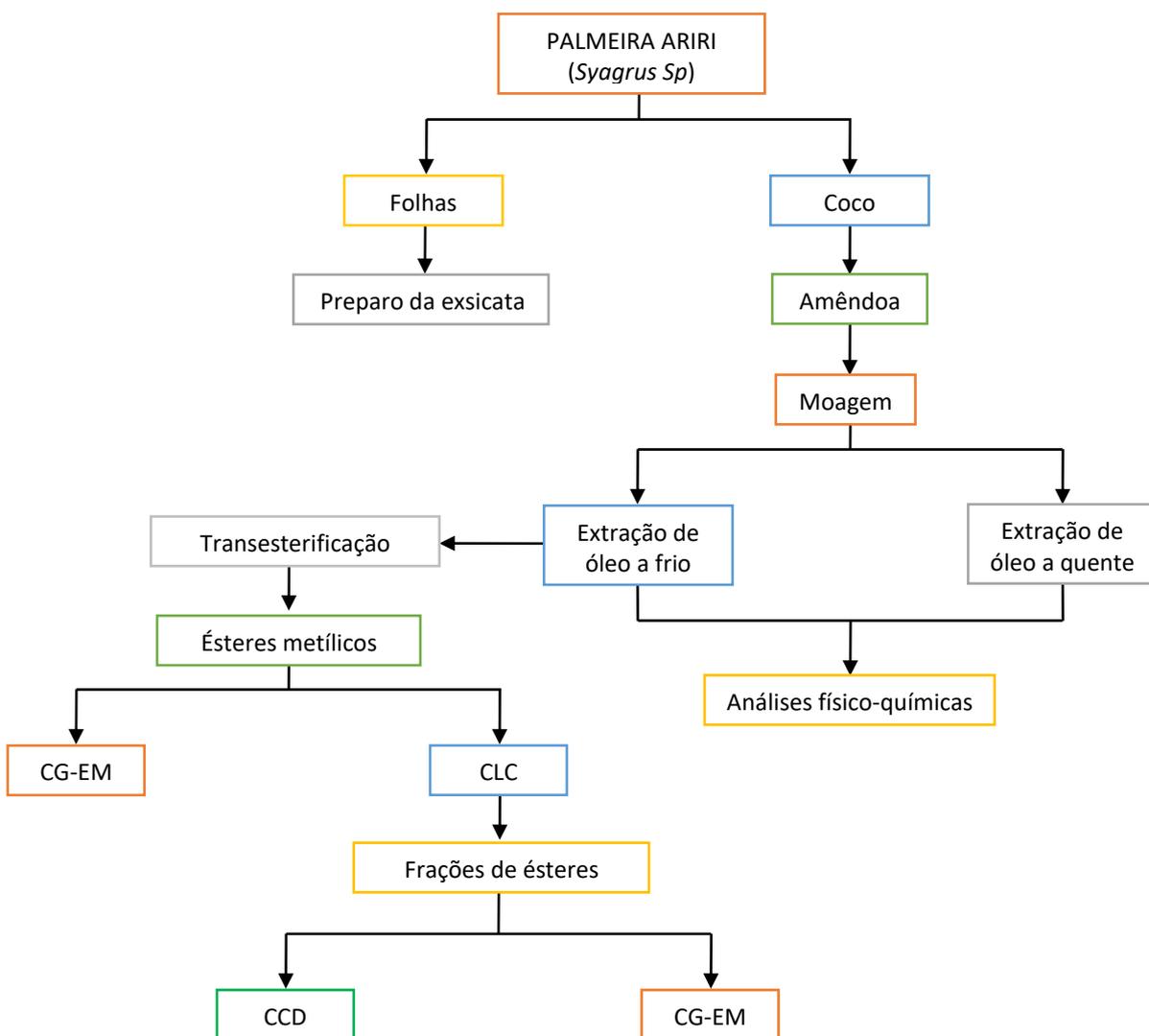
#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Coletar e classificar botanicamente as amostras de coco ariri para se certificar de qual espécie será utilizada;
- Comparar os métodos de extração por solvente, a frio e a quente; quanto ao rendimento, parâmetros físico-químicos e perfil cromatográfico;
- Obter ésteres metílicos de ácidos graxos e empregar a Cromatografia Líquida em Coluna (CLC), acompanhada por Cromatografia em Camada Delgada, para fracionamento destes.
- Analisar por Cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas (CG-EM) as frações obtidas na CLC.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os reagentes, equipamentos e metodologias utilizadas. A primeira etapa consistiu na identificação da espécie. Posteriormente foram avaliados métodos de extração do óleo, obtenção de ésteres e fracionamento destes. Na Figura 7 está representado o fluxograma das atividades realizadas.

Figura 7 – Fluxograma das atividades desenvolvidas



Fonte: Autor (2020)

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para extração de óleo, análises físico-químicas, síntese de ésteres e fracionamento estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula	Marca	Pureza
Éter etílico	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	MERCK	99,7%
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ISO FAR	99,5%
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	QUIMEX	98,5%
Hidróxido de sódio	NaOH	ISO FAR	-
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	SYNTH	99,7%
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	SYNTH	99,8%
Tiosulfato de sódio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ISO FAR	99,5-101%
Amido solúvel	-	ISO FAR	-
Iodeto de potássio	KI	ISO FAR	99,5%
Ácido clorídrico	HCl	QUIMEX	37%
Hidróxido de potássio	KOH	ISO FAR	-
Fenolftaleína	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	REAGEN	-
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	QUIMEX	99,5%
Iodo ressublimado	I <sub>2</sub>	VETEC	99,8%
Sílica 60	SiO <sub>2</sub>	FLUKA	-

Fonte: Autor (2020).

## 4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa estão relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 – Equipamentos utilizados

Equipamentos	Especificação	Marca
Rotaevaporador	HB 10	IKA
Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas	QP2010 Plus	SHIMADZU
Agitador Magnético	Modelo 752	FISATOM
Agitador Magnético com Aquecimento	Modelo 258	FANEM
Manta de aquecimento	Q-321A25	QUIMIS
Balança	Precision Plus TP200	DH AUS
Balança analítica eletrônica	AUW220D (0,001g).	Shimadzu

Tabela 4 – Continuação

<b>Equipamentos</b>	<b>Especificação</b>	<b>Marca</b>
Estufa	Q-317B32	QUIMIS
Forageira (tritador/picador)	TRF 70	Trapp
Paquímetro analógico marca	125 mm	Starret
Viscosímetro	Kapillar viskosimeter 520 10/100	SCHOTT

Fonte: Autor (2020).

### 4.3 Matéria-prima

As amostras da palmeira ariri foram coletadas na Cidade Universitária Dom Delgado, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em São Luís -MA (02°33'22.7' de Latitude sul e 044°18'29.4' Latitude oeste), inserida na Mesorregião Norte Maranhense e Microrregião Aglomeração Urbana de São Luís (IBGE, 2016).

As folhas da palmeira foram submetidas a uma análise botânica, no Herbário do Maranhão (MAR); e os cocos conduzidos ao Laboratório de Biodiesel do Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental (NCCA – UFMA) para etapas posteriores. Foram utilizados cachos de coco ariri de coloração amarelada e com início do desprendimento dos frutos (Figura 8) coletados em dois períodos, chuvoso (março) e seco (outubro).

Figura 8 – Coco ariri



Fonte: Autor, 2020.

#### 4.4 Extração do óleo

Para a extração do óleo foram utilizadas amêndoas do coco ariri obtidas por quebra artesanal e moídas em forrageira (Figura 9). Os óleos foram extraídos por dois métodos, um a frio, onde foram avaliados frutos coletados em dois períodos, seco e chuvoso; e um a quente, apenas em período chuvoso.

Figura 9 – Coco ariri moído em forrageira.



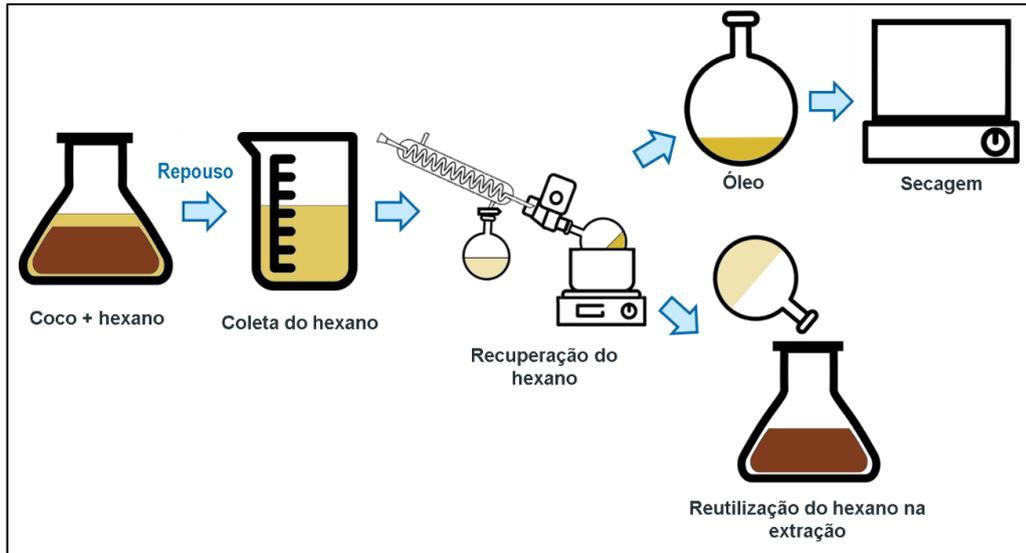
Fonte: Autor, 2020.

##### 4.4.1 Extração a frio

O óleo do coco ariri foi extraído a frio por imersão em solvente orgânico, hexano, onde nesse processo o óleo migra da biomassa para o solvente a temperatura ambiente. Adicionou-se a um erlenmeyer de 2000 ml, 500 g de amêndoas moídas e 1 litro de hexano (Figura 10). Realizou-se coletas do solvente nos períodos: 2, 4, 8, 16, 32 e 64 dias; com conseguinte recuperação do solvente (em rotaevaporador) e reutilização no processo. Os óleos foram secos em estufa a 100°C até peso constante em balões previamente pesados para a obtenção das massas.

O rendimento prático das extrações foi calculado como porcentagem da massa de óleo obtida ao final da secagem, em relação à massa de amêndoas utilizada.

Figura 10 – Procedimento experimental da extração de óleo a frio.

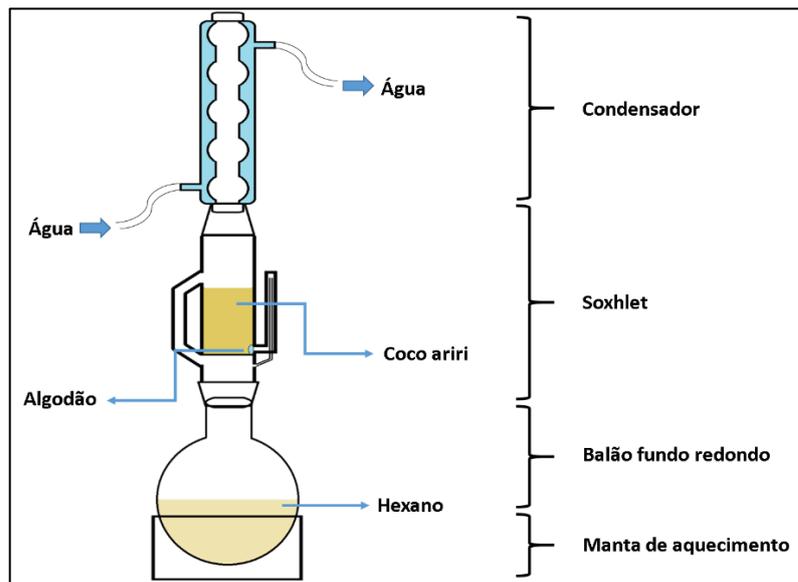


Fonte: Autor, 2020.

#### 4.4.2 Extração a quente

Para extração a quente, empregou-se o método de Soxhlet utilizando-se n-hexano como solvente. No preparo do sistema, depositou-se na extremidade inferior do extrator um chumaço de algodão, para impedir a entupimento do sifão; e acrescentou-se 200 g de coco moído. Em seguida, colocou-se aproximadamente 800 ml de n-hexano em um balão de fundo redondo de 1000 ml, previamente pesado, e acoplou-se ao soxhlet, a um condensador de bolas e a uma manta de aquecimento, conforme Figura 11.

Figura 11 – Sistema experimental – Extração de óleo a quente



Fonte: Autor, 2020.

Deixou-se em processo de refluxo a 60 °C, durante 5 horas (aproximadamente 8 ciclos). Após o término da extração, recuperou-se o solvente (em rotaevaporador) e levou-se a amostra para a estufa a 100 °C até peso constante. O rendimento prático da extração foi realizado conforme descrito na extração a frio.

#### **4.5 Caracterização físico-química dos óleos**

Na determinação das propriedades físico-químicas dos óleos foram realizadas as seguintes análises: densidade, índice da saponificação, índice de acidez, matéria insaponificável, índice de peróxido e viscosidade; de acordo com IAL (2008) e índice de iodo conforme descrito por Aricetti (2009). Ácidos graxos livres em ácido láurico (%) foi determinado segundo Cecchi (2003).

Ressalta-se que os óleos extraídos a frio utilizados para essas análises foram obtidos com dois dias de extração.

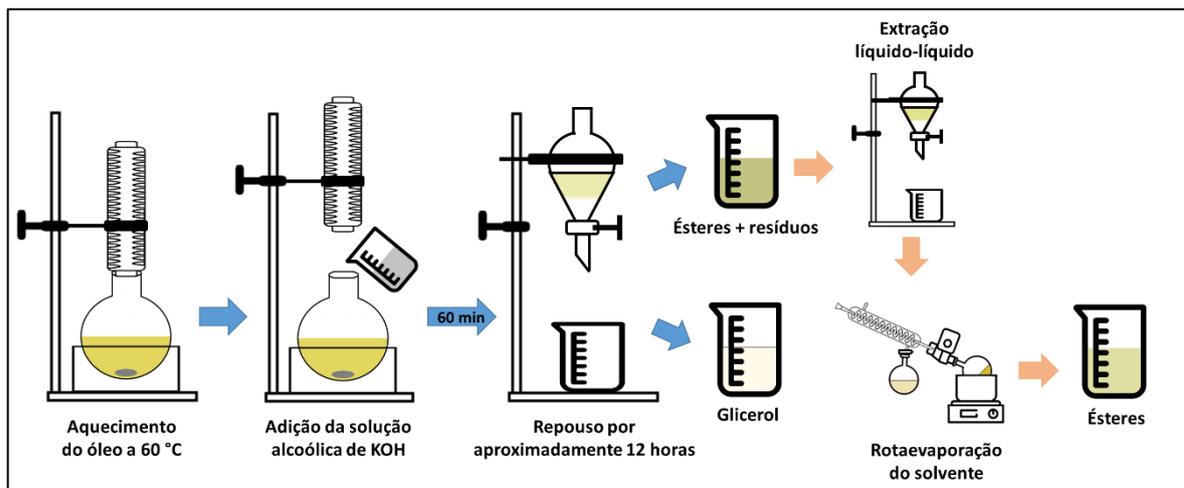
#### **4.6 Obtenção dos ésteres metílicos**

Para a obtenção dos ésteres realizou-se reação de transesterificação básica, sob agitação magnética a 60 °C, razão molar de 1:18 m/m (óleo:metanol) e 1% de catalisador KOH (em relação a massa de óleo).

A massa molar do óleo foi calculada usando média ponderada das massas molares dos ácidos graxos que o compõe, de acordo com SILVA (2019).

O sistema experimental consistiu em balão de fundo redondo, acoplado a uma manta térmica com agitação magnética e sistema de refluxo. Adicionou-se o óleo ao balão e aqueceu-se a 60 °C. Preparou-se a solução de KOH 1%, em metanol e adicionou-se ao sistema após estabilização da temperatura. O tempo total de reação foi de 1 hora. Ao fim da reação, transferiu-se a mistura reacional para um funil de decantação, onde permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas. Após, recolheu-se a fase mais densa contendo o glicerol e a fase menos densa (mistura de ésteres) foi submetida a uma extração líquido-líquido com hexano, e em seguida recuperou-se o solvente em rotaevaporador. Um esquema do procedimento experimental está descrito na Figura 12.

Figura 12 – Procedimento experimental de transesterificação do óleo de coco ariri.



Fonte: Autor, 2020.

Para o acompanhamento da conversão do óleo em ésteres metílicos, utilizou-se Cromatografia em Camada Delgada (CCD), em placas de sílica MERCK, com fase móvel hexano: éter: ácido acético (proporção 8:4:0,2); e iodo ressublimático como revelador.

O produto da reação foi analisado em Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM) para identificação dos ésteres metílicos, conforme descrito no subitem “perfis cromatográficos” posteriormente.

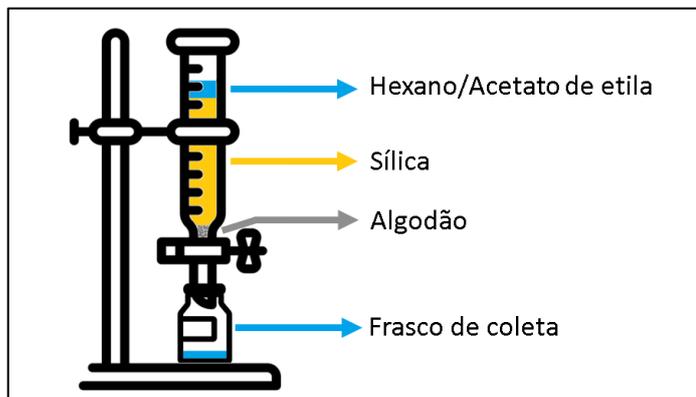
#### 4.7 Fracionamento dos ésteres

No fracionamento dos ésteres, empregou-se a cromatografia líquida em coluna (CLC). Utilizou-se duas colunas de vidro nesse estudo, uma com 34 cm de altura e 1,3 cm de diâmetro e outra com 36 cm e 1,8 cm, respectivamente, empacotadas com 10 g de sílica gel 60 (35 - 60 mesh). Como fase móvel, empregou-se os solventes hexano e acetato de etila em diferentes proporções.

Inicialmente, depositou-se na extremidade inferior da coluna, algodão, para impedir a passagem de sílica. Umedeceu-se a sílica com hexano e transferiu-se para a coluna compactando-a. Após, passou-se 50 mL de hexano para condicionamento, antes da introdução da amostra, certificando-se que no fim a sílica permanecesse submersa. Foi adicionada a amostra da mistura reacional de ésteres na coluna, introduziu-se a fase móvel; e recolheu-se frações, com volumes predeterminados, durante todo o processo. As frações foram acompanhadas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) em placas de sílica, com fase móvel diclorometano/metanol (proporção 9:1); reveladas com iodo ressublimático. Repetiu-se a última fase móvel até que não houvesse mais saída da amostra. A avaliação dos constituintes

de cada fração foi baseada na comparação com a amostra da reação na CCD. Uma representação esquemática da coluna cromatográfica está representada na Figura 13.

Figura 13 – Sistema experimental – Coluna cromatográfica



Fonte: Autor, 2020.

Na Tabela 5 estão representados os dados referentes às colunas realizadas e na Tabela 6 os sistemas de gradiente utilizados e suas respectivas frações.

**Tabela 5.** Dados das colunas cromatográficas utilizadas para isolamento dos ésteres

DADOS	COLUNAS			
	C1	C2	C3	C4
Dimensões da coluna (cm)	36 x 1,8	34 x 1,3	34 x 1,3	34 x 1,3
Massa fase estacionária (g)	10	10	10	10
Amostra (g)	1,015	0,60	0,6	0,8
Alíquota (ml)	2,5	1	1	1
Volume do gradiente (ml)	25	25	35	25

**Tabela 6.** Sistemas de gradiente e respectivas frações coletadas

COLUNA 1		COLUNA 2		COLUNA 3		COLUNA 4	
Gradiente	Frações	Gradiente	Frações	Gradiente	Frações	Gradiente	Frações
100% H	1-9	100% H	1-15	-		100% H	1-22
98% H 2% AE	10-22	98% H 2% AE	16-36	98% H 2% AE	1-29	94% H 6% AE	23-49
94% H 6% AE	23-36	94% H 6% AE	37-57	94% H 6% AE	30-67	80% H 20% AE	50-79
50% H 50% AE	37-70	50% H 50% AE	58-118	50% H 50% AE	68-143	50% H 50% AE	80-135

H = Hexano; AE = Acetano de etila

#### 4.8 Perfis cromatográficos

Na análise do perfil cromatográfico do produto da reação e das frações, retirou-se uma alíquota de 10  $\mu\text{L}$ , ressuspendeu-se em isooctano e injetou-se em Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM), Shimadzu, com coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ) e gás He como fluxo de arraste. As condições instrumentais de análise são mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Condições cromatográficas GC/MS

Dados		Análise do produto da reação			Análise das frações		
Coluna	Velocidade linear	30 cm/s			30 cm/s		
	Fluxo da coluna	1,0 mL/min			1,0 mL/min		
	Modo de injeção	Split com razão de 10			Split com razão de 50		
Programação do forno	Taxa de temperatura ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	0,0	5,0	10,0	0,0	10,0	5,0
	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	90	180	230	120	180	230
	Tempo de espera (min)	3,0	8,0	14,0	2,0	5,0	3,0
Injetor	Temperatura	250 $^{\circ}\text{C}$			250 $^{\circ}\text{C}$		
Fonte de íons	Temperatura	200 $^{\circ}\text{C}$			200 $^{\circ}\text{C}$		

As concentrações dos ésteres foram determinadas utilizando-se o método de normalização da área (Normalization Method), obtidos pela razão da área do éster pela soma das áreas de todos os picos. A identificação dos ésteres metílicos foi conduzida por comparação dos espectros de massas obtidos, com os padrões da biblioteca National Institute of standards and Tecnology (NIST 0.8) do CG-EM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Matéria – prima

De acordo com Henderson, Galleano e Bernal (1995), existem três espécies do gênero *Syagrus* com ocorrência no Maranhão: *Syagrus comosa* (Mart.) Mart., *Syagrus cocoides* Mart. e *Syagrus inajai* (Spruce) Becc. Noblick (2017), além dessas três, ainda relata a espécie *Syagrus vermicularis* Noblick, registrada em Açailândia – MA.

Através da exsicata nº 009206 que se encontra depositada no Herbário do Maranhão – MAR, identificou-se as amostras como sendo da espécie *Syagrus cocoides* (Mart), família Arecaceae, conforme Figura 14.

Figura 14 – Exsicata - *Syagrus cocoides* (Mart). São Luís (MA), Brasil.

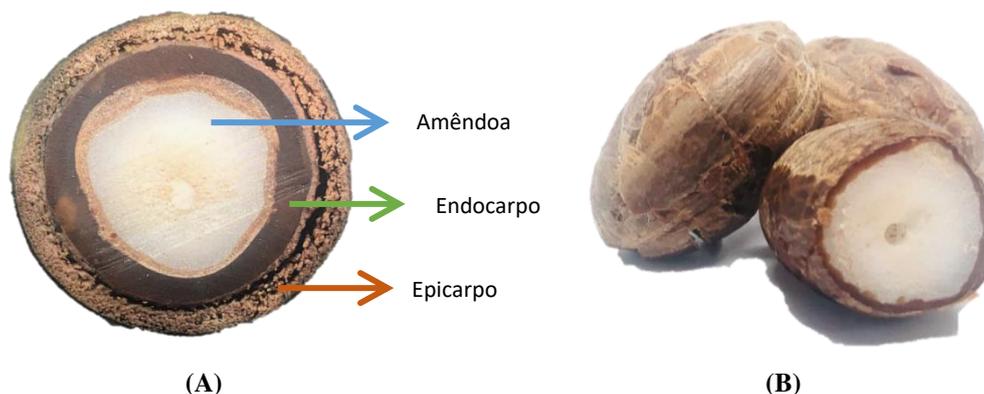


Fonte: Autor, 2020. (Parceria com Thâmara de Paula Reis Sousa - Doutora em biotecnologia - RENORBIO)

A palmeira do coco ariri é solitária, com um estipe ereto, de pequena a média estatura. Entre as demais árvores de sua proximidade, é reconhecida facilmente por ser fina, apresentando circunferência entre 20 e 36 cm (OLIVEIRA, 2018). As palmeiras estudadas nesta pesquisa, apresentaram variação de 3,09-4,24 m de altura e circunferência entre 20-30cm; Pesce (2009) registrou valores entre 2,0-9,0 m e 6-10 cm, respectivamente.

De acordo com Noblick (2017), esta foi a primeira espécie a ser incluída no gênero *Syagrus* e o termo, cocoides, se refere ao fato de que a amêndoa se assemelha a um coco. Os frutos são compostos basicamente por três partes: epicarpo, endocarpo e amêndoa Figura 15A.

Figura 15 - Partes do fruto *Syagrus cocoides* Martius (A). Amêndoas (B).



Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 15B é possível observar que a amêndoa do coco ariri possui uma fina camada de coloração marrom claro em sua cobertura, conhecida como tegumento, cujas características não foram objeto deste estudo.

## 5.2 Extração dos óleos de coco ariri

Os dados e rendimentos das extrações estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8** – Rendimentos de óleo de coco ariri – Extração a frio e a quente.

Método de extração	Massa de amêndoas (g)	Tempo (dias)	Massa de óleo (g)	Rendimento (%)
Extração a frio (EF)	514,92	2	40,65	7,89
		4	12,96	2,52
		8	11,77	2,29
		16	9,96	1,93
		32	8,95	1,74
		64	7,86	1,53
Extração a quente (EQ)	200	1*	27,71	13,86

Fonte: Autor, 2020. \*5 horas de extração

A extração a frio (EF) apresentou maior rendimento, 17,90 %, enquanto a extração a quente (EQ), 13,86 %. Embora essa metodologia apresente maior rendimento, levou-se 64 dias

para tal resultado, o que a coloca em desvantagem a extração a quente no quesito tempo. Dessa forma, comparando-se as duas metodologias, são necessários aproximadamente 8 dias de extração a frio para que se obtenha um rendimento aproximado da extração a quente. Segundo Leite e Souza, 2019, uma das vantagens da extração a quente está relacionada com a temperatura elevada, que facilita o arraste do óleo pelo solvente, possibilitando menor tempo de extração.

Durante os experimentos, observou-se que as amêndoas se degradam com facilidade e são muito suscetíveis a ação de fungos. Com isso, o armazenamento da matéria-prima torna-se um desafio. A extração a frio permitiu a utilização de maior quantidade de massa de amêndoas (514,92 g), enquanto a extração via soxhlet (EQ) apenas 200 g por batelada. Trazendo esse raciocínio para uma perspectiva macroscópica, a extração a frio torna-se vantajosa por se trabalhar com grandes quantidades de matéria-prima e não utilizar energia, fator que aumenta consideravelmente os custos de produção.

O rendimento de óleo encontrado nesta pesquisa pode ser considerado baixo quando comparado a Pesce (2009), que encontrou teor de 32% de óleo na amêndoa. Contudo não foi relatado o método de extração utilizado. Oliveira, 2018, por meio de extrator Soxhlet, registrou um percentual de 15,76 %, também superior ao encontrado nesse estudo. O processo utilizado foi semelhante.

### 5.3 Caracterização físico-química dos óleos

A Tabela 9 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos dos óleos de coco ariri obtidos através dos dois métodos de extração.

**Tabela 9** - Análises físico-químicas dos óleos de coco ariri – Extração a quente e a frio.

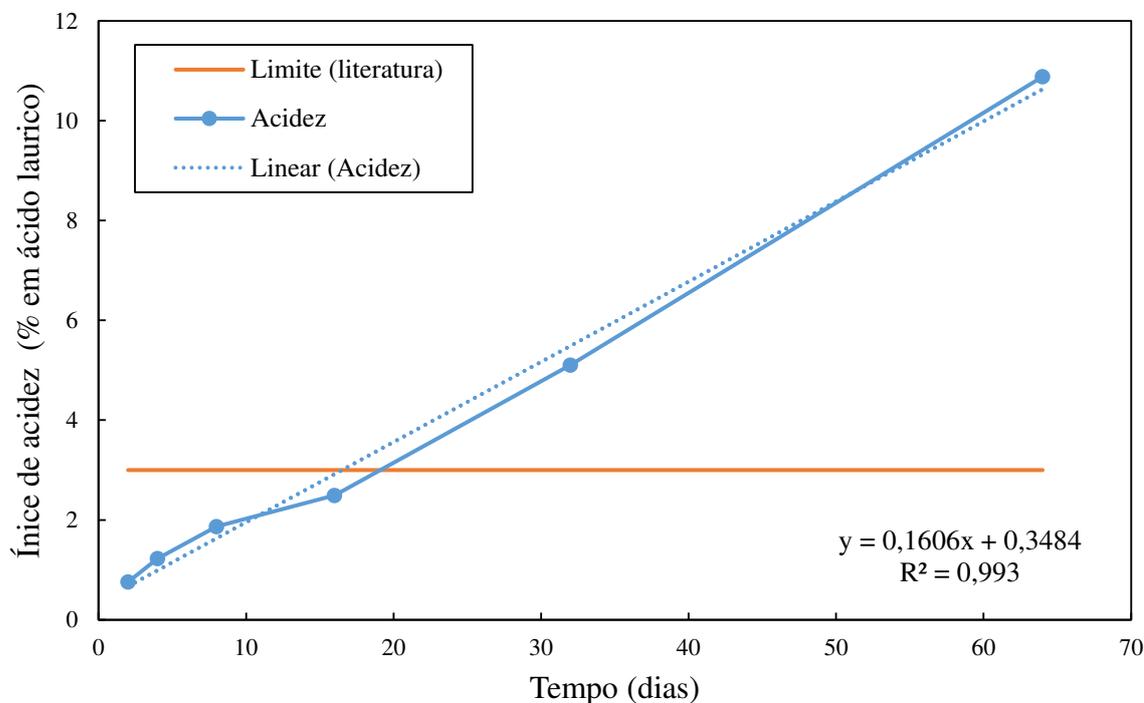
Análises	Extração a frio (Período chuvoso)	Extração a frio (Período seco)	Extração a quente (Período chuvoso)
Acidez (mg KOH/g)	1,98 ± 0,23	2,13 ± 0,34	2,04 ± 0,35
Índice de iodo (mg I <sub>2</sub> /100g)	4,32 ± 0,89	1,65 ± 0,67	4,16 ± 0,62
Índice de peróxido (meq/Kg)	114,50 ± 4,604	2,23 ± 0,24	102,65 ± 0,86
Índice de saponificação (mg KOH/g)	204,56 ± 10,91	216,12 ± 2,66	208,77 ± 9,89
Matéria Insaponificável (% m/m)	-	0,001 ± 0,0006	-
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s a 40 °C)	-	28,04 ± 0,384	-
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	-	0,913 ± 0,00	-

Fonte: Autor, 2020.

Um elevado **índice de acidez** indica que está ocorrendo clivagens nas cadeias de trigliceróis e formando ácidos graxos livres. Neste estudo foram obtidos valores semelhantes para os dois métodos de extração, em período seco e chuvoso; todos dentro dos limites descritos na Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA (BRASIL, 2005); para óleos prensados a frio e não refinados, máximo 4,0 mg KOH/g. Valores parecidos foram encontrados em outros óleos do mesmo gênero *Syagrus*, como catolé (*Syagrus cearenses*), 2,48 mg KOH/g (MEIRELES, 2017); e licuri (*Syagrus coronata*), 1,54 mg KOH/g (MIRANDA, 2011).

A acidez livre é um parâmetro variável intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com o grau de pureza do óleo e com o procedimento de obtenção e conservação (MORETTO, et al, 2002). Para Ribeiro (2010), a acidez tende a aumentar com o tempo de armazenamento, podendo comprometer aroma, cor e sabor dos óleos, culminando no processo de rancidez dos mesmos. Segundo Moretto e Fett (1998), a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz. Dessa forma, como a metodologia de extração a frio foi realizada em bancada com incidência de luz, fez-se um estudo da variação do índice de acidez com o tempo, conforme Figura 16.

Figura 16 – Acidez do óleo de coco ariri em função do tempo – Método de extração a frio



Fonte: Autor, 2020.

A linha horizontal na Figura 16 indica o índice de acidez recomendado pela literatura, no máximo 3% de ácidos graxos livres para que o processo de transesterificação seja satisfatório

(DORADO, 2002; FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). A presença dos ácidos livres interfere na reação de transesterificação, desativando o catalisador, formando sais de ácidos graxos (sabões) e emulsões; o que dificulta a separação da glicerina e conduz a perdas no rendimento da mistura de ésteres (MIBIELLI, 2018; FRÉ, 2009; SAAVEDRA, 2018). Dessa forma, quanto maior a acidez do óleo, menor a eficiência de conversão.

Na Figura 16 é possível observar um crescimento do índice de acidez com o tempo, o que comprova que óleo sofreu alterações. A equação obtida foi Índice de acidez (%) =  $0,1606 \cdot (\text{dias}) + 0,3484$ , com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,993. Portanto, pode-se obter um óleo com aproximadamente 3% de ácidos graxos livres, com 16 dias de extração a frio.

O valor para **índice de iodo** nos óleos foi semelhante para as duas metodologias utilizando frutos coletados em período chuvoso, 4,32 mg  $I_2/100g$  (extração a frio) e 4,16 mg  $I_2/100g$  (extração a quente); resultado superior aos coletados em período seco, com 1,65 mg  $I_2/100g$ . Esses índices obtidos são considerados baixos, o que atestam a baixa insaturação do óleo de coco ariri. Pesce (2009), encontrou um valor 3 vezes superior ao encontrado nesse estudo, 12,5 mg  $I_2/100g$  para a mesma espécie. Contudo, Maia (2006) afirma que o grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo, e por isso, os valores encontrados na literatura, em geral, são apresentados como uma faixa de valor. Além disso, deve-se ressaltar que o índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros (REDA, 2004).

Comparado a outras matérias-primas, índice de iodo do coco ariri apresenta-se semelhante ao óleo de coco (*Cocos nucifera L.*), 12,5 mg  $I_2/100g$  (MARTINS, 2015) e ao coco babaçu (*Orbignya martiniana*), 12,4 mg  $I_2/100g$  (MOUZINHO, 2007); e inferior aos óleos de catolé (*Syagrus cearenses*), 27,36 mg  $I_2/100g$  (MOREIRA, 2000), inajá (*Attalea maripa Mart.*), 16,4 mg  $I_2/100g$ , e inajaí (*Syagrus inajai Becc.*), 16,3 mg  $I_2/100g$  (PESCE, 2009).

Em relação ao **índice de saponificação**, os óleos apresentaram valores 204,56 -216,12 mg KOH/g. Esses resultados atendem a resolução RDC nº 270 da ANVISA (BRASIL, 2005), a qual estabelece o índice de saponificação entre 181 e 265 mg KOH/g para os principais óleos vegetais consumidos. Ressalta-se que o índice de saponificação não serve para identificar o tipo de óleo, uma vez que muitos possuem estes índices semelhantes. Entretanto, é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular (TOFANINI, 2004)

O índice de saponificação de uma amostra é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes (MEIRELES, 2017). Portanto, o resultado encontrado para o óleo de coco ariri demonstra que este apresenta uma elevada proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, que podem ser confirmados através da análise de cromatografia gasosa (Tabela 11). Os valores para índice de saponificação obtidos foram similares ao Inajá (*Attalea maripa Mart.*), 209 mg KOH/g (PESCE, 2009). Os óleos dos frutos de outras palmeiras também apresentaram valores próximos e dentro das especificações da ANVISA (BRASIL, 2005), como coco (*Cocos nucifera L.*), 233 mg KOH/g (MARTINS e SANTOS, 2015), catolé (*Syagrus cearenses*), 253 mg KOH/g (MOREIRA, 2000) e inajaí (*Syagrus inajai Becc.*), 246,9 mg KOH/g (PESCE, 2009).

Em óleos e gorduras, a presença de peróxidos não é desejável, uma vez que indica processos degradativos. O **índice de peróxidos** dos óleos de coco ariri da extração a frio (114,50 meq/Kg ) e a quente (102,65 meq/Kg) de frutos coletados em período chuvoso, apresentaram-se fora dos padrões exigidos pela legislação brasileira, de no máximo 15 meq/Kg para óleos prensados a frio e não refinados (BRASIL, 2005). Esses resultados foram aproximadamente sete vezes maiores que o valor máximo permitido.

Segundo Melo (2010), existem dois tipos de degradação que podem ocorrer nos óleos vegetais: os processos oxidativos (auto-oxidação e fotooxidação) e os hidrolíticos.

Estudos descrevem a auto-oxidação em dois processos: oxidação primária e secundária (GULGUN, WEHLING e CUPPETT, 2003). Para Jain e Sharma (2010) a oxidação primária é o principal processo de oxidação dos óleos e está relacionada com a alta reatividade do oxigênio com ácidos graxos insaturados, especialmente em contato com o ar/água, através da formação de radicais livres. Quanto a oxidação secundária, ocorre a formação de compostos poliméricos devido à influência da temperatura nas cadeias graxas, entre 250-300 °C (FORMO et al, 1979), que não entra no caso estudado.

Para HALLIWEL et al (1995), as más condições de processamento e estocagem do óleo, pode resultar no surgimento da rancificação hidrolítica não-enzimática. Segundo ele, esse processo oxidativo acontece principalmente devido à presença de água no meio, formando peróxidos e hidroperóxidos que podem envolver-se em diferentes reações de degradação, semelhantes às observadas para os processos de auto-oxidação.

Diante o exposto, a água apresenta-se como uma variável de auxílio para os processos de degradação do óleo, tanto oxidativo como hidrolítico. Com isso, é provável que o óleo de ariri tenha elevado índice de peróxido devido às amêndoas apresentarem uma alta umidade e,

portanto, não terem sido submetidas à uma secagem prévia, assim como pode ter sofrido processos degradativos ainda na palmeira em condições de alta umidade da semente (amêndoa). A umidade elevada pode ser justificada pela coleta dos frutos em período de chuvas intensas na região (março).

Considera-se que a oxidação representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies. Portanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado para avaliar as variáveis que favorecem esses processos oxidativos no óleo de coco ariri.

O índice de peróxido da extração a frio utilizando frutos coletados em período seco, 2,23 meq/Kg, apresentou-se muito abaixo do limite máximo estabelecido pela resolução, no máximo 15 meq/Kg (BRASIL, 2005), diferentemente dos outros já estudados, que resultaram em valores superiores a 100 meq/Kg. Esses resultados discrepantes, em conjunto com os obtidos para índice de iodo, confirmam alterações em decorrência dos aspectos ligados a época de coleta.

Em relação a **matéria insaponificável**, obteve-se 0,001% para o óleo de coco ariri, valor muito inferior a faixa comum de óleos e gorduras, segundo Shahidi (2005), entre 0,3 e 2,0%. Óleos e gorduras contêm em sua composição a presença de substâncias insaponificáveis, que representam soma dos componentes dissolvidos e minoritários. São obtidas por meio de saponificação com um álcali, extração com solvente orgânico e posterior lavagem com água para remoção dos sais de ácidos graxos (sabões). Nesse procedimento, como são solúveis em solventes apolares, não se volatilizam e ficam sob forma de resíduo não reagido, mesmo após a saponificação (MATISSEK, SCHNEPEL e STEINER, 1998; FONTANEL, 2013).

Valores similares à matéria insaponificável do coco ariri não foram encontrados em outros estudos do gênero *Syagrus* e frutos de outras palmeiras. O oricuri (*Syagrus coronata*) apresentou, 0,24 % (SANTOS, 2015), o babaçu 0,01 – 0,7 %, licuri 0,1 – 0,44 %, e macaúba 0,5 – 1,2 % (PINTO, 1963, apud EMBRAPA, 2007).

A **densidade** para os triglicerídeos é diretamente proporcional ao seu peso molecular e inversamente proporcional ao seu grau de insaturação, ou seja, o grau de insaturação aumentará à medida que seu peso molecular for menor (ALBUQUERQUE, 2013). O coco ariri apresentou densidade 0,913 g/cm<sup>3</sup>. Em comparação com outros frutos, este resultado indica que o coco ariri possui maior grau de insaturação que o coco babaçu, 0,917 g/cm<sup>3</sup>; macaúba, 0,916 g/cm<sup>3</sup> e licuri, 0,929 g/cm<sup>3</sup> (PINTO, 1963, apud EMBRAPA, 2007), por exemplo. Além de contribuir na caracterização e identificação dos óleos vegetais, a densidade também é utilizada

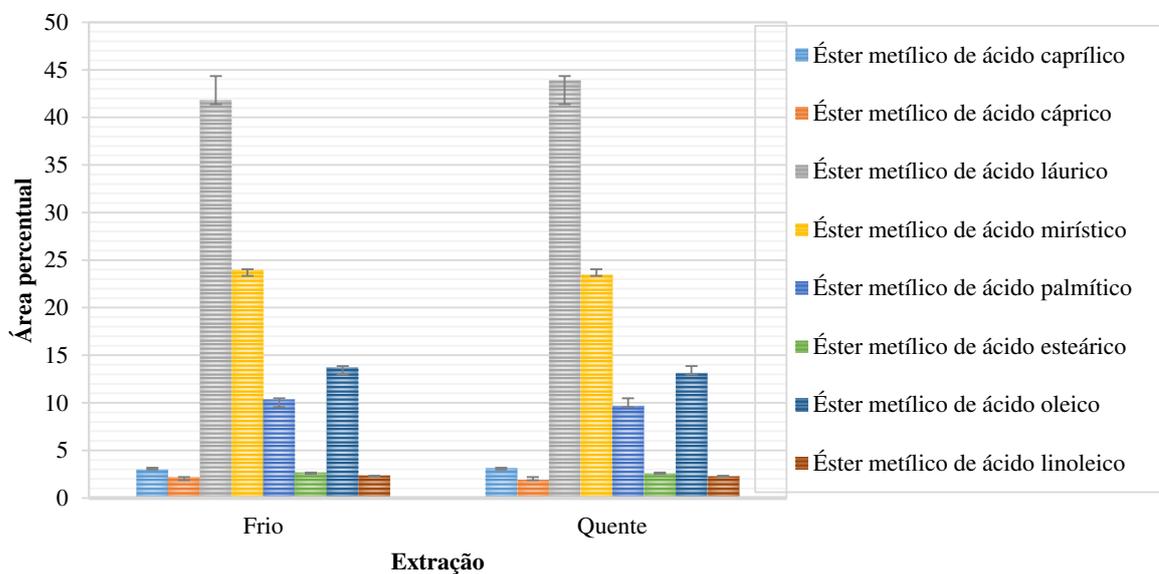
como um parâmetro de verificação de adulterações em óleos, por adição de água ou outras substâncias.

Quanto à **viscosidade cinemática**, o coco ariri expressou 27,97 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C, o que assemelha-se aos encontrados para o catolé, 26, 06 mm<sup>2</sup>/s (MEIRELES, 2017), e ao babaçu, 30,27 mm<sup>2</sup>/s (MOUZINHO, 2007). Os óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são, ligeiramente, menos viscosos que os com alto peso molecular. A viscosidade é parâmetro fundamental para caracterização da textura do óleo, até a transformação e obtenção de ésteres a partir de triacilglicerídeos (CONCEIÇÃO et al., 2005).

O coco ariri trata-se de uma matéria-prima ainda pouco estudada, portanto, não foram encontrados padrões referenciados para os parâmetros de densidade, viscosidade, índice de peróxido e matéria insaponificável.

Quanto a composição química, os óleos extraídos pelos dois métodos também se apresentaram semelhantes. Como é possível observar na Figura 17, as diferenças entre os ésteres obtidos são mínimas, sendo a maior no éster metílico do ácido láurico, com 1,48 % a mais na extração a quente.

Figura 17 – Concentrações dos ésteres metílicos de óleo de coco ariri - Extração a frio e a quente



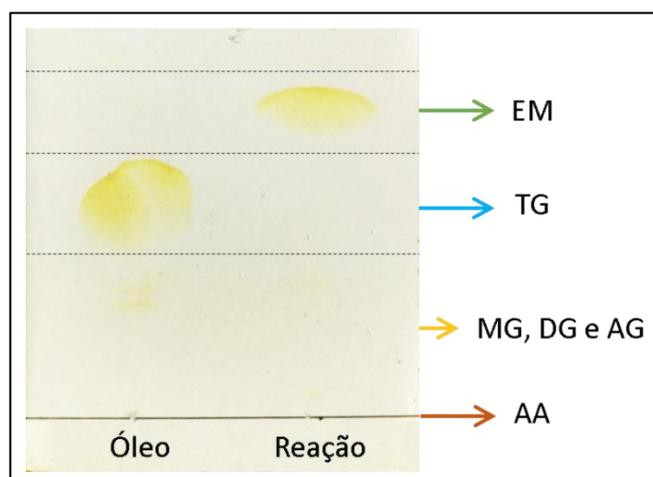
Fonte: Autor, 2020.

#### 5.4 Obtenção dos ésteres metílicos

O óleo utilizado para a transesterificação alcalina foi obtido por extração a frio, com duração de dois dias, de frutos coletados em período seco (março).

Na Figura 18 tem-se a cromatoplaça com o óleo de ariri e o produto da reação de transesterificação, onde é possível observar que houve uma conversão eficiente. A amostra da reação não possui manchas detectáveis referentes a triglicerídeos residuais e nem sinais de compostos intermediários (ácidos graxos, diglicerídeos e monoglicerídeos), indicando alta conversão da reação.

**Figura 18** – Cromatografia em camada delgada (CCD) do óleo de coco ariri e do produto da transesterificação.

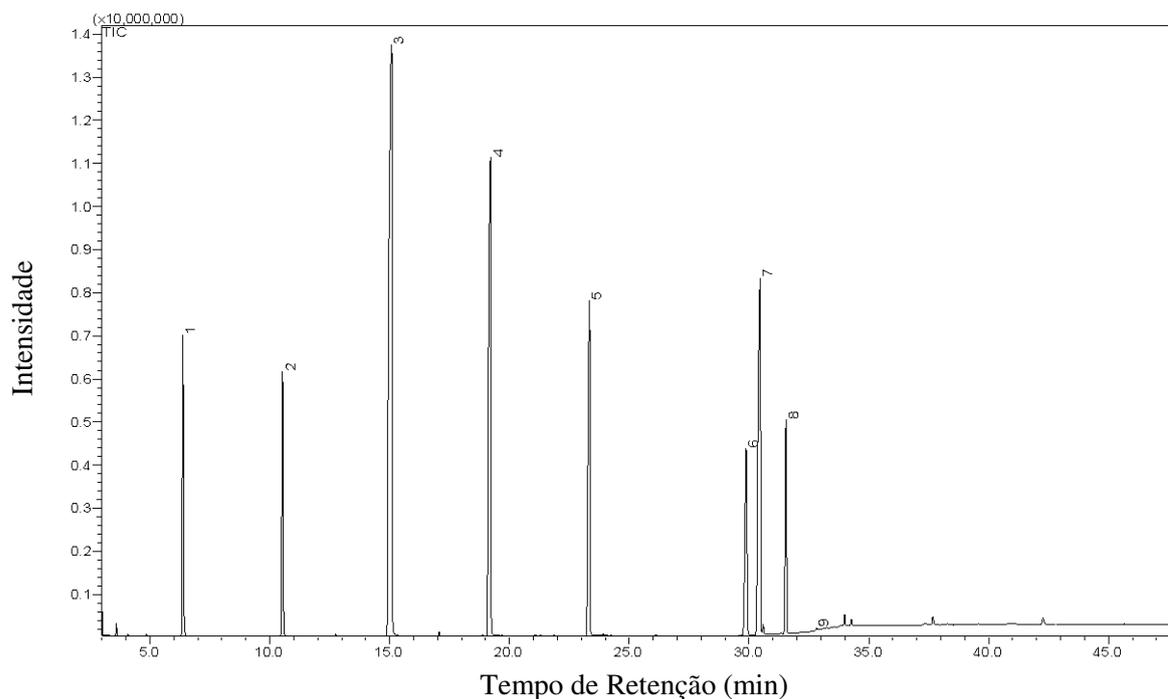


EM = ésteres metílicos, TG = triglicerídeos, MG = monoglicerídeos, DG = diglicerídeos, AG = ácidos graxos, AA = aplicação das amostras. Fonte: Autor, 2020.

Para a análise do perfil cromatográfico, via CG-EM, considerou-se os rendimentos dos teores dos ésteres obtidos, com base nas áreas dos picos. As concentrações dos ésteres foram determinadas utilizando-se o método de normalização da área (Normalization Method), obtidos pela razão da área do éster pela soma das áreas de todos os picos. A pesquisa dos constituintes das amostras foi realizada na biblioteca National Institute of standards and Technology (NIST 0.8) do CG-EM.

A Figura 19 corresponde ao perfil cromatográfico do produto da transesterificação metílica do óleo de coco ariri. Foram identificados oito ésteres metílicos, sendo eles: o éster metílico de ácido caprílico, de ácido cáprico, de ácido láurico, de ácido mirístico, de ácido palmítico, de ácido esteárico, de ácido oleico e de ácido linoleico. A reação de transesterificação do óleo resultou em uma mistura de ésteres com uma alta porcentagem de ésteres derivados de ácidos graxos saturados (Tabela 10).

**Figura 19** – Cromatograma dos ésteres metílicos de óleo de coco ariri (frutos coletados em período seco) obtidos por transesterificação metílica.



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 10 - Ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de coco ariri, bacuri, butiá e jerivá.

Picos	Ácido graxo de origem	Nº de carbonos	Ésteres metílicos (%)			
			Ariri	Bacuri <sup>1</sup>	Butiá <sup>1</sup>	Jerivá <sup>1</sup>
1	Ácido caprílico	C8:0	5,7	3,0	14,3	4,8
2	Ácido cáprico	C10:0	5,5	3,5	15,7	4,6
3	Ácido láurico	C12:0	33,0	29,0	42,1	30,7
4	Ácido mirístico	C14:0	17,9	11,8	6,9	10,2
5	Ácido palmítico	C16:0	10,9	10,9	3,9	9,5
6	Ácido esteárico	C18:0	6,7	3,6	2,7	4,8
7	Ácido oleico	C18:1	15,2	32,3	10,8	29,8
8	Ácido linoleico	C18:2	5,0	5,3	2,7	5,0
<b>Total Saturados</b>			<b>79,8</b>	<b>61,8</b>	<b>85,6</b>	<b>64,6</b>
<b>Total Insaturados</b>			<b>20,2</b>	<b>37,6</b>	<b>13,5</b>	<b>34,8</b>

Fonte: Autor, 2020; 1 - (Pierezan et al, 2015); RT = Tempo de retenção

Deve-se ressaltar que o perfil de ácidos graxos de oleaginosas podem diferenciar de acordo com o estado de maturação, estação e local de plantio (KUMAR et al, 2011), portanto também na composição de ésteres

O óleo do coco ariri apresentou valores de 79,8% de ésteres de ácidos graxos saturados e 20,2% de insaturados, o que confirma o perfil característico dos óleos das espécies da família Arecaceae; prevalecendo os ácidos graxos saturados.

Na Tabela 10 estão representados os ésteres metílicos do óleo de coco ariri em comparação com outras espécies da família Arecaceae: Bacuri (*Scheelea phalerata*), Butiá (*Butia capitata*) e Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*); de acordo com Pierezan, et al (2015). A reação de transesterificação dos óleos de espécies da família Arecaceae (*S. phalerata*, *B. capitata*, *S. romanzoffiana*) resultaram em uma mistura de ésteres com uma alta porcentagem de ésteres derivados de ácidos graxos saturados; bacuri com 61,8%, butiá 85,6% e jerivá 64,6%.

Para os óleos de amêndoas da família Arecaceae, os perfis cromatográficos apresentaram a mesma composição de ésteres, sendo que, o componente majoritário foi o éster metílico derivado do ácido láurico, para o ariri, butiá e jerivá; e éster metílico derivado do ácido oleico para o bacuri. Embora o bacuri tenha apresentado o éster de ácido oleico com maior proporção, a composição de éster de ácido láurico também se apresenta elevada. Este resultado pode ter sido em decorrência do estado de maturação, estação e local de plantio (KUMAR et al, 2011). Dentre os insaturados, todos apresentaram o oleico como majoritário.

Os óleos que apresentaram os ésteres metílicos de ácido láurico como predominante e, portanto, apresentam concentração elevada de ácido láurico, podem ser reconhecidos como óleos láuricos. De acordo com esses resultados (Tabela 10) podemos caracterizar os óleos de ariri, butiá e jerivá, dessa forma. Estudos no óleo de coco artesanal (*Cocos nucifera L.*), com 47,13 % (MARTINS e SANTOS, 2015), do babaçu, 36,28 %, (*Orbygnia phalerata*) e da macaúba (*Acrocomia aculeata*) (MOURA, 2019) também confirmam o alto teor de ácidos graxos saturados, em razão, principalmente, do alto conteúdo de ácido láurico.

Os espectros de massas, em análise conjunta com os padrões da biblioteca NIST 0.8 do CG-EM, mostraram similaridade superior a 90%. Os espectros dos ésteres saturados apresentaram o mesmo padrão de fragmentação, com razão m/z 74; o monoinsaturado (éster metílico de ácido oleico) com razão m/z 55; e o diinsaturado (éster metílico de ácido linoleico) com razão m/z 67; que são registrados como picos base.

## 5.5 Fracionamento dos ésteres

Para fracionamento dos ésteres, foram realizadas quatro colunas variando-se as proporções dos eluentes (gradiente de polaridade), e condições como: dimensões da coluna, massa da amostra, alíquota e volume do gradiente.

Foram obtidas entre 70-145 frações por coluna, avaliadas em CCD, reunidas por similaridade e analisadas em CG-EM.

As cromatoplas obtidas do acompanhamento das frações por CCD estão apresentadas no Anexo B.

### 5.5.1 Coluna 1

Na separação dos ésteres na coluna 1, utilizou-se uma coluna de vidro de 36x1,8 cm e aplicou-se 1,015 g de amostra. Foram recolhidas 70 frações, cada uma com aproximadamente 2,5 mL.

Na Tabela 11 tem-se o sistema de gradiente utilizado e suas respectivas frações.

Tabela 11 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 1

Gradiente de polaridade	Frações
100% H	1 a 9
98% H + 2% A.E.	10 a 22
94% H + 6% A.E.	23 a 36
50% H + 50% A.E.	37 a 50
50% H + 50% A.E.	51 a 59
50% H + 50% A.E.	60 a 70

Fonte: Autor, 2020.

As frações foram reunidas por similaridade, e após, analisadas em CG-EM. Os cromatogramas são apresentados na Figura 20 e suas respectivas proporções na Tabela 12.

Figura 20 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 1.

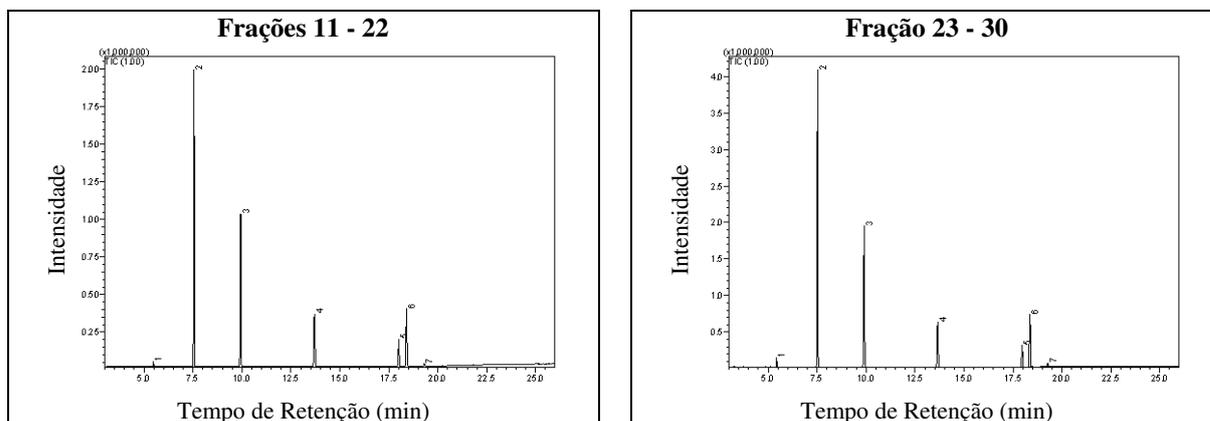
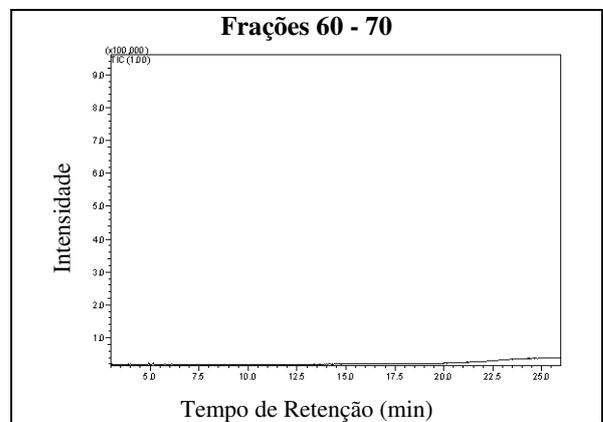
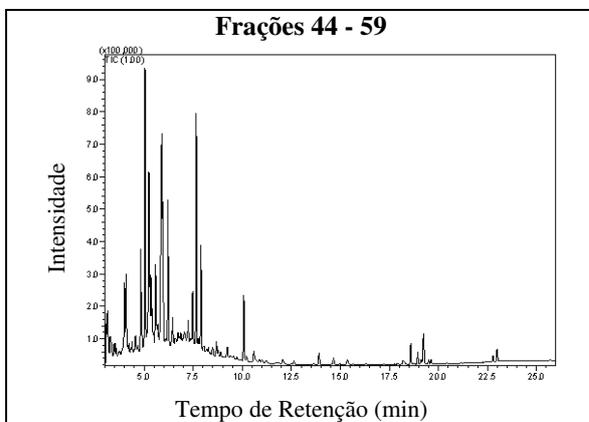
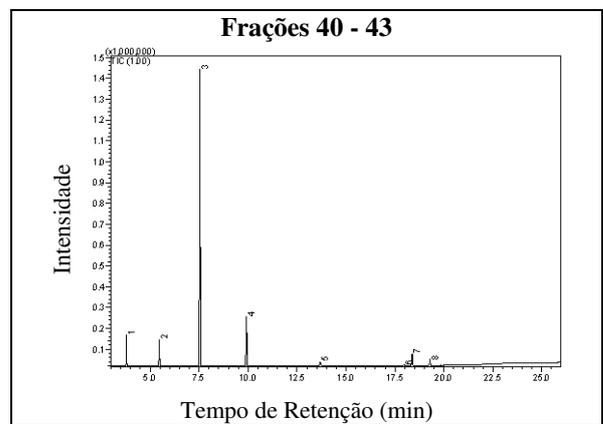
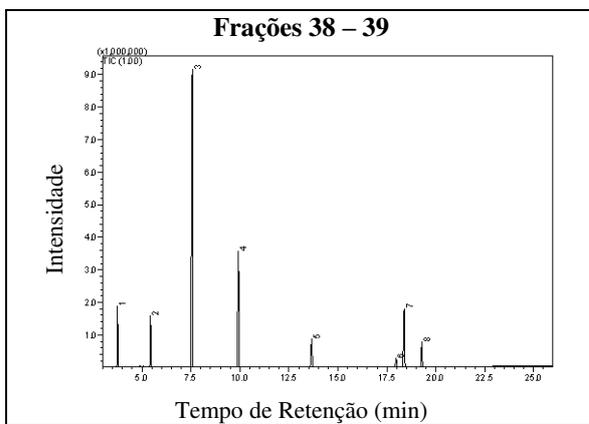
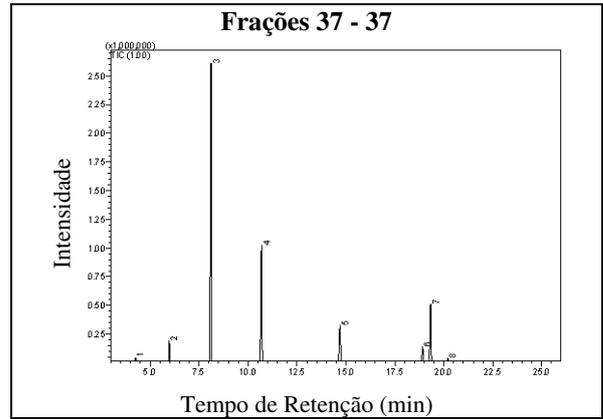
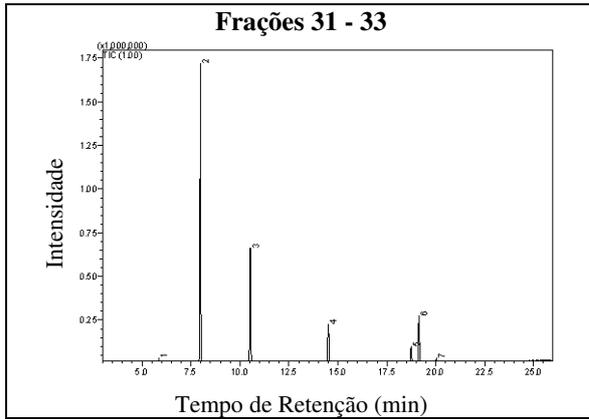


Figura 20 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 12 - Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 1.

Ésteres metílicos (%)		Frações					
NC:I	Ácido graxo	11 - 22	23 - 30	31 - 33	34 - 37	38 - 39	40 - 43
C8:0	Ácido caprílico	-	-	-	0,37	5,69	5,96
C10:0	Ácido cáprico	0,63	1,24	0,36	2,29	5,18	5,48
C12:0	Ácido láurico	41,53	44,55	50,34	53,17	50,77	67,67
C14:0	Ácido mirístico	27,18	26,02	25,56	22,14	17,46	13,53
C16:0	Ácido palmítico	12,24	11,21	9,33	7,60	5,10	1,60
C18:0	Ácido esteárico	5,66	4,68	3,15	2,56	1,33	0,21
C18:1	Ácido oleico	12,24	11,48	10,82	11,40	10,34	3,76
C18:2	Ácido linoleico	0,52	0,82	0,44	0,47	4,13	1,79

Fonte: Autor, 2020.

Com base nos dados obtidos na coluna 1 é possível concluir que:

- Na fração 11-33 houve ausência do éster metílico de ácido caprílico e pequenas concentrações dos ésteres metílicos de ácido cáprico (0,36-1,24%) e linoleico (0,44-0,82);
- Na fração 34-37 houve um aumento considerável do éster metílico de ácido cáprico; linoleico manteve-se baixo e ocorreu o aparecimento do éster metílico de ácido caprílico;
- Na fração 38-39 nota-se a presença de todos os ésteres da mistura reacional em proporções elevadas;
- Na fração 40-43 houve um enriquecimento considerável do éster metílico do ácido láurico, com 67,67%. Dessa forma, aliado com a baixa quantidade dos demais ésteres, é possível que a alíquota retirada nas frações tenha influenciado. Portanto, optou-se por reduzir na coluna 2, a alíquota de 2,5 ml para 1 ml; e além disso, reduzir também as dimensões da coluna, mantendo-se a proporção de sílica, aumentando assim o número de pratos teóricos.
- A fração 44-59 apresentou contaminantes de origem desconhecida, impedindo avaliação;
- Na fração 60-70 não houve presença de ésteres.

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar que a cromatografia líquida em coluna aberta, usando sílica 60 como fase estacionária, mostrou-se promissora no isolamento dos ésteres.

### 5.5.2 Coluna 2

Na coluna 2, reduziu-se as dimensões da coluna de vidro para 34x1,3 cm e a amostra de ésteres para 0,6 g. Manteve-se o mesmo gradiente de polaridade utilizado na coluna 1 e a massa da fase estacionária. Foram recolhidas 118 frações, cada uma com aproximadamente 1 mL.

Na Tabela 13 tem-se o sistema de gradiente utilizado e suas respectivas frações.

Tabela 13 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 2

<b>Gradiente de polaridade</b>	<b>Frações</b>
100% H + 0% A.E.	1 a 15
98% H + 2% A.E.	16 a 36
94% H + 6% A.E.	37 a 57
50% H + 50% A.E.	58 a 75
50% H + 50% A.E.	76 a 98
50% H + 50% A.E.	99 a 118

Fonte: Autor, 2020.

As frações obtidas foram analisadas por CCD, reunidas por similaridade, quantificadas e após, injetadas em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM). Os cromatogramas dos produtos obtidos do fracionamento em colunas estão representados na Figura 21 e suas respectivas proporções na Tabela 14.

Figura 21 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 2

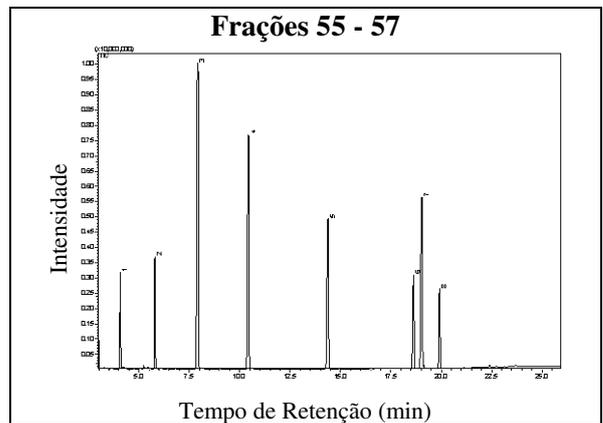
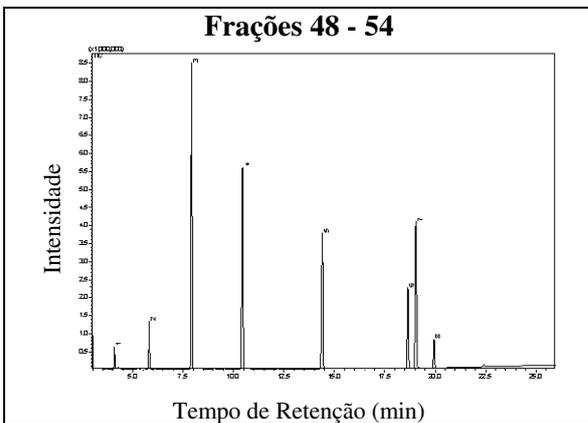
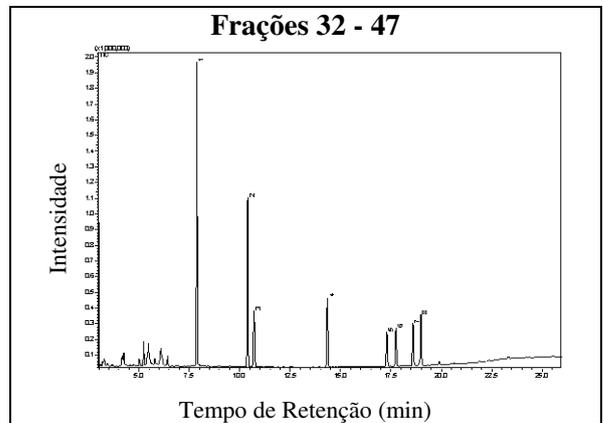
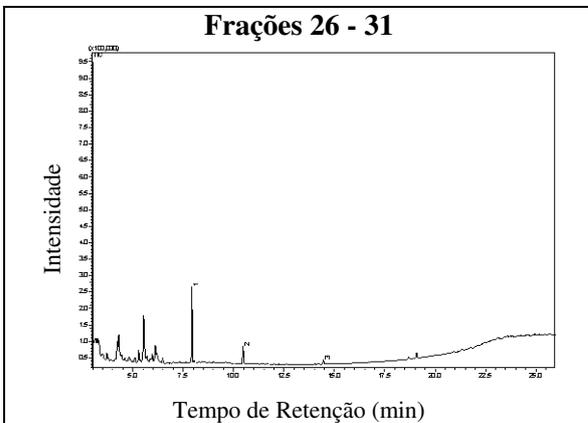
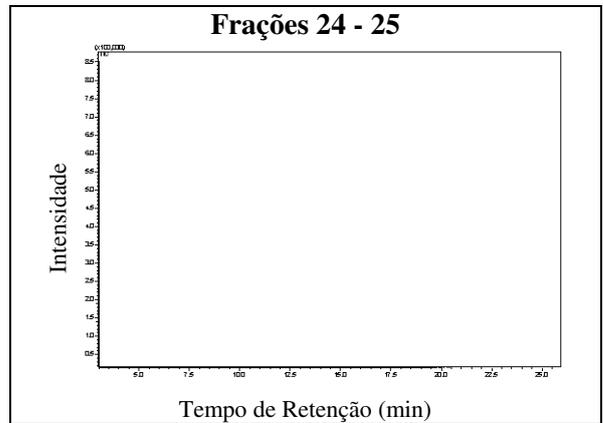
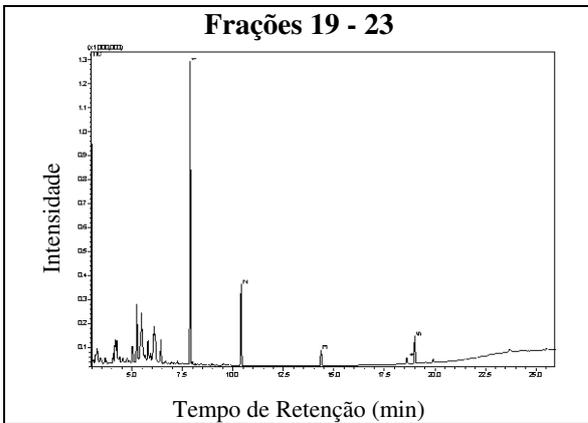
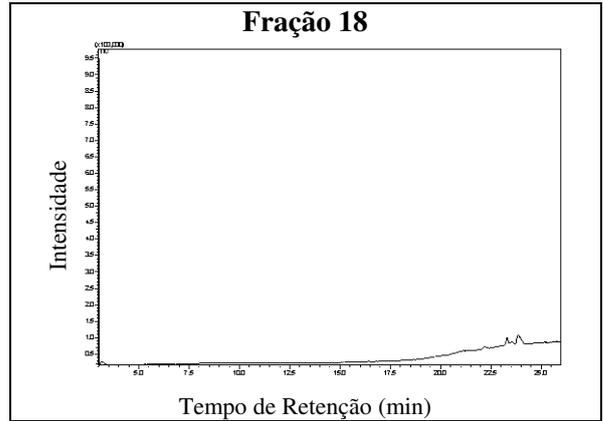
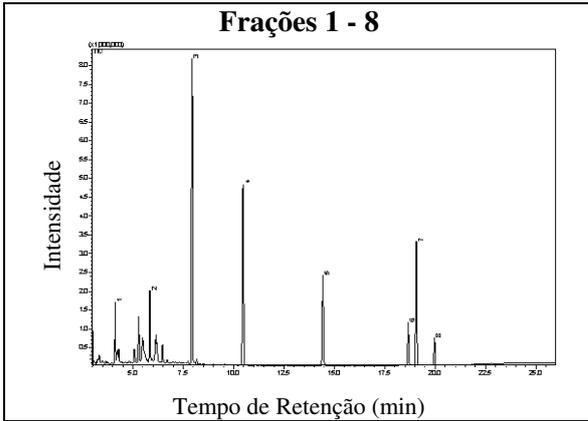
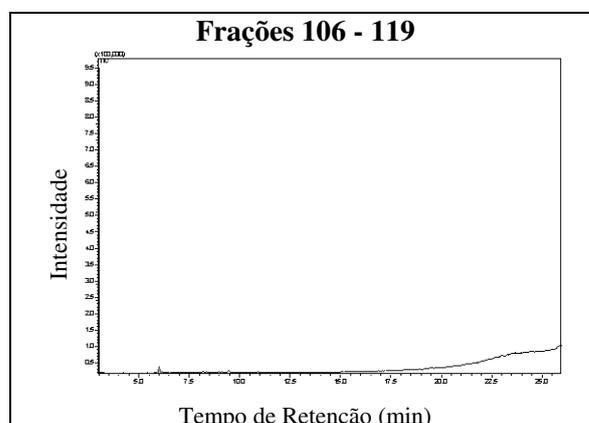
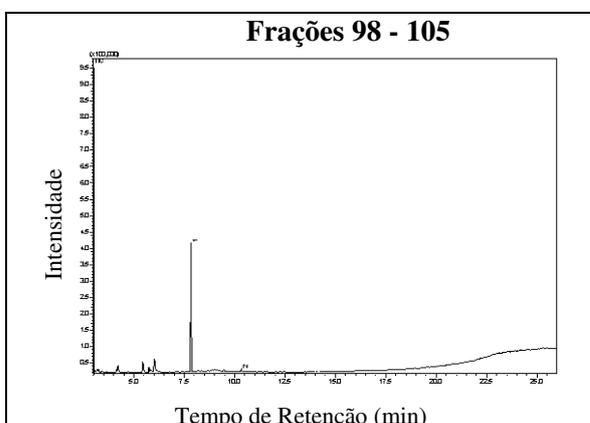
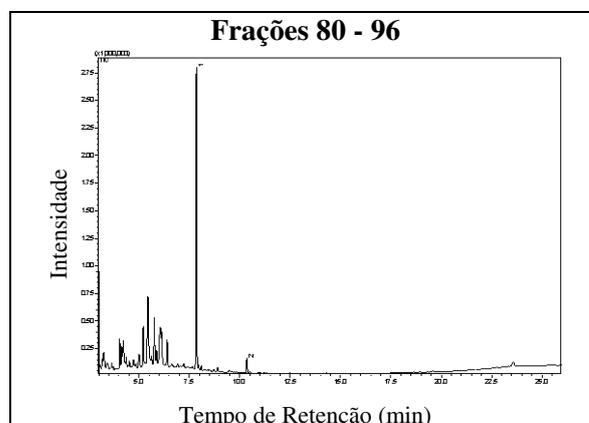
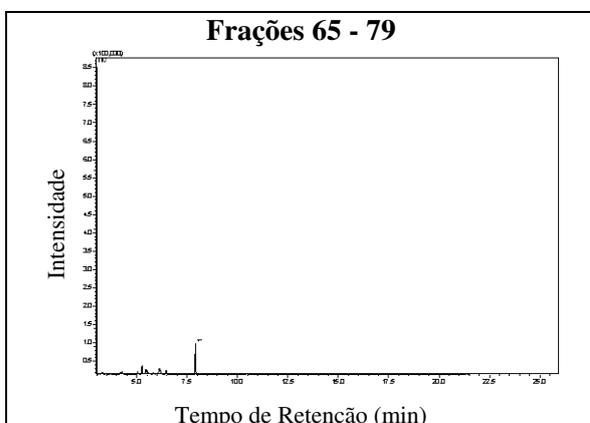
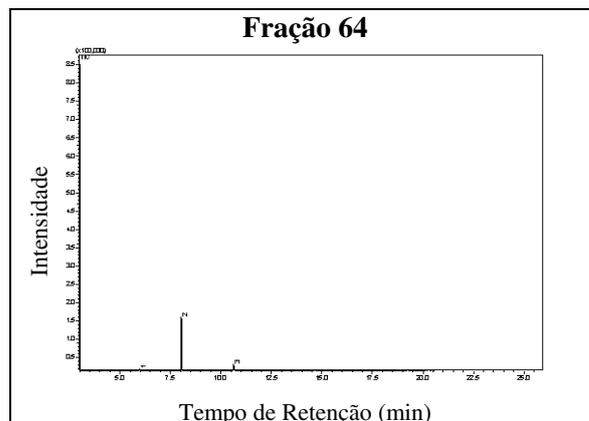
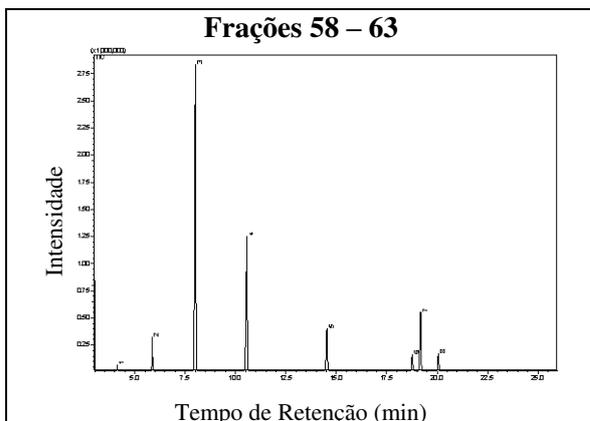


Figura 21 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 14 - Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 2.

Ésteres metílicos (%)		Frações									
NC:I	Ácido graxo	1 - 8	19-23	26-31	48-54	55-57	58-63	65-79	80-96	98-105	64
C8:0	Ácido caprílico	3,96	-	-	1,19	3,94	0,40	-	-	-	-
C10:0	Ácido cáprico	5,52	-	-	2,84	5,36	3,15	-	-	-	2,42
C12:0	Ácido láurico	33,02	62,70	68,95	28,13	27,87	53,12	100	94,66	96,95	85,21
C14:0	Ácido mirístico	23,41	21,35	17,97	23,22	20,95	21,72	-	5,34	3,05	12,37
C16:0	Ácido palmítico	11,53	5,08	6,63	15,84	13,57	7,06	-	-	-	-
C18:0	Ácido esteárico	4,64	1,86	6,45	8,37	6,91	2,16	-	-	-	-
C18:1	Ácido oleico	15,25	8,29	-	17,68	16,07	10,16	-	-	-	-
C18:2	Ácido linoleico	2,67	0,72	-	2,73	5,33	2,23	-	-	-	-

Fonte: Autor, 2020.

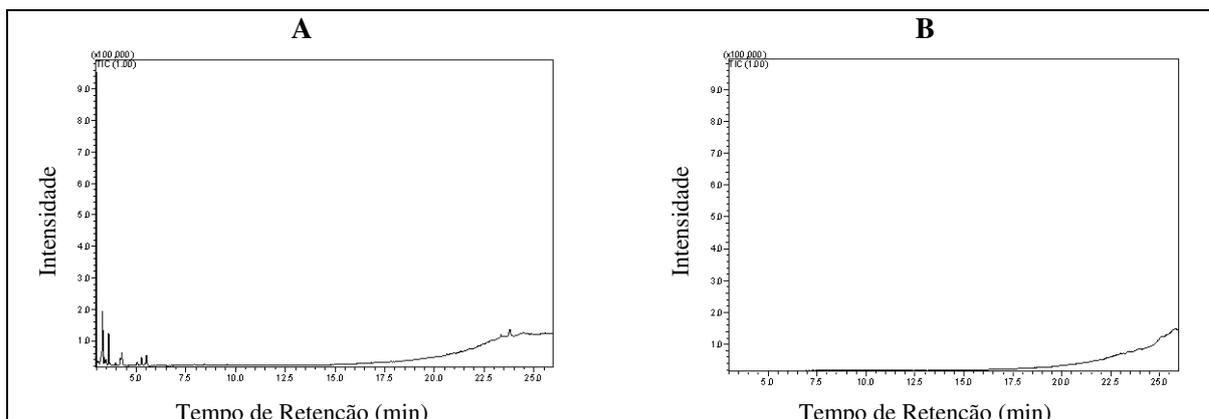
Com base nos resultados das frações da coluna 2 é possível concluir que:

- Nas frações 1-8, 48-54, 55-57 e 58-63, nota-se a presença de todos os ésteres da mistura reacional em proporções elevadas. Entretanto, na 58-63 ocorreu um enriquecimento da fração do éster metílico de ácido láurico, em aproximadamente 50%, e um pequena para o ácido mirítico;
- Na fração 64 obteve-se uma mistura de três ésteres: éster metílico de ácido cáprico, láurico e mirístico; com 85,21% do éster metílico de ácido láurico;
- Na fração 65-79 observou-se apenas o éster metílico de ácido láurico e alguns interferentes;
- A fração 80-96 é constituída principalmente de éster metílico de ácido láurico, com 94,66%, e mirístico, com 5,34%;
- Na fração 80-96 e 98-105, observa-se apenas a mistura dos ésteres metílicos láurico e mirístico, com 96,95% e 3,05%, respectivamente;
- Nas frações 18 e 24-25 os ésteres estão ausentes.

Na Figura 23 podemos observar a presença de contaminantes em praticamente todos os cromatogramas. Deve-se ressaltar, que durante o experimento da coluna 2 ocorreu o esgotamento do hexano PA e, portanto, optou-se por seguir utilizando-se hexano recuperado das extrações de óleo do coco ariri. Isso justifica o aparecimento desses contaminantes.

Na Figura XA temos o cromatograma do hexano utilizado, onde é possível observar a presença de impurezas e na Figura XB o hexano puro.

Figura 22 – Cromatograma do hexano recuperado



Embora tenha contaminantes nas frações, é notório que houve uma boa separação dos ésteres, resultando na obtenção de misturas de ésteres metílicos: de ácido láurico e mirístico (frações 80-96 e 98-105); éster metílico de ácido cáprico, láurico e mirístico (fração 64); e isolamento éster metílico de ácido láurico (fração 65-79).

### 5.5.3 Coluna 3

Na Coluna 3, utilizou-se a coluna de vidro de 36x1,8 cm e aplicou-se 0,6 g de amostra (mesma utilizado na coluna 2). Foram recolhidas 143 frações, cada uma com aproximadamente 1 mL. Como houve uma junção dos ésteres na coluna anterior, optou-se por utilizar 10 g de sílica e aumentar o volume dos eluentes, de 25 ml para 35 ml.

Nas frações eluidas somente com hexano, notou-se que não há força suficiente do solvente para arrastar os ésteres, e como as eluições seguintes são bem próximas (98% e 94% de hexano), optou-se por utilizar o hexano apenas como agente condicionante da coluna. Manteve-se o restante do gradiente de polaridade utilizados nas colunas 1 e 2.

Na Tabela 15 tem-se as eluições realizadas e suas respectivas frações.

Deve-se ressaltar que após a contaminação das frações na coluna 2, optou-se por destilar previamente todo o hexano utilizado nas colunas posteriores.

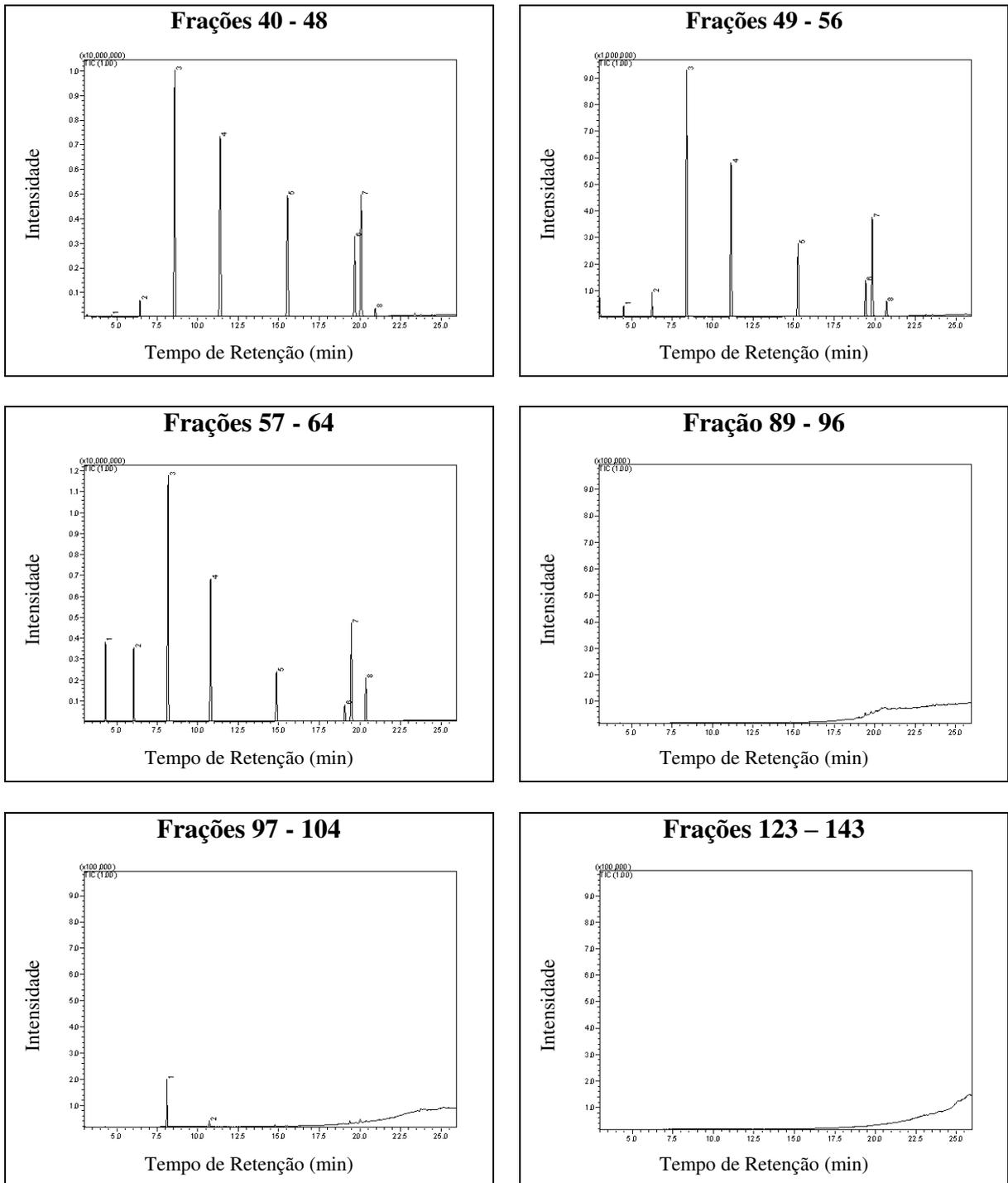
Tabela 15 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 3

<b>Gradiente de polaridade</b>	<b>Frações</b>
98% H + 2% A.E.	1 a 29
94% H + 6% A.E.	30 a 67
50% H + 50% A.E.	68 a 143

Fonte: Autor, 2020.

As frações obtidas foram analisadas por CCD, reunidas por similaridade, quantificadas e após, injetadas em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM). Os cromatogramas dos produtos obtidos do fracionamento em colunas estão representados na Figura 23 e suas respectivas proporções na Tabela 16.

Figura 23 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 3



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 16 - Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 3.

Ésteres metílicos (%)		Frações			
NC:I	Ácido graxo	40 - 48	49 - 56	57 - 64	97 - 104
C8:0	Ácido caprílico	0,15	1,01	7,00	-
C10:0	Ácido cáprico	1,28	2,35	6,81	-
C12:0	Ácido láurico	29,04	35,20	35,51	86,77
C14:0	Ácido mirístico	26,22	25,66	20,83	13,23
C16:0	Ácido palmítico	17,04	12,13	7,22	-
C18:0	Ácido esteárico	9,74	5,32	2,15	-
C18:1	Ácido oleico	15,66	16,20	14,66	-
C18:2	Ácido linoleico	0,87	2,13	5,82	-

Fonte: Autor, 2020.

Com base nos cromatogramas e fracionamentos obtidos na coluna 4 é possível concluir que:

- Não houve presença de ésteres nas frações 1-39, 89-96 e 123-143;
- As frações 40-48, 49-56 e 57-64, possuem todos os ésteres da mistura reacional;
- Na fração 97 – 104 obteve-se uma mistura de dois ésteres: láurico (86,77%) e mirístico (13,23%).

A partir dos resultados apresentados pode-se observar que não houve uma boa separação dos ésteres nessa coluna. Esse resultado está relacionado com a retirada do eluente 100% hexano.

#### 5.5.4 Coluna 4

Utilizou-se a coluna de vidro de 36x1,8 cm e aplicou-se 0,8 g de amostra. Quanto aos eluentes, retornou-se com o 100% H + 0% A.E, retirou-se o 98% H + 2% A.E e acrescentou-se o 80% H + 20% A.E. Como os eluente 98% H + 2% A.E e 94% H + 6% A.E são bem próximos, decidiu-se por fazer um aumento de polaridade mais brusco. Reduziu-se o volume dos eluentes de 35 ml para 25 ml. Recolheu-se 135 frações, cada uma com aproximadamente 1 mL. Na Tabela 17 tem-se as eluições realizadas e suas respectivas frações.

Tabela 17 – Sistema de gradiente e respectivas frações coletadas – Coluna 4

<b>Gradiente de polaridade</b>	<b>Frações</b>
100% H + 0% A.E.	1 a 22
94% H + 6% A.E.	23 a 49
80% H + 20% A.E.	50 a 79
50% H + 50% A.E.	80 a 105
50% H + 50% A.E.	106 a 135

Fonte: Autor, 2020.

As frações foram reunidas por similaridade, e após, analisadas em CG-EM. Os cromatogramas dos produtos obtidos do fracionamento em colunas estão representados na Figura 24 e suas respectivas proporções na Tabela 18.

Figura 24 – Cromatogramas das frações obtidas na Coluna 4.

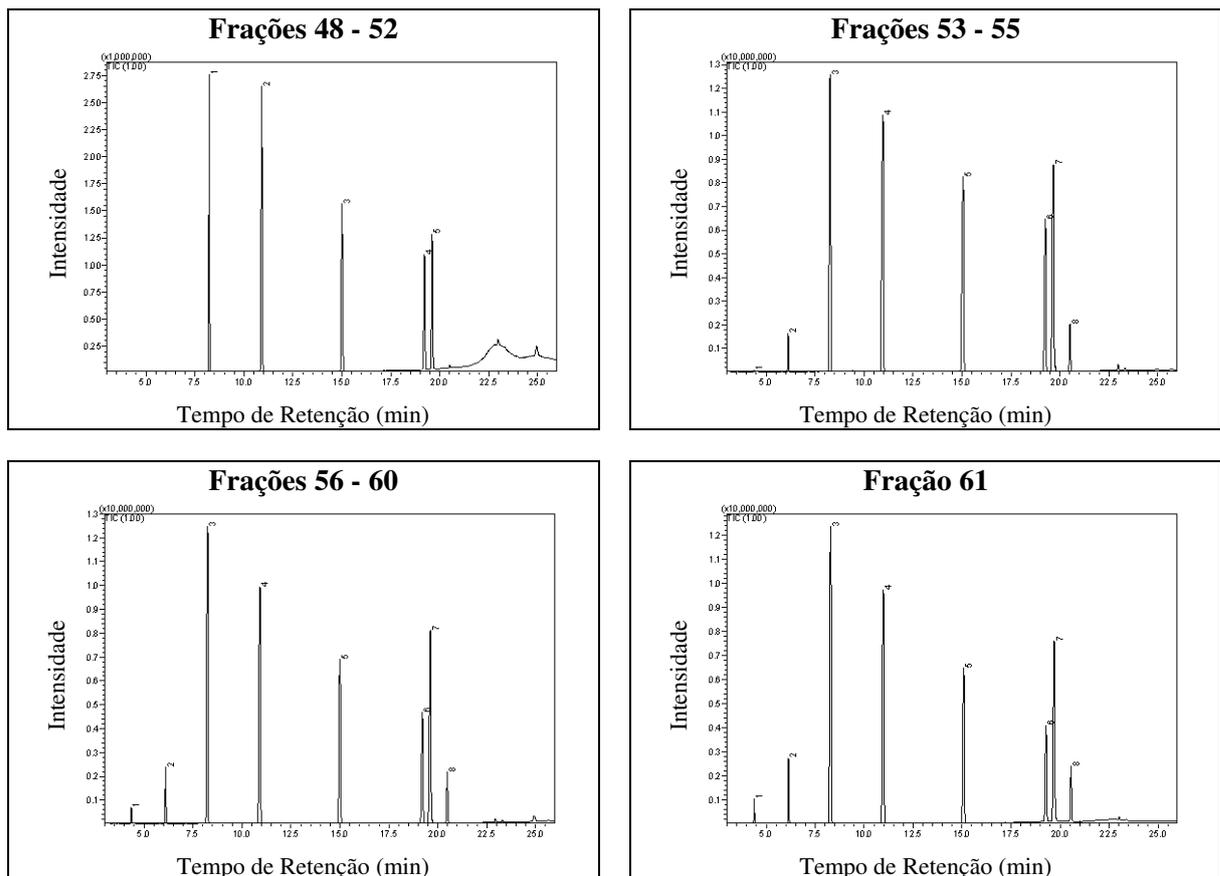
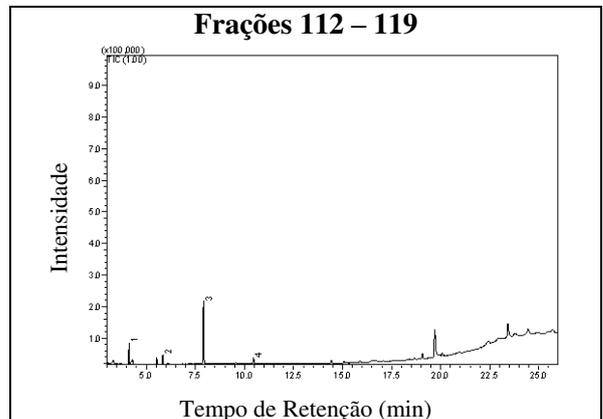
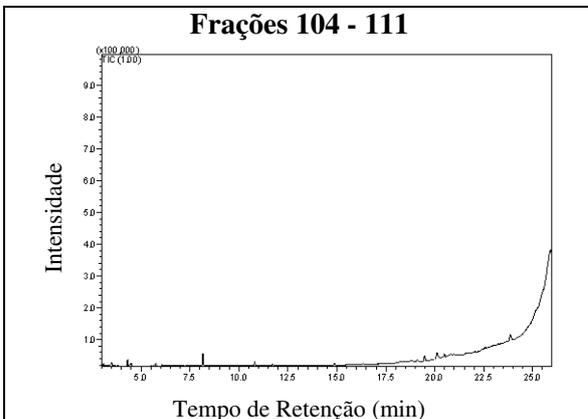
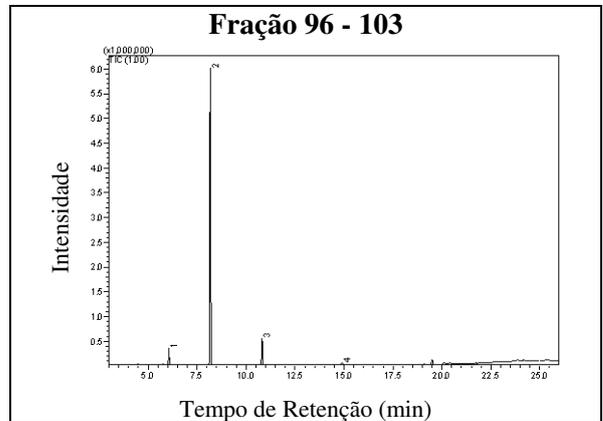
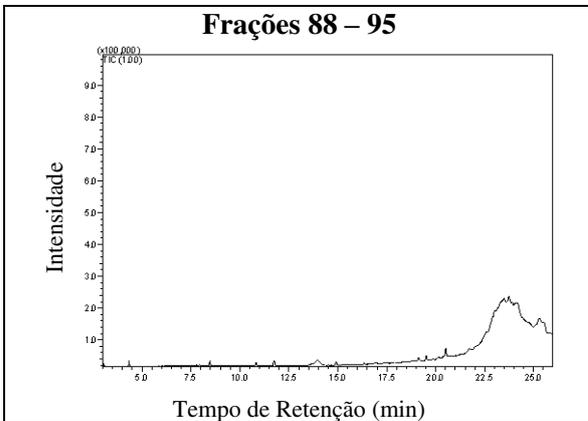
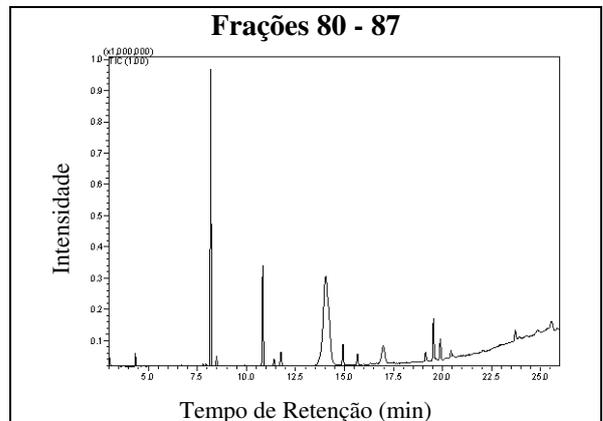
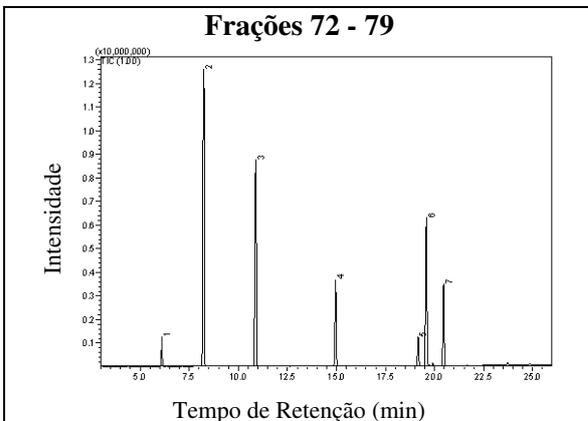
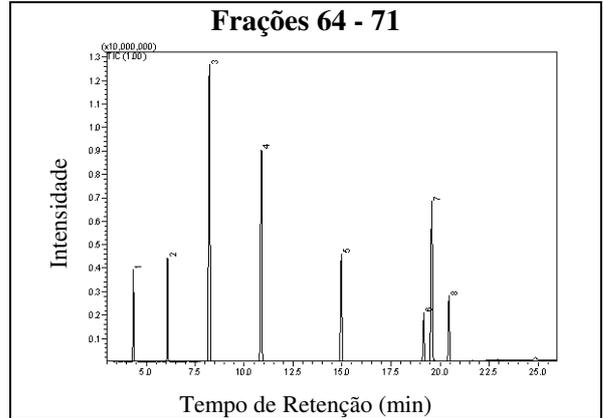
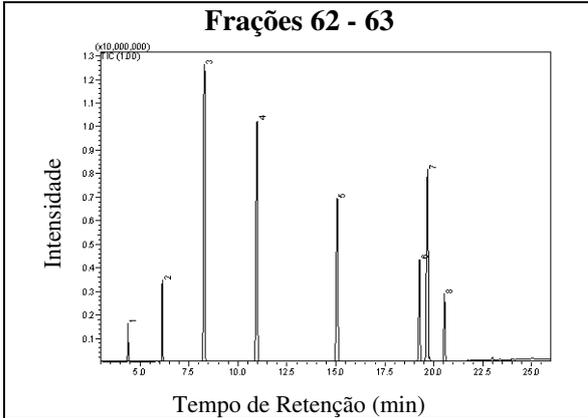


Figura 24 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.

Tabela 18 - Proporções de ésteres metílicos obtidos na coluna 4.

Ésteres metílicos (%)		Frações								
NC:I	Ácido graxo	48 - 52	53 - 55	56 - 60	64 - 71	72 - 79	96 - 103	112 - 119	61	62 -63
C8:0	Ácido caprílico	-	0.04	0.66	4.92	-	-	19.83	1.09	1.53
C10:0	Ácido cáprico	-	1.50	2.62	6.01	1.77	4.02	8.87	3.18	3.70
C12:0	Ácido láurico	22.51	23.52	26.32	31.72	35.92	85.89	63.36	27.26	27.07
C14:0	Ácido mirístico	29.78	23.87	23.44	21.85	24.93	9.09	7.94	23.36	22.88
C16:0	Ácido palmítico	20.09	17.72	15.84	10.40	9.63	1.00	-	14.98	14.65
C18:0	Ácido esteárico	12.69	11.67	8.96	4.10	2.87	-	-	8.27	7.83
C18:1	Ácido oleico	14.93	18.85	18.58	15.55	16.39	-	-	17.91	17.78
C18:2	Ácido linoleico	-	2.83	3.58	5.45	8.49	-	-	3.95	4.56

Fonte: Autor, 2020.

Com base nas análises cromatográficas da coluna 5 é possível concluir que:

- Na fração 48-52 não há presença dos ésteres metílico do ácido caprílico, cáprico e linleico;
- As frações 53-55, 56-60, 61, 62-63 e 64-71, possuem todos os ésteres da mistura reacional;
- A fração 72-79 apresenta todos os ésteres da mistura reacional, com exceção do éster metílico do ácido caprílico;
- Não houve presença de ésteres nas frações 80 – 87, 88 – 95 e 104-111;
- Na fração 96-103 obteve-se uma mistura de quatro ésteres: éster metílico de ácido láurico, mirístico, palmítico e esteárico; sendo 85,89% de láurico;
- Na fração 112-119 obteve-se uma mistura de quatro ésteres metílicos: de ácido caprílico, cáprico, láurico e mirístico.

A coluna 4 também se mostrou efetiva na separação de ésteres. Embora tenha-se obtido apenas misturas, a fração 96-103 apresentou 85,89% de éster metílico de ácido láurico. O mesmo se observa na fração 112-119.

Deve-se ressaltar também que as misturas obtidas nessa coluna foram diferentes das demais.

### 5.5.5 Quantificação das frações

Na Tabela 19 estão descritas as composições e as massas das principais frações obtidas

Tabela 19 – Quantificação das frações puras e misturas

Coluna	Frações	Ésteres metílicos (%)								Massas
		C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	
C1	11-22	-	0,63	41,53	27,18	12,24	5,66	12,24	0,52	0,210
	23-30	-	1,24	44,55	26,02	11,21	4,68	11,48	0,82	
	31-33	-	0,36	50,34	25,56	9,33	3,15	10,82	0,44	0,021
C2	19-23	-	-	62,70	21,35	5,08	1,86	8,29	0,72	0,01
	26-31	-	-	68,95	17,97	6,63	6,45	-	-	0,01
	64	-	2,42	85,21	12,37	-	-	-	-	0,16
	65-79	-	-	100,00	-	-	-	-	-	0,31
	80-96	-	-	94,66	5,34	-	-	-	-	0,01
	98-105	-	-	96,95	3,05	-	-	-	-	0,01
C3	97-104	-	-	86,77	13,23	-	-	-	-	0,01
C4	96-103	-	4,02	85,89	9,09	1,00	-	-	-	0,18
	112-119	19,83	8,87	63,37	7,94	-	-	-	-	0,02

Fonte: Autor, 2020.

Na coluna 1 não houve uma boa separação de ésteres. As únicas frações com composições diferentes da mistura reacional foram a a F<sub>11-22</sub>, F<sub>23-30</sub> e F<sub>31-33</sub>; que não apresentaram o éster metílico de ácido caprílico e possuem pequenas porcentagens do éster metílico de ácido linoleico. Dessa forma, é possível que a alíquota retirada nas frações tenha influenciado, portanto, optou-se por reduzir na coluna 2, a alíquota de 2,5 ml para 1 ml; e além disso, reduzir também as dimensões da coluna, mantendo-se a proporção de sílica, aumentando assim o número de pratos teóricos. Os valores das massas demonstram que essas frações correspondem a 22,7% da amostra inicial (1,015g).

A coluna 2, apresentou uma boa separação de ésteres com a obtenção de grande variedade de misturas; com 6, 4, 3 e 2 ésteres. As misturas obtidas foram: ésteres metílicos de ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico (F<sub>19-23</sub>); ésteres metílicos de ácido láurico, mirístico, palmítico e esteárico (F<sub>26-31</sub>); ésteres metílicos de ácido caprílico, láurico

e mirístico (F<sub>64</sub>); ésteres metílicos de ácido láurico e mirístico (F<sub>80-96</sub> e F<sub>98-105</sub>); e fração pura do éster metílico do ácido láurico (F<sub>65-79</sub>) (Tabela 20). Entretanto, o grande problema encontrado nessa coluna 2 foi a presença de contaminantes, observados em praticamente todos os cromatogramas.

Quanto às massas, obteve-se 85% de separação dos ésteres, com base na massa da amostra injetada (0,6 g); 51% apenas do éster metílico de ácido láurico, ou seja, fração pura. A coluna 3 não apresentou um resultado satisfatório. Foi isolada apenas uma fração, composta por ésteres metílicos de ácido láurico e mirístico. Embora essa fração tenha uma elevada concentração do éster láurico, a massa obtida foi muito baixa, 0,01 g, que corresponde a apenas 0,01% da amostra injetada (0,6 g). Esse resultado pode estar relacionado com a retirada do eluente 100% hexano.

A coluna 4 se mostrou efetiva na separação de ésteres. Foram obtidas duas frações: mistura de ésteres metílicos de ácido caprílico, cáprico, láurico e mirístico (0,025% da amostra); e de cáprico, láurico, mirístico e palmítico (22% da amostra). Embora tenha-se obtido apenas misturas, a F<sub>96-103</sub> apresentou 85,89% de éster metílico de ácido láurico. O mesmo se observa na F<sub>112-119</sub>. Além disso, deve-se ressaltar também que as misturas obtidas nessa coluna foram diferentes das demais.

Dentre as condições de fracionamentos, a Coluna 2 foi a que apresentou melhor resultado, com obtenção de seis frações enriquecidas, sendo uma de elevada pureza, composta apenas pelo éster metílico do ácido láurico.

## 6 CONCLUSÃO

---

As extrações de óleo de coco ariri por hexano, a frio e a quente, mostraram-se eficientes. Visto à suscetibilidade das amêndoas de coco ariri à fungos, aos rendimentos e ao custo dos processos, em uma perspectiva macroscópica, conclui-se que a extração a frio é mais vantajosa por se trabalhar com grandes quantidades de matéria-prima, evitando assim o armazenamento e por não utilizar energia (fator que aumenta consideravelmente os custos de produção).

Quanto aos parâmetros físico-químicos dos óleos de coco ariri, constatou-se que não há alterações significativas em função do método de extração utilizado. Contudo, quanto ao índice de peróxido, observou-se resultados discrepantes em relação aos frutos coletados em período chuvoso e seco. O óleo extraído de frutos coletados em período seco apresentou qualidade superior aos de coletados em período chuvoso, que apresentou índice de peróxido muito elevado, indicando processos degradativos. Estes resultados confirmam alterações na qualidade dos frutos decorrência dos aspectos ligados a época de coleta.

No processo de obtenção de ésteres metílicos a partir do óleo de coco ariri obteve-se uma mistura de ésteres com alta porcentagem de derivados de ácidos graxos saturados, perfil característico da família *Aracaceae*. Foram identificados ao todo oito ésteres, sendo o éster metílico de ácido láurico majoritário, seguido do éster metílico de ácido mirístico. Esses ésteres são atrativos para aplicação em diversos produtos.

O método proposto para fracionamento de ésteres metílicos a partir do óleo de coco ariri por Cromatografia Líquida em Coluna utilizando coluna de vidro empacotada com sílica gel 60 e fase móvel hexano:acetato de etila em diferentes proporções, mostrou-se eficaz; possibilitando a obtenção de frações puras e enriquecidas de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Esse estudo aponta o coco ariri como uma matéria-prima promissora para obtenção de novos produtos, visto potencial para extração de óleo e conseguinte obtenção de frações enriquecidas de ésteres metílicos de ácidos graxos. O método proposto para fracionamento, mostrou-se simples, eficaz e de baixo custo quando comparado com a aquisição de padrões cromatográficos.

## REFERÊNCIAS

---

- ALBUQUERQUE, S. R. S. **Obtenção e caracterização do óleo da espécie *Mauritia flexuosa* L.f. na região do baixo Acre: análises físico-químicas e espectroscópicas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia) – Universidade Federal do Acre, Rio Branco, 2013.
- AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: Princípios básicos e técnicas afins**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- ARAÚJO, F. R.; LOPES, M. A.; RODRIGUES, D. M. **Caracterização do uso de palmeiras (Arecaceae) no Mosaico de Unidades de Conservação (MUC) Lago do Tucuruí – Pará**. In: VII Congresso Brasileiro de Agroecologia. Cadernos de Agroecologia, v. 6 n. 2, 2011, Fortaleza. Resumos [...]. Fortaleza: Associação Brasileira de Agroecologia (ABA), 2011. Disponível em: <http://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/cad/article/view/11082>. Acesso em: 04 abr. 2020.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 4. Ed. Viçosa: UFV, 2009.
- ARCOS, J.A., BERNABÉ, M., OTERO, C., Quantitative enzymatic production of 6- O-acyl glucose Esters, *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v. 57, p. 505-509, 1998.
- ARICETTI, J. A.; TUBINO, M.; MACIEL A. J. DA S.; LOPES, O. **Método Rápido e de Baixo Custo para a Determinação do Índice de Iodo de Biodiesel**. In: Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 32 a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.
- ASLAM, M.; TORRENCE, G. P.; ZEY, E. G. **Esterification**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley e Sons, New York, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0519200501191201.a01>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0519200501191201.a01>. Acesso em: 04 mar. 2020.
- AUED-PIMENTEL, S.; ZENEON, O. Lipídios totais e ácidos graxos na informação nutricional do rótulo dos alimentos embalados: aspectos sobre legislação e quantificação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 68, n. 2, p. 167-181, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef0701440>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. **Química Analítica Qualitativa Elementar**. 3. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 2003
- BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A.G. **Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v 62, n 11, 1583-6, 1985.
- BARBOSA, M. Z. B.; NOGUEIRA JÚNIOR, S.; FREITAS, S. M. **Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. Análise e indicadores do agronegócio**, São Paulo: Instituto de Economia Agrícola, 2008.
- BELITZ, H. D.; GROSH, W.; SCHIEBERLE, P. **Lipids**. Food chemistry. 4 ed. Hamburgo: Springer, 2009.

BESSA, L. C. B. A. **A rota etílica na produção de ésteres graxos: extração de óleo vegetal e modelagem do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/304896>. Acesso em 10 de maio de 2020.

BEVILAQUA, G. **Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2011.

BLATT, G. G. **Utilização da cromatografia em coluna e da cromatografia líquida de alta eficiência na separação, isolamento e identificação dos mono-, di- e triacilgliceróis do biodiesel**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

BLOCK, J. M. **Comportamento térmico de gorduras produzidas no Brasil**. 1992. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.

BONDAR, G. **Palmeiras do Brasil**. São Paulo: Instituto de Botânica, 1964.

BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e crafting**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

BRASIL. Resolução RE nº 4.443, de 23 de setembro de 2010. **Ácidos graxos**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/A56%2B%2B%25C3%2581cidos%2Bgraxos.pdf/f3b0c519-3972-4eba-ae75-ec07b3b1f421>. Acesso em: 17 abr. 2020.

BRUM, M. A. R.; TERRA, N. N. **Carne e seus derivados: técnicas de controle de qualidade**. São Paulo: NBL Editora, 1988

CABRAL, S. P.; PINHO, R. S.; FELIX, L. P.; HARAND, W. **Palmeiras Nativas: Fontes promissoras para óleo vegetal**. In: **II Seminário Biodiesel Fonte de Energias das Oleaginosas em Pernambuco: Evolução do Cenário e Novas Perspectivas no Brasil**, 2010, Recife. Resumos (...) Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010.

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CASS, Q. B., DEGANI, A.L.G., **Desenvolvimento de Métodos por HPLC, Fundamentos, Estratégias e Validação**. São Carlos: Ed. UFSCar, 2001.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2003.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 6ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1995.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 4ª ed. revisada e ampl. Campinas: Ed. da Unicamp, 1990.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. **Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel**. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 5, 2185-2188, 2005.

COSMETICS INFO. **The science & safety behind your favorite products**. Disponível em: <https://cosmeticsinfo.org/search/node/lauric%20acid>. Acesso em: 20 mar. 2020.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. E RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 23, n 4, p 531-537, 2000.

COSTA, A.F., **Farmacognosia**. 3ª ed. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2000.

COSTA, S. D. C. **Obtenção e análise de propriedades e parâmetros físico-químicos do óleo de oiticica**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C. K; PROCOPIO, J. **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos**. Barueri: Editora Manole, 2002.

DEGANI, A.L.G.; CASS, Q.B.; VIEIRA, P.C. **Cromatografia: um breve ensaio**. N° 7. São Paulo: Química Nova na Escola - Sociedade Brasileira de Química, 1998. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/atal.pdf>. Acesso em: 21 de maio de 2020.

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

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F. J. **The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance**. *Transactions of the ASAE*, v. 45, 525-529, 2002.

DRANSFIELD, J.; UHL, N. W.; ASMUSSEN, C. B.; BAKER, W. J.; HALEY, M. M.; LEWIS, C. E. **Genera Palmarum: The Evolution and Classification of Palms**. Kew Publishing, Royal Botanical Gardens, Kew., 2008.

DUBEY, N. K.; TIWARI, T. N.; MANDIN, D.; ANDRIAMBOAVONJY, H.; CHAUMONT, J-P. Antifungal properties of *Ocimum gratissimum* essential oil (ethyl cinnamate chemotype). *Fitoterapia*. v. 71, n. 5, 567-569, 2000.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. Campina Grande - PB, 2007.

EWING, G.W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Vol. II, São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1972.

FALLEIRO, R. M. M. **Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias de Componentes de Óleos Vegetais Através da Calorimetria Diferencial Exploratória**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2<sup>a</sup>.ed. Zaragoza: Acríbia, 2000.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Quím. Nova**, São Paulo, v.28, n1, 19-23, 2005.

FONTANEL, D. **Unsaponifiable matter in plant seed oils**. Hamburgo: Ed. Springer, 2013.

FORMO, M.W; JUNGERMANN, E.; NORIS, F., SONNTAG, N.O.V. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. v. 1, 4 ed. New Jersey: Wiley and Son, 1979.

FRÉ, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FU, Q.; SONG, C.; KANSHA, Y.; LIU, Y.; ISHIZUKA, M.; TSUTSUMI, A. Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, 556-562, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.027>. Acesso em: 12 fev. 2020.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, 74-84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>. Acesso em: 30 jan. 2020.

GIL, E. de S. **Controle físico-químico de qualidade de medicamentos**. 3.ed. São Paulo: Pharmabooks, 2010.

GONZALEZ W.A.; NUNES P.P.; FERREIRA M.S.; MARTINS E.P.; REGUERA F.M.; PASTURA N.M.R. Biodiesel a partir de óleos vegetais. An. 3. **Enc. Energ. Meio Rural**, 2003. Disponível em: [http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200047&script=sci\\_arttext&tlng=pt](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200047&script=sci_arttext&tlng=pt). Acesso em: 20 mai. 2020.

GRAY, J. I. Measurement of Lipid Oxidation: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, USA, v. 55, 539-546, 1978.

GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. **Estrutura química e classificação dos ácidos graxos**. In: Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K.; Procópio, J. (Org.). v. 1, 5-23. Entendendo a gordura - os ácidos graxos. Barueri: Manole, 2002.

GULGUN, Y.; WEHLING, R. L.; CUPPETT, S. L. **Comparison of four Analytical Methods for the Determination of Peroxide Value in Oxidized Soybean Oils**. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 80, n 2, 2003.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils**. In: Shahidi, F. (Ed), **Bayley's Industrial Oil and Fat Products**. 6<sup>a</sup> ed. Hoboken: WILEY-INTERSCIENCE, 2005. p- 213-268.

HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUAMA, O. I. **Free radicals and antioxidants in food and in vivo: what they do and how they work**. A critical review. *Food Science and Nutrition*, v. 35. 7-20, 1995.

HENDERSON, A. & MEDEIROS-COSTA, J. T. de; In: Barbosa, M. R. de V. et al. (org.). **Checklist das plantas do nordeste brasileiro: angiosperma e gymnospermas**. Ministério de Ciências e Tecnologia, Brasília, 2006.

HENDERSON, A., G. GALLEANO, and R. BERNAL. **Field guide to the palms the Americas**. New Jersey: Princeton University Press, Princeton, 1995.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ª Edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. 2016. **Divisão Municipal do Instituto Brasileiro de Geografia Estatística**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 10 mar. 2020.

JAIN, S, SHARMA, M.P. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Rev. Elsevier, v. 14, 667-678, 2010.

KNOTHE, G., Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, 1059-1070, 2005.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KUMAR, G. et al. **Enzymatic transesterification of Jatropha curcas oil assisted by ultrasonication**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v 18, 923-927, 2011.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, 500-518, 2010.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/ CLAE**. Campinas: Editora Átomo, 2009.

LANÇAS, F. M.; McNAIR, H. M.; Cromatografia em Fase Gasosa. *Química Nova*, 6-13, 1983.

LAURELES, L. R. et al. **Variability in fatty acid and triacylglycerol composition of oil of coconut (Coconut nucifera L.) hybrids and their parentals**. *J. Agric. Food Chem.*, v. 50, n 6, 1581-1586, 2002.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, n. 0, 2014 (in press).

LEITE, R.C.S.; SOUZA, M.A.F. **Análise e comparação de métodos de extração do óleo de inajá (Maximiliana maripa) com solvente orgânico**. In: 59º Congresso Brasileiro de Química, 2019, João Pessoa. Anais [...]. João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, 2019.

Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/1/746-27841.html>. Acesso em: 30 mar. 2020.

LORENZI, H.; NOBLICK, L.; KHAN, F.; FERREIRA, E. **Flora brasileira: Arecaceae (palmeiras)**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2010.

MA, F. R. e HANNA, M. A. Biodiesel Production: a Review. **Bioresource Technology**, v.70, n.1, 1-15, 1999.

MAIA, E. L.; **Material Didático Teórico Tecnologia do Pescado I**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em: [https://www.academia.edu/34235106/Universidade\\_Federal\\_do\\_Cear%C3%A1\\_PROCESSAMENTO\\_TECNOLOGIA\\_DO\\_PESCADO\\_I](https://www.academia.edu/34235106/Universidade_Federal_do_Cear%C3%A1_PROCESSAMENTO_TECNOLOGIA_DO_PESCADO_I). Acesso em: 05 abr. 2020.

MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Quím. Nova**, v. 33, n. 7, 1559-1568, 2010.

MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, 372-379, 2014.

MARCATO, A.C PIRANI, J. R. Flora da Serra do Cipó, Minas Gerais: Palmae (Arecaceae). **Bol. Bot. Univ. S. Paulo**, São Paulo, v. 19, 45-54, 2001.

MARTINS, J.S.; SANTOS, J.C.O; Estudo comparativo das propriedades de óleo de coco obtido pelos processos industrial e artesanal. In: **anais... V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química**, São Paulo: Blucher, 2015.

MATISSEK, R.; SCHNEPEL, F. M.; STEINER, G.; **Análisis de los alimentos: Fundamentos, Métodos y Aplicaciones**, Editorial Acirbia, S. A.; Zaragoza, 1998.

MEDEIROS-COSTA, J. T. **As espécies de palmeiras (Arecaceae) do Estado de Pernambuco, Brasil**. In: TABARELLI, M.; SILVA, J. M. C. Diagnóstico da Biodiversidade de Pernambuco. v. 1. Recife: SECTMA, 2002.

MEIRELES, B. R. L. DE A. **Potencial nutricional e antioxidante do fruto do catolé (Syagrus cearenses)**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MIBIELLI, G. M. **Produção em escala industrial de ésteres metílicos a partir de matérias-primas de baixo custo utilizando enzima livre comercial**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

MIRANDA, H. A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. N. **Frutos de palmeira da Amazônia**. Manaus: INPA, 2001.

- MIRANDA, K. E. DE S. **Qualidade e atividade antioxidante de fruto e seu óleo de genótipos do licurizeiro (*Syagrus coronata*)**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- MOREIRA, R. V. R. **Estudos sobre a composição de frutos de algumas variedades de palmeiras e caracterização do seu óleo e proteínas**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2000.
- MORETTO, E. e FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**, São Paulo: Varela, 1998.
- MORETTO, E., FETT, R., GONZAGA, L., KUSKOSKY, E.M. **Introdução a ciência de alimentos**. Florianópolis: Ed. UFSC, 2002.
- MORRISON, R. T. e BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. 3<sup>a</sup> ed. Boston: Allyn and Bacon, 1973.
- MOURA, C. V. R.; et al. **Caracterização Físico-Química de Óleos Vegetais de Oleaginosas Adaptáveis ao Nordeste Brasileiro com Potenciais para Produção de Biodiesel**. Rev. Virtual Quim., v. 11, n. 3. 2019. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/CarlaVNoPrelo.pdf>.
- MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir o óleo vegetal de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007.
- NOBLICK, L. R. **A revision of the genus *Syagrus* (Arecaceae)**. Auckland: Magnolia Press, 2017.
- NOBLICK, L. R. *Syagrus* Mart. In: LORENZI, H.; NOBLICK, L. R.; KAHN, F.; FERREIRA, E. (Eds.). In: Flora Brasileira: **Arecaceae (Palmeiras)**. Nova Odessa SP: Instituto Plantarum, p. 304-360, 2010.
- NOBLICK, L. R. *Syagrus*. **The Palm Journal**, Lawrence, v.126, p. 12-46, 1996.
- NOIPIN, K., e KUMAR, S. Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v 22, 548-558, 2015.
- OLIVEIRA, I. R. S. de. **Potencial energético do coco ariri (*Syagrus cocoides*) para a geração de energia**. 2018. Dissertação (Mestrado em Energia e Ambiente) - Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2018.
- OLIVEIRA, J. S. de. **Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (*Bixa orellana* L.)**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena**. 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

PEREIRA, C. de S. S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha Curcas* L).** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

PESCE, Celestino. **Oleaginosas da Amazônia.** 2 ed., rev. e atual. Brasília: Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2009.

PIEREZAN, L., et al. **Composição química e temperatura de cristalização de ésteres obtidos de quatro óleos vegetais extraídos de sementes de plantas do cerrado.** Quím. Nova, v. 38, 328-332, 2015.

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

PIMENTA, T. V. **Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 2010.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A. Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, 2-15, 2013.

RASPE, D. T.; GARCIA, V. A. S.; SEIXAS, F. A. V.; SILVA, C. Determinação de ácidos graxos livres em óleos vegetais por FT-NIR e calibração multivariada. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 1, 113-123, 2011. Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/RECEN/article/view/1346/1500>. Acesso em 10 de maio de 2020.

REDA, S. Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico.** 2004 Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Química básica dos lipídeos.** In: M. Oetterer, M. A. B. Regitano-d'Arce, & M. H. F. Spoto, Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. São Paulo: Manole, 2006.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos.** São Paulo: Edgard Blücler, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

RIBEIRO, M. C.; **Óleo de pequi: qualidade físico-química, teor de carotenoide e uso animais com carência de vitamina A.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

ROCHA, W. R. **Interações intermoleculares.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, n. 4, 2001.

RODRIGUES, H. de S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia***

*aculeata*. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

SAAVEDRA, T. A. **Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018.

SANTOS, L. T. S. DOS. **Estudo das potencialidades do fruto ouricuri**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

SCRIMGEOUR, C. (2005). **Chemistry of Fatty Acids**. In: F. Shahidi (Ed). *Bayley's Industrial Oil and Fat Products*. 6<sup>a</sup> ed. Hoboken, NJ: WILEY-INTERSCIENCE

SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial oil and fat products: edible oils and oilseeds**. 6 ed. v. 2. Hoboken: Wiley, 2005.

SILVA, B. H. DE L. E. **Cinética do processo heterogêneo de alcoólise alcalina de óleos vegetais em ésteres do biodiesel**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

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

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J., D.A. **Principles of Instrumental Analysis**, 4<sup>a</sup> ed. Fort Worth: Saunders College, 1992.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Tradução Marco Tadeu Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SKORONSKI, E.; **Estudo Cinético da Síntese do Octanoato de n-Pentila Catalisada pela Enzima Lipozyme TL IM**. 2006. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federa de Santa Catarina, Florianópolis, 2006

SNYDER, L. R. e KIRKLAND, J. J., **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. 2<sup>a</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1979.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L.. **Practical HPLC Method Development: Snyder/Practical**. Hoboken: John Wiley & Sons, 1997.

SOLOMONS, T.W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002.

SOUZA, R. **Avaliação de sistemas reacionais e ampliação de escala para a síntese enzimática de cinamato de geranila e suas propriedades antimicrobianas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

STAVARACHE, C., VINATORU, M., e MAEDA, Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, 380-386, 2007.

STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; POVRENOVIC, D. S.; VELJKOVIC, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, n. 0, 1-15, 2014.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSCKOCIL, E. J.; MANKADY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied A-General**, v. 257, n. 2, 213-223, 2004.

TOFANINI, A.J. **Controle de qualidade de óleos comestíveis**. 2004. Trabalho de conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004.

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

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e Transesterificação Homogênea de Óleos Vegetais Contendo Alto Teor de Ácidos Graxos Livres. **Quím. Nova**, v. 41, 10-16, 2018.

VIEIRA, L. C., *et al.* Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no sul de Minas Gerais – Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, 127-136, 2010.

WENNERSTEN, R. **Extraction of organic compounds**. Chap 9. In: In: YDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. Principles and practices of solvent extraction. New York: Marcel Dekker, 1992.

WHITE, P. J. Fatty acids in oilseeds (vegetable oils). In: WHITE, P.J. Fatty acids in foods and their health implications. v.1. New York: Marcel Dekker, , 1992.

YABUUCHI, Y.; et al. **Effects of supplemental lauric acid-rich oils in high-grain diet on in vitro rumen fermentation**. Animal Science Journal, Musashino, v.77, n. 3, 300–307, 2006.

## ANEXO A

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
Fundação Instituída nos termos da Lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís - Maranhão.



**DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA - CCBS**  
**HERBÁRIO DO MARANHÃO - MAR**

São Luís, 20 de Janeiro de 2017.

### CONFIRMAÇÃO DE IDENTIFICAÇÃO

Segue abaixo a confirmação da identificação realizada. Desde já agradecemos o envio do material e informamos que o mesmo estará, em breve, devidamente catalogado no acervo do Herbário MAR.

Nº tombo MAR	Coletor (número)	Família	Espécie
9.206	Pires, T. P. R. S. (01)	Areceaceae	<i>Syagrus cocoides</i> Mart.

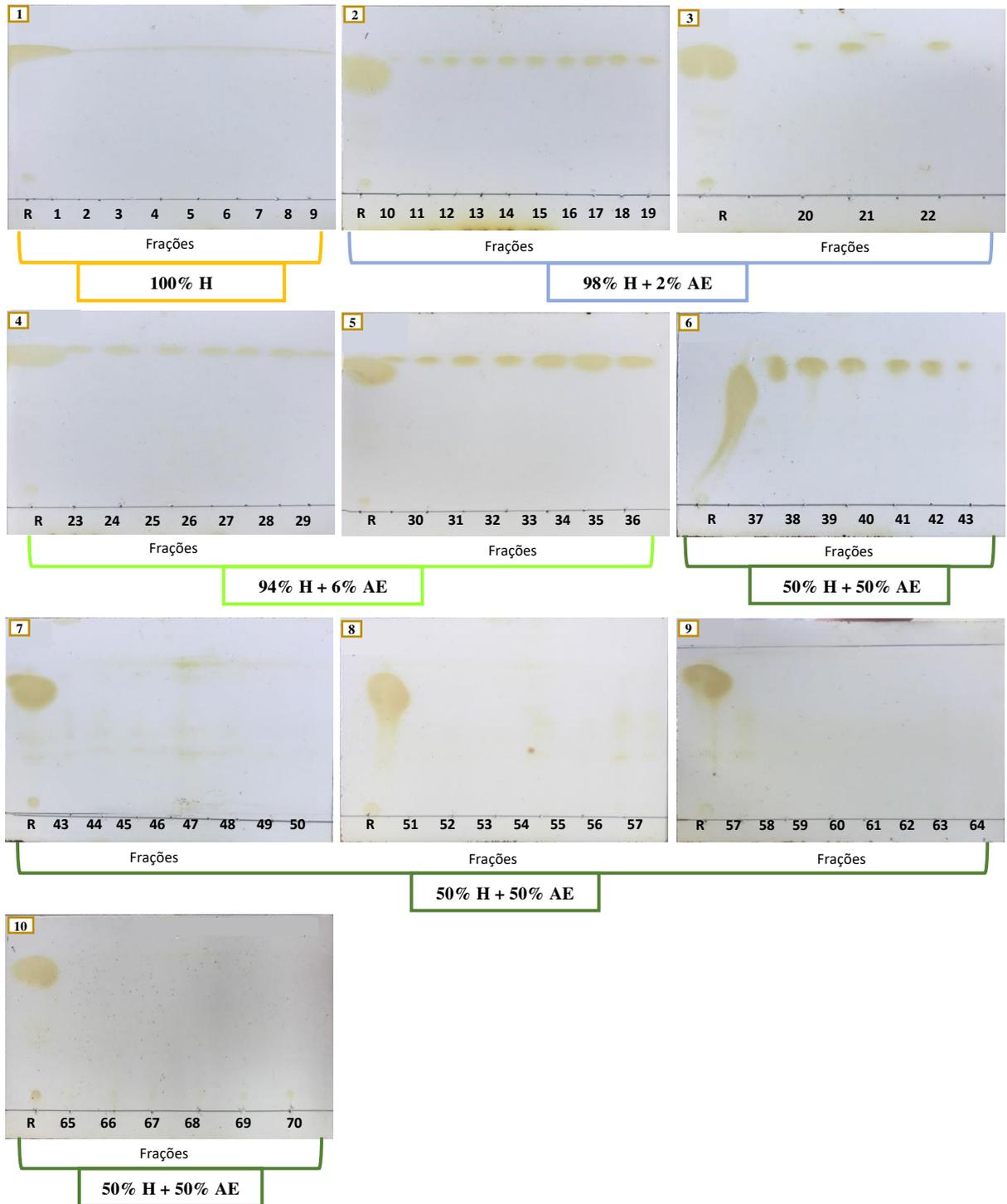
Atenciosamente,

Prof. Dr. Eduardo B. de Almeida Jr.  
Curador do Herbário MAR

## ANEXO B

As Figura 1 a 4 ilustram as cromatoplasas obtidas do acompanhamento das frações por Cromatografia em Camada Delgada (CCD).

Figura 1 – Cromatoplasas das frações 1 a 70 coletadas na Coluna 1.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 2 – Cromatoplasmas das frações 1 a 118 coletadas na Coluna 2.

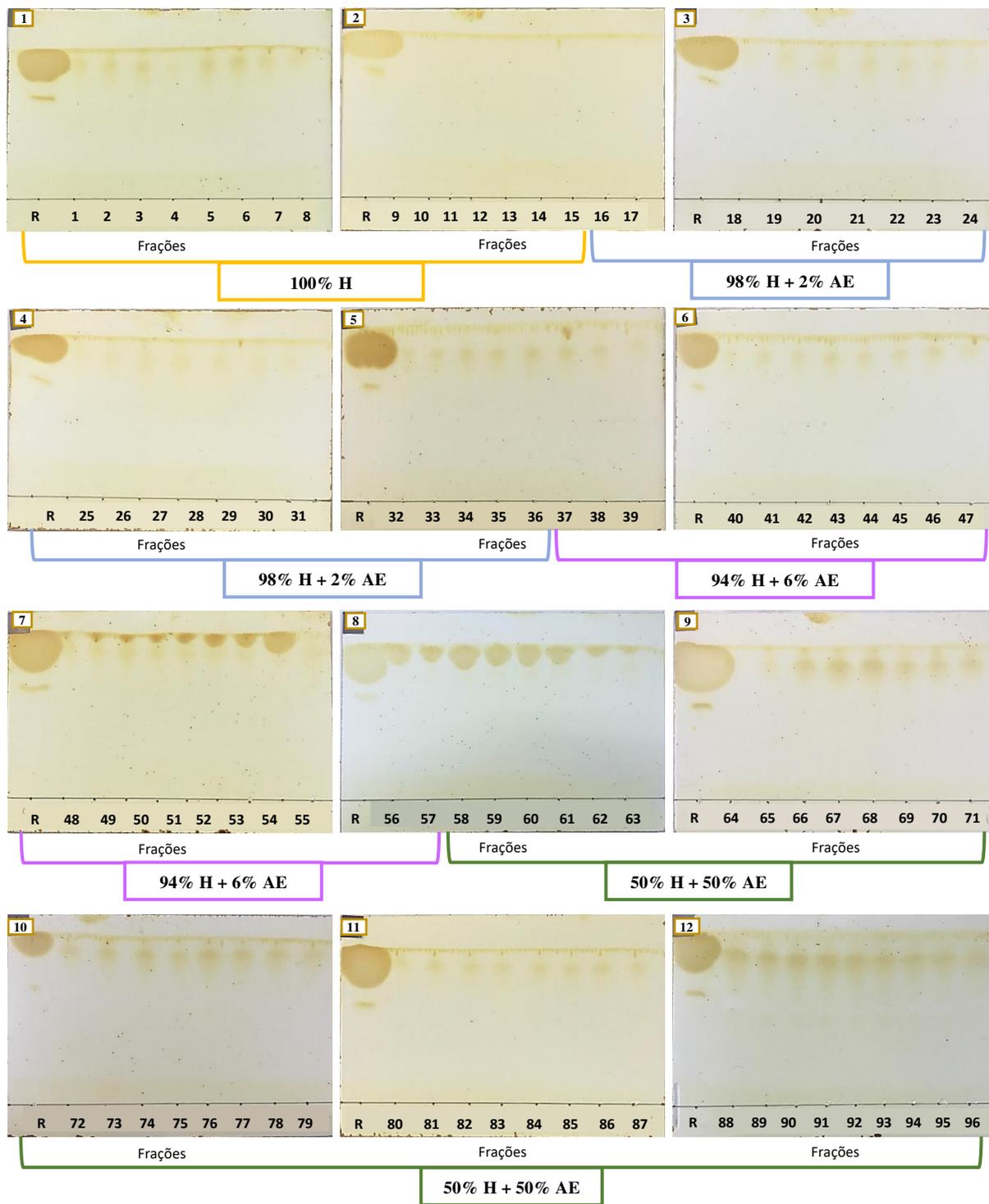
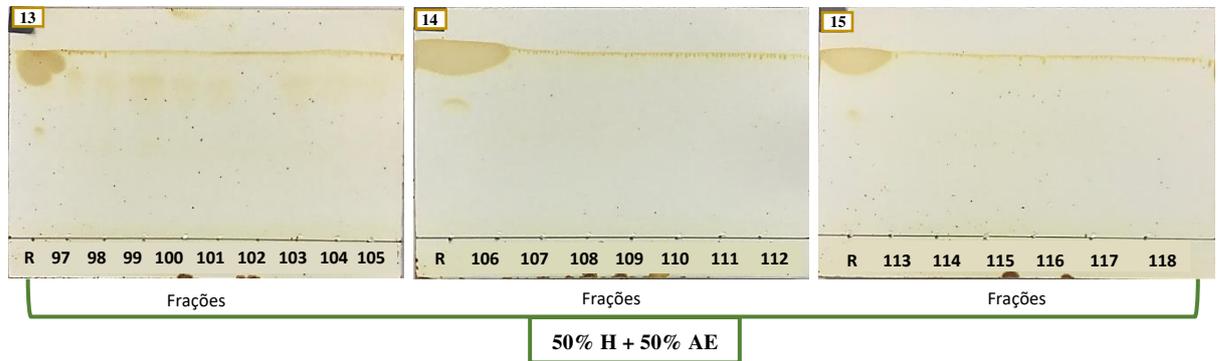


Figura 2 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.

Figura 3 – Cromatoplas das frações 1 a 122 coletadas na Coluna 3.

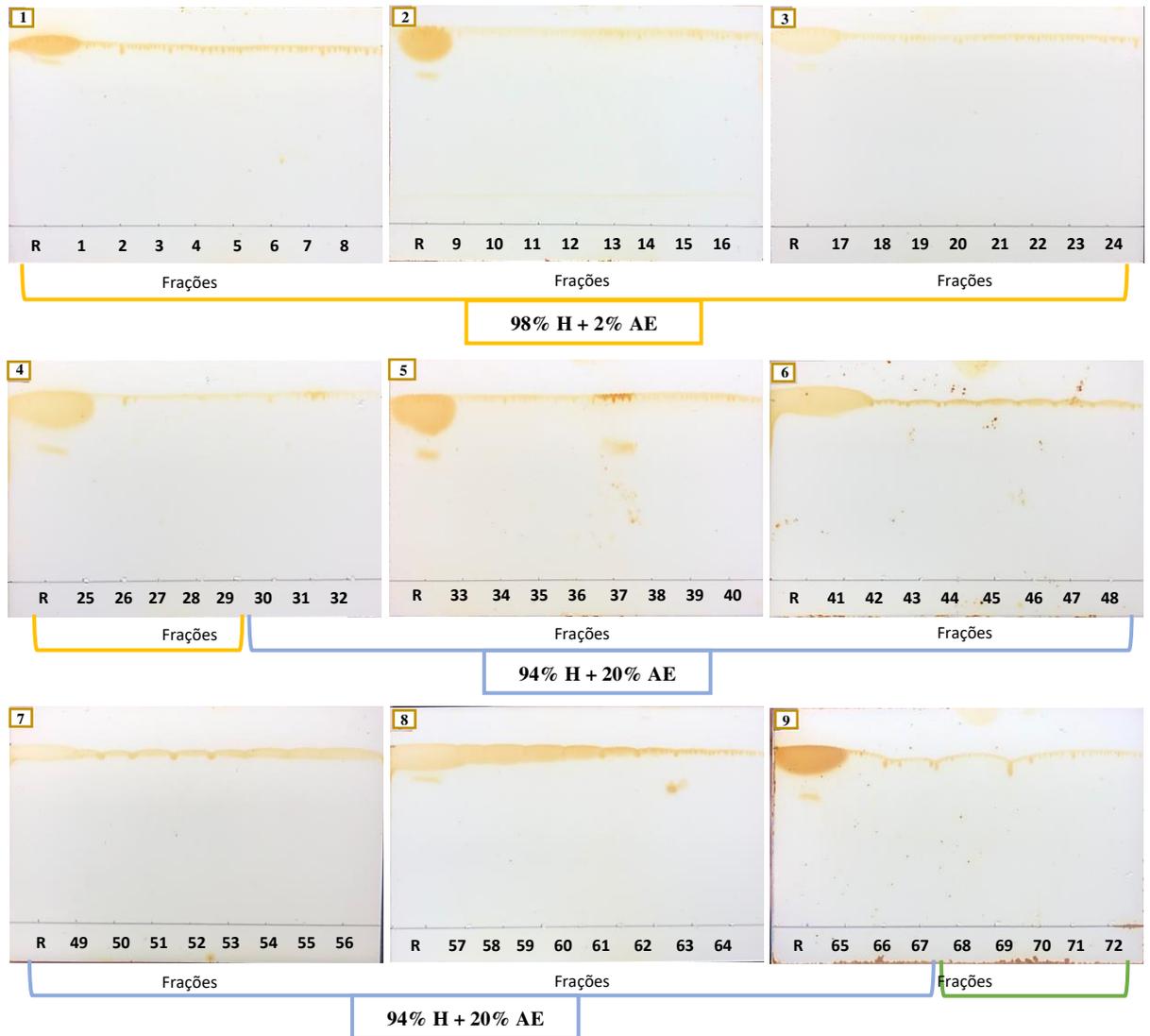
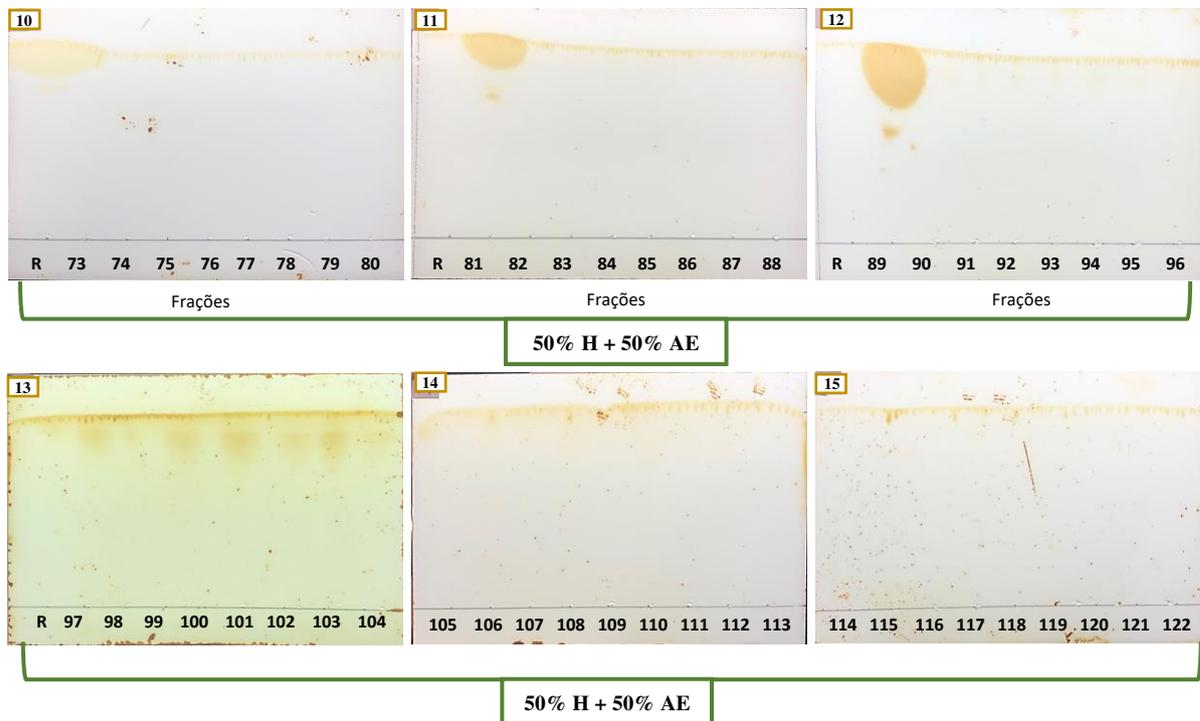


Figura 3 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.

Figura 4 – Cromatoplasmas das frações 1 a 135 coletadas na Coluna 4.

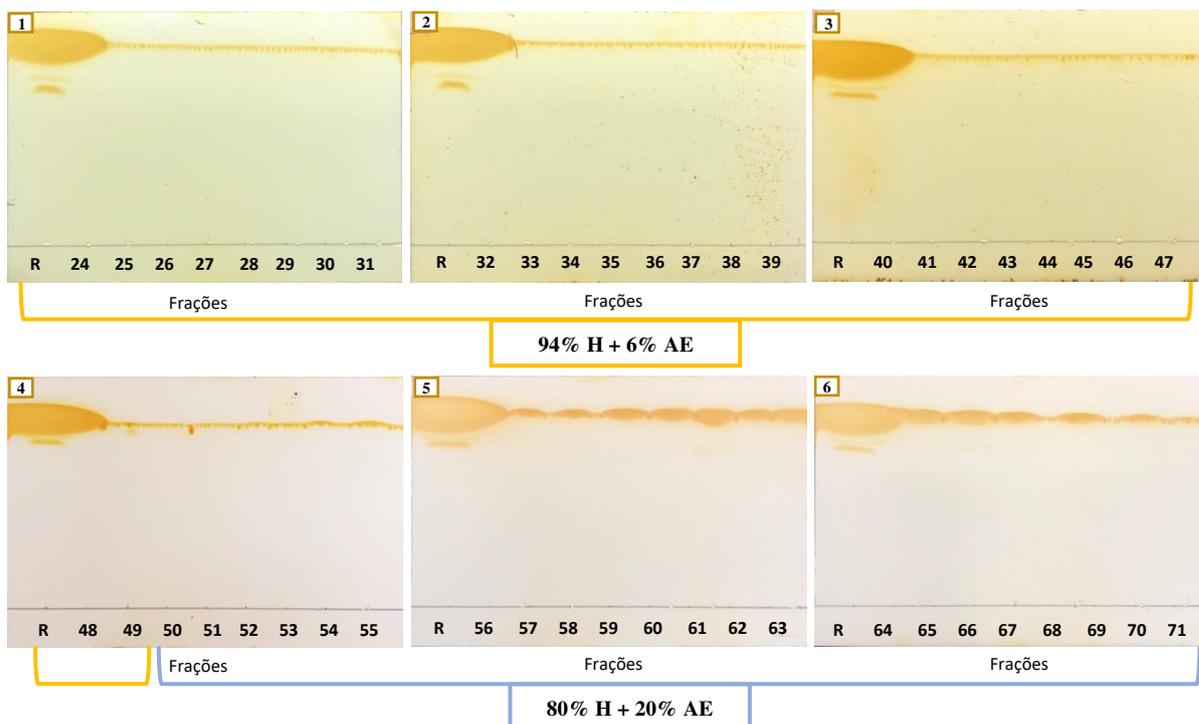
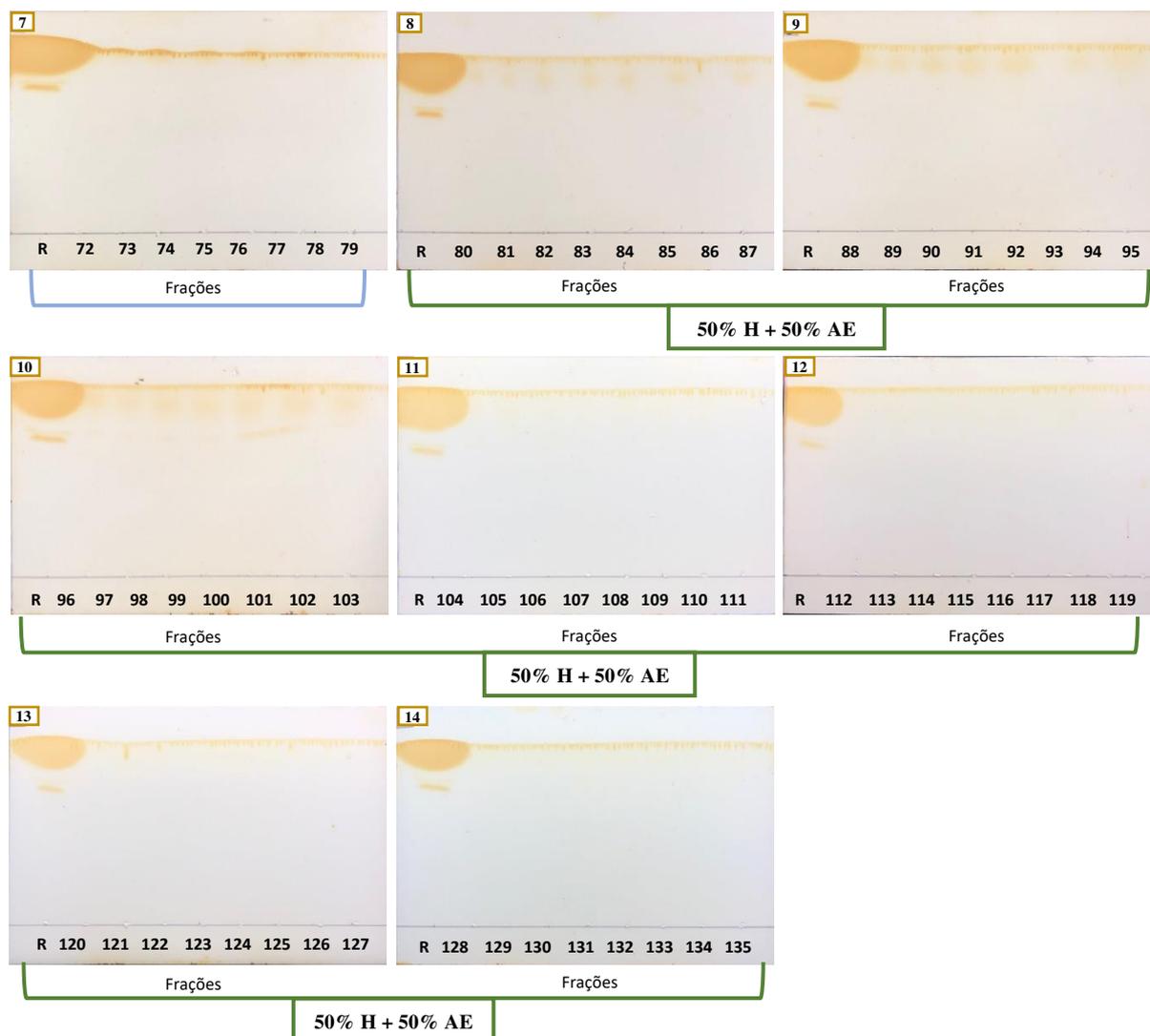


Figura 4 – Continuação



Fonte: Autor, 2020.