



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**LEONARDO PINTO DE ABREU**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE BIODIESEL DE ÓLEO  
DE BABAÇU E ÓLEO DE FRITURA.**

**FORTALEZA**  
**2018**

LEONARDO PINTO DE ABREU

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE  
BABAÇU E ÓLEO DE FRITURA.

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra Sousa Rios

FORTALEZA  
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- A145p Abreu, Leonardo Pinto de.  
Produção e caracterização de blendas de biodiesel de óleo de babaçu e óleo de fritura. / Leonardo Pinto de Abreu. – 2018.  
64 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Profa. Dra. Maria Alexsandra Sousa Rios.
1. Transesterificação. 2. Blenda. 3. Teor de éster. 4. Estabilidade Oxidativa. 5. Óleo de fritura. I. Título.  
CDD 665.5092
-

LEONARDO PINTO DE ABREU

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE  
BABAÇU E ÓLEO DE FRITURA.

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado ao  
Curso de Engenharia de Petróleo do  
Departamento de Engenharia de Petróleo da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial para obtenção do título de Engenheiro de  
Petróleo.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra Sousa  
Rios

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

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alexandra Sousa Rios  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Enio Costa  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Jailson Silva Rodrigues  
Fundação Núcleo Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Yguatyara de Luna Machado  
Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU)

A Deus e à minha família,  
Cláudio, Elisabete, Jordanya,  
Joshua e Hadassa.

## AGRADECIMENTOS

Soli Deo Gloria. Ao criador do universo e soberano sobre todas as coisas. “Quem mediu as águas na concha da mão, ou com o palmo definiu os limites dos céus? Quem jamais calculou o peso da terra, ou pesou os montes na balança?”. A Ele pela oportunidade de conhecer um pouco da criação, através deste trabalho, que está repleta de perfeições refletindo assim o seu ser.

Aos meus pais, Claudio Medeiros da Silva e Elisabete Teixeira da Silva, por todo amor, apoio e compreensão, seja em momentos alegres seja em momentos difíceis. Vocês são essenciais em toda a minha vida e durante a academia não foram diferentes, me auxiliaram até este momento tão marcante em minha vida, muito obrigado.

Aos meus irmãos por todo amor, amizade e apoio e por tudo que representam em minha vida. Elizabeth Jordanya que como sempre me ajudou na produção deste trabalho, com toda a sua inteligência e capacidade. Joshua Kaleb e Louhana Hadassa que com amor e carinho me auxiliaram e me inspiraram em mais uma conquista na minha vida.

À professora Maria Aleksandra por toda orientação e disponibilidade para a realização deste trabalho. Pelo exemplo de profissional dedicada e principalmente de ser humano. Pela oportunidade e confiança dada para o desenvolvimento do meu aprendizado no Laboratório de Biocombustíveis (LARBIO) e na Universidade Federal do Ceará. Foi um grande prazer trabalhar e aprender com você.

Aos técnicos do Larbio, Rosali Marques e Erick Felipe Silva, que doaram gentilmente esforço, dedicação, paciência e amizade. Vocês foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao acolhimento recebido no Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), para a produção de toda a pesquisa, nas pessoas de Alessandra Oliveira, Dr. Jackson Malveira e Victor Cochrane.

À Yguatyara Machado por fazer parte na minha empreitada na pesquisa com seu auxílio e amizade.

Aos meus amigos do curso de graduação e pesquisa Ana Paula Silva, Bárbara Amon, Camila Peixoto, Diego Coutinho, Désyca Luana, Petrócio Xenofonte, Suerda Santos,

Tácito Sampaio, Thiago Angelim, Valquíria Lima, Vanessa, Vinícius Melo. Em especial a Deiby Anne e Ariadne Ferreira que me auxiliaram e apoiaram na construção deste trabalho.

À Chastryane Barros por toda a ajuda neste trabalho extraíndo e cedendo o óleo de babaçu para a pesquisa.

A Ismael Oliveira por ter cedido óleo de fritura residual ao Larbio para estudo.

Ao Dr. Jailson Rodrigues por oferecer seu apoio, contribuição e tempo, neste trabalho, especialmente na análise de cromatografia gasosa.

A Enio Costa por sua disponibilidade e contribuição na avaliação deste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará por todo apoio durante todos esses anos da minha graduação que através dos seus professores, coordenadores e técnicos administrativos foram essenciais na construção da minha formação acadêmica.

“O temor do Senhor é o princípio do  
saber”

(Provérbios 9:10)

## RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável originado geralmente pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras de animais e que pode ser substituído parcial ou total do diesel de petróleo. No Brasil, atualmente, a oleaginosa mais utilizada na produção desse biocombustível é a soja (*Glycine max*) o que provoca duas principais problemáticas: a dependência de uma matéria-prima e a competição do combustível com o alimento, já que a soja é um insumo que está na alimentação dos brasileiros. Portanto, se faz necessário buscar novas fontes para a produção do biodiesel. O babaçu é uma planta da família das palmeiras bastante comum nas regiões do Maranhão, Piauí e Tocantins, rico em ácido láurico, um importante ácido graxo saturado que tem uma boa estabilidade à oxidação. O óleo de fritura, que foi coletado de uma residência de Fortaleza, no entanto, pode ser composto de qualquer óleo vegetal ou gordura animal, é resultante do cozimento de alimentos em altas temperaturas (entre 160 e 220 °C). Este é considerado um resíduo e é descartado de forma inadequada em esgotos, lagos e rios, causando grandes prejuízos ambientais. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel a partir do óleo de Babaçu (*Attalea speciosa*), do óleo de fritura e de suas blendas nas proporções em massa (m/m) 75/25, 50/50, 25/75. Os óleos passaram por um processo de pré-tratamento para que posteriormente pudessem ser convertidos em biodieseis pela reação de transesterificação na temperatura de 65 °C por 90 minutos com o catalisador básico e metanol. Os óleos foram misturados para formar as blendas para posteriormente passarem pela reação de produção dos biodieseis. As caracterizações dos biocombustíveis e as normas utilizadas foram: índice de acidez (NBR 14448), viscosidade cinemática (NBR 10441), massa específica (ASTM D 4052), estabilidade oxidativa (EN 14112), poder calorífico (ASTM D5865) e teor de éster (EN 14103). A conformidade dos parâmetros analisados foi verificada de acordo com as especificações da Resolução 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os resultados obtidos dentro do exigido pela norma foram: índice de acidez, viscosidade, massa específica e poder calorífico superior. Com relação ao parâmetro estabilidade oxidativa obteve-se: biodiesel de babaçu (BB 100) 0,57 h, biodiesel blenda fritura/babaçu (BFB) 25/75 4,00 h, BFB 50/50 7,56 h, BFB 75/25 10,32 h e biodiesel de fritura (BF 100) 5,19 h. A conversão em ésteres metílicos obtida foi de: 91,97 % (BB 100), 88,10 % (BFB 25/75), 92,69 % (BFB 50/50) e 91,00 % (BFB 75/25).

**Palavras-chave:** Transesterificação. Blenda. Teor de éster. Estabilidade Oxidativa. Óleo de fritura.

## ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel that is generally originated from vegetable oils transesterification process or from animal fats. Besides, biodiesel can be a partially or totally substitute of petroleum diesel. Currently, in Brazil, the most used oilseed for the production of this biofuel is the soy (*Glycine max*), which causes two main problems: the dependence of a raw material and the competition between the fuel and the food, since the soy is an element that is in the diet of Brazilians. Therefore, it is necessary to seek new sources for the production of biodiesel. Babassu belongs to the palm trees family and is very common in the regions of Maranhão, Piauí and Tocantins. Babassu is rich in Lauric acid, which is an important saturated fatty acid that has a good oxidation stability. The frying oil, which was collected from a residence in Fortaleza, however, may be composed of any vegetable oil or animal fat, and is the result of cooking foods at high temperatures (between 160 e 220 °C). The frying oil is considered a residue and is inappropriately disposed in sewers, lakes and rivers, causing a huge environmental damage. In light of further considerations, this work had as objective the production of biodiesel from Babassu oil (*Attalea speciosa*), from frying oil and of their blends in mass proportions (m / m) 75/25, 50/50 and 25/75. The oils have passed through a pretreatment in order that they could later be converted into biodiesel by the transesterification reaction at the temperature 65 °C for 90 minutes with the basic catalyst and methanol. The oils were mixed to form the blends to later pass through the production reaction of biodieses. Characteristics of the biofuels and the respective standards were: acidity index (NBR 14448), kinematic viscosity (NBR 10441), specific mass (ASTM D 4052), oxidative stability (EN 14112), calorific value (ASTM D 5865) and ester content (EN 14103). The conformity of the analyzed parameters was verified according to the specifications of 45/2014 Resolution of the Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). The results obtained within the required were: acidity index, viscosity, specific mass and superior calorific value. Regarding the oxidative stability parameter, were obtained: babassu (BB 100) of 0,57 h, frying blend/babassu (BFB 25/75) of 4 h, frying blend/babassu (BFB 50/50) of 7:56 h, frying blend/babassu (BFB 75/25) of 10:32 h, and frying blend (BF 100) of 5,19 h. The conversion to methyl esters obtained was: BB 100 (91,97 %), BFB 25/75 (88,10 %), BFB 50/50 (92,69 %) e BFB 75/25 (91,00 %).

**Palavras-chave:** Transesterification. Blend. Ester content. Oxidative stability. Frying oil.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esboço reacional da transesterificação.....	24
Figura 2 – Corte transversal do fruto de babaçu.....	30
Figura 3 – Óleos de babaçu (A) e de fritura (B).....	38
Figura 4 – Fluxograma das etapas de pré-tratamento, caracterização dos óleos, transesterificação e ensaios físico químicos .....	39
Figura 5 – Extração do óleo de babaçu.....	40
Figura 6 – Neutralização do Óleo de Babaçu (A) e do óleo de fritura (B).....	41
Figura 7 – Lavagem do óleo de fritura .....	41
Figura 8 – Óleo de fritura (A) e processo de transesterificação (B).....	43
Figura 9 – Equipamento Rancimat 873 Metrohm .....	46
Figura 10 – Bomba Calorimétrica IKA- C1 .....	46
Figura 11 – Cromatógrafo Gasoso da Marca Varian 450- GC.....	47
Figura 12 – Biodiesel de Fritura (A) e Biodiesel de Babaçu (B) .....	49
Figura 13 – Biodieseis Produzidos. BF 100 (A), BFB 75/25 (B), BFB 50/50 (C), BFB 75/25 (D) e BB 100 (E) .....	51

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Oferta interna de energia no Brasil .....	21
Gráfico 2- Repartição da oferta de energia renovável .....	21
Gráfico 3 -Evolução da produção de biodiesel no Brasil .....	24
Gráfico 4- Evolução das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	25
Gráfico 5- Índice de acidez das matérias primas .....	48
Gráfico 6- Índice de acidez dos biodieseis .....	52
Gráfico 7- Massa específica dos biodieseis .....	53
Gráfico 8- Poder calorífico dos biodieseis .....	54
Gráfico 9- Viscosidade cinemática 40 °C dos biodieseis .....	55
Gráfico 10- Estabilidade oxidativa dos biodieseis .....	56
Gráfico 11- Teor de éster dos biodieseis .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens do uso do biodiesel .....	26
Tabela 2 – Características constantes de especificação do biodiesel .....	27
Tabela 3 – Teores de ácidos graxos do óleo de soja.....	29
Tabela 4 – Teores de ácidos graxos do óleo de babaçu.....	31
Tabela 5 – Normas técnicas utilizadas como referência para a caracterização dos biodieseis .....	37
Tabela 6 – Resultados da caracterização físico- químicas dos biodieseis de babaçu e fritura .....	50
Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química dos biodieseis de babaçu, biodiesel de fritura e biodiesel das blendas dos óleos .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BB 100	Biodiesel de Babaçu 100%
BF 100	Biodiesel de Fritura 100%
BFB 75/25	Biodiesel de Fritura 75% e Babaçu 25%
BFB 50/50	Biodiesel de Fritura 50% e Babaçu 50%
BFB 25/75	Biodiesel de Fritura 25% e Babaçu 75%
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
$M_{\text{óleo}}$	Massa do óleo
$M_{\text{solv}}$	Massa do solvente
MME	Ministério de Minas e Energia
RANP	Resolução da ANP
UFC	Universidade Federal do Ceará

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Fontes de Energia Renováveis.....	20
3.2 Biodiesel.....	22
3.2.1 <i>Reação de transesterificação</i> .....	23
3.2.2 <i>Produção de biodiesel no território brasileiro</i> .....	24
3.2.3 <i>Vantagens e desvantagens do biodiesel</i> .....	25
3.2.4 <i>Especificações técnicas do biodiesel</i> .....	26
3.3 Matérias-primas para o biodiesel.....	27
3.3.1 <i>Óleo de fritura</i> .....	28
3.3.2 <i>Óleo de babaçu</i> .....	29
3.4 Métodos de extração de óleos.....	31
3.5 Refinos dos óleos.....	31
3.5.1 <i>Neutralização</i> .....	32
3.5.2 <i>Lavagem</i> .....	32
3.5.3 <i>Secagem e filtração</i> .....	32
3.6 Blendas de óleos e biodieseis.....	32
3.7 Ensaio Físico-Químicos.....	33
3.7.1 <i>Índice de acidez</i> .....	33
3.7.2 <i>Viscosidade cinemática</i> .....	34
3.7.3 <i>Massa específica</i> .....	34
3.7.4 <i>Estabilidade oxidativa</i> .....	34
3.7.5 <i>Poder calorífico</i> .....	35
3.7.6 <i>Teor de Éster</i> .....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Normas Técnicas.....	37
4.2 Matérias-primas.....	38
4.2.1 <i>Óleo de fritura e Babaçu</i> .....	38

4.3 Pré-tratamento dos óleos .....	40
4.3.1 Neutralização.....	40
4.3.2 Lavagem.....	41
4.3.3 Desumidificação .....	42
4.3.4 Secagem com sulfato de sódio anidro .....	42
4.3.5 Produção dos biodieseis .....	42
4.4 Caracterização físico-química das amostras dos biodieseis e dos óleos .....	43
4.4.1 Índice de acidez .....	44
4.4.2 Viscosidade cinemática a 40 °C .....	44
4.4.3 Massa específica a 20 °C .....	45
4.4.4 Estabilidade oxidativa .....	45
4.4.5 Poder calorífico superior .....	46
4.4.6 Teor de Éster .....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1. Caracterização do índice de acidez das matérias-primas.....	48
5.2. Caracterização físico-química dos biodieseis de babaçu e fritura .....	49
5.3 Parâmetros de qualidade dos biodieseis .....	50
5.3.1 Índice de acidez .....	52
5.3.2 Massa específica a 20° C.....	52
5.3.3 Poder calorífico superior .....	54
5.3.4 Viscosidade a 40° C.....	55
5.3.5 Estabilidade Oxidativa .....	55
5.3.6 Teor de Éster .....	57
6. CONCLUSÃO.....	58
7. RECOMENDAÇÕES.....	59
REFERÊNCIAS .....	60

## 1. INTRODUÇÃO

De 2014 a 2017 as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) relacionadas com o consumo de combustíveis fósseis apresentam uma insignificante variação. A diferença é próxima de 0,2 % de um ano para o outro. Isso se deve principalmente a tendência mundial, particularmente, os países desenvolvidos, em diminuir a dependência dos combustíveis fósseis e concomitantemente ao aumento da geração de energias por fontes renováveis (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017).

As energias “limpas” têm ganhado cada vez mais espaços no mundo. Elas são bastante diversificadas sendo a eólica, solar e biomassa (biogás, etanol e biodiesel). Tendo em vista a preocupação da substituição da energia de origem fóssil a biomassa tem um papel fundamental. Em especial os combustíveis líquidos, como o biodiesel, contribuem de forma significativa no setor de transportes. Países como Alemanha, Brasil, Estados Unidos, Malásia, Argentina, França e Itália produzem uma grande quantidade desse biocombustível (UBRABIO, 2010).

A biomassa apresenta-se como uma das fontes de energias com um grande potencial a ser explorado, especialmente no Brasil. O país apresenta uma enorme variedade de espécies vegetais, clima favorável, extensas faixas de terra a serem utilizadas e é considerado uma nação agroindustrial. Isso proporciona o uso da biodiversidade para produção de energia, diminuição da dependência de combustíveis fósseis e a diversificação da matriz energética (ANEEL, 2016)

O Brasil foi o precursor na América Latina na produção de biocombustíveis. Incentivos governamentais como o Pró-Álcool (Programa Nacional do Álcool) e OVEG (Programa de óleos vegetais) ainda no século XX, foram motivados pela busca da autossuficiência energética e aumento do preço do petróleo no comércio internacional. Em 2003 lançou-se o Programa Nacional de produção e uso do biodiesel e no ano seguinte a Resolução nº 42 da ANP, obrigando a adição de 2% de biodiesel ao diesel (RAMOS, 2011). O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou, em 2017, o aumento do teor do biodiesel ao diesel para 10%, entrando em vigor a obrigatoriedade em março de 2018 (ANP, 2017).

O biodiesel é o biocombustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia extensa, provenientes da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais tendo como subproduto a glicerina (LÔBO, 2009). Visando o estudo das diversas espécies vegetais e o reaproveitamento de resíduos descartados na natureza, o óleo extraído da

amêndoa do babaçu (*Orbigny asp.*), o óleo de fritura residual e a mistura dessas duas matérias primas podem ser utilizados para produção de combustível como o biodiesel.

O coco babaçu é uma planta nativa da região brasileira, sendo uma espécie pertencente à família das palmáceas. É um vegetal de grande porte, cerca de 20 m de altura e é encontrado nas faixas de transição da floresta equatorial. Em todo o Brasil compreende uma área de 18,5 milhões de hectares tendo a região Nordeste concentrando a maior parte dessa palmeira, especialmente nos estados do Maranhão, Piauí e Tocantins (CAMPOS, 2006).

O óleo de babaçu possui boas características para produção de biodiesel. Com a composição de cerca de 44,0 % de ácido láurico, que é um ácido graxo de cadeia curta que favorece a reação de transesterificação (LIMA, 2007).

O óleo residual de fritura é considerado um resíduo que comumente é descartado de forma inadequada nos esgotos domésticos e industriais contaminando grandes aquíferos. Isso mostra a grande necessidade da reciclagem desse tipo de óleo por questões ambientais. Parte do óleo reciclado é utilizada para fazer sabões, ração animal e uma menor porcentagem para produção de biodiesel (BUMBA, 2014).

A fritura é a operação de produção de alimentos submersos em óleos em elevada temperaturas (entre 160 e 220 °C), causando o cozimento rápido. Esse processo gera a degradação das estruturas dos triglicerídeos gerando ácidos graxos livres (hidrólise) e reações de oxidação produzindo compostos com odor e sabor desagradável (CHRISTOFF, 2006).

A viabilidade da produção de biodiesel a partir da amêndoa de babaçu, da reciclagem do óleo de fritura residual e da blenda dessas matérias, pode ser importante para a economia e meio ambiente. No aspecto econômico, a possibilidade de novas fontes para produção desse biocombustível diminui a dependência da soja. Na perspectiva ambiental a alternativa da reutilização de resíduos descartados de forma inadequada, como os óleos de fritura, é uma grande vantagem.

O Brasil produz biodiesel principalmente através do óleo extraído da amêndoa de soja. Mas a soja também é um ingrediente presente na culinária brasileira, isso provoca uma competição indesejada entre o combustível e o alimento.

Diante do exposto, a necessidade de viabilizar novas fontes para produção do biodiesel é de grande relevância. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo estudo do óleo da amêndoa de babaçu, fritura e das blendas desses dois materiais visando a produção do biodiesel analisando as principais propriedades físico-químicas requeridas pela Resolução 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

A produção e caracterização de amostras de biodiesel de blendas dos óleos de babaçu e fritura, visando à investigação de conformidade com a Resolução ANP N° 45 de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Realizar o pré-tratamento dos óleos de fritura residual e de babaçu;
- Transesterificar os óleos de babaçu, fritura e suas blendas para a produção de biodiesel;
- Determinar as propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos dos óleos de babaçu, fritura e blendas dos dois materiais;
- Avaliar e comparar as propriedades físico-químicas das blendas com os parâmetros estabelecidos na Resolução ANP N° 45 de 25.8.2014.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Fontes de Energia Renováveis**

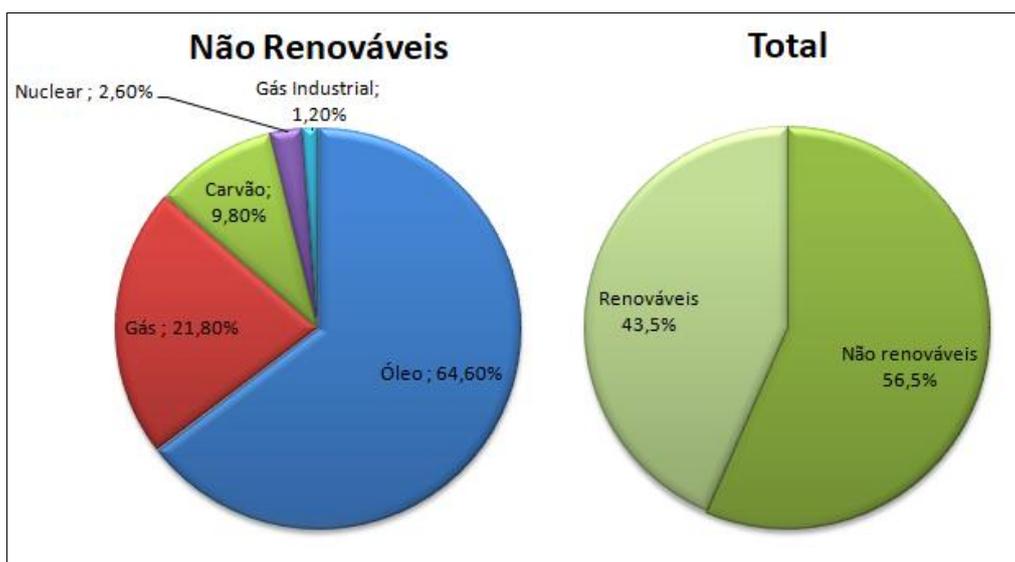
A matriz energética mundial está em um processo acelerado de transformação. Isso se deve principalmente pelo desenvolvimento das energias renováveis. Especialmente no setor elétrico e de transportes, alguns fatores os quais tem potencializado o avanço dessas energias são: preocupações com questões ambientais, progresso em tecnologias mais rentáveis, políticas públicas direcionadas e a busca pela independência energética de cada país. (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2016).

No final de 2015 aconteceu a 21ª Conferência das Partes (COP21) da Convenção Quadro das Nações Unidas Sobre Mudança do Clima (UNFCCC). Na ocasião 195 países se comprometeram em limitar ainda mais o aquecimento global. Do total desses países, 147 apresentaram o aumento das energias renováveis e a eficiência energética como contribuição para diminuição do problema do aquecimento do planeta. Avalia-se que 147 gigawatts (GW) de capacidade de energia elétrica renovável tenham aumentado em 2015, a capacidade de energia térmica renovável aumentou em 38 gigawatts térmicos (GWth) e a produção total de biocombustíveis também subiu (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2016).

No Brasil, por exemplo, a produção energética a partir das fontes renováveis tem crescido ou se mantido constante nos últimos anos. No ano de 2016, esse tipo de energia foi de 43,5 % do total do país sendo produzidos de biomassa da cana, hidráulica, lenha e carvão vegetal, lixo e outras renováveis. Contra 56,5 % das energias não renováveis tais como petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral, urânio e outras. A matriz energética brasileira é considerada umas das mais renováveis do mundo. Nos últimos anos a participação do país foi de 14,6 % da produção mundial de energia renovável. Isso tem acontecido pelo incentivo a essas tecnologias como também a diversificação da produtividade energética (MME, 2017).

O Gráfico 1 exemplifica a oferta de energia interna no Brasil de fontes não renováveis em toneladas equivalentes de petróleo (Mtep).

Gráfico 1- Oferta interna de energia no Brasil

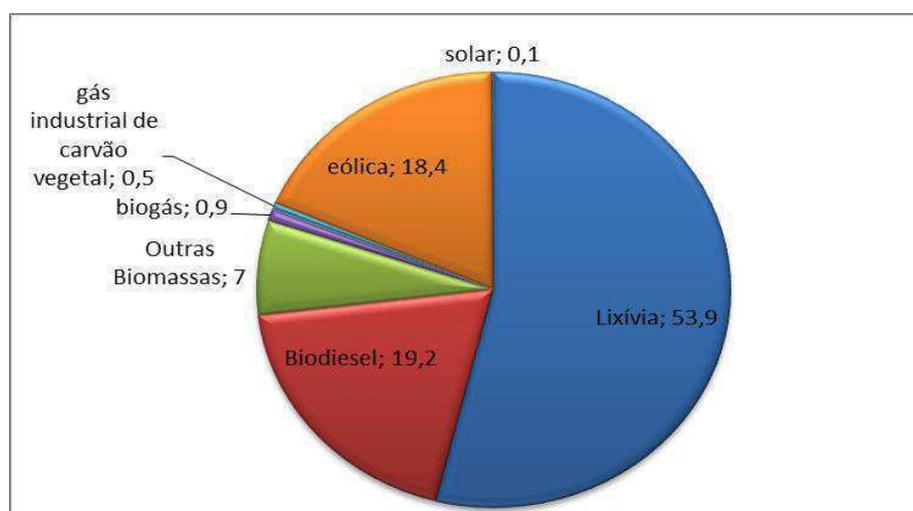


Fonte: Ministério de Minas e Energias 2017

Na repartição da oferta interna de energia renovável no Brasil tomando como base o ano de 2016 temos a contribuição da lixo (53,9%), biodiesel (19,2%), outras biomassas (7%), biogás(0,9%), gás industrial de carvão vegetal(0,5%), eólica(18,4%) e solar(0,0%) (BEN, 2017).

No Gráfico 2 está apresentada a porcentagem de contribuição de alguns tipos das energias renováveis no Brasil no ano de 2016.

Gráfico 2- Repartição da oferta de energia renovável



Fonte: Balanço Energético Nacional 2017

Em 2016, os combustíveis provenientes de energias renováveis contribuíram com 4 % do combustível mundial no transporte rodoviário. A maior contribuição no setor de transportes foi dos biocombustíveis líquidos (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY, 2017). O Brasil é o segundo maior produtor do mundo atrás dos Estados Unidos. Com a produção de etanol proveniente da cana-de-açúcar e o biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais, o país foi um dos precursores na busca de substituir os combustíveis fósseis por fontes de energias mais limpas. Em 1970, o governo brasileiro lança o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) e em 2004 o Programa Nacional de Biodiesel (PNPB) (RIBEIRO, 2017).

### **3.2 Biodiesel**

O Biodiesel é um combustível biodegradável substituto do diesel originado por meio de recursos renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, produzido geralmente a partir do processo de transesterificação, reação em meio alcalino na presença de álcool (etanol ou metanol) e catalisador, que origina dois produtos: o éster e a glicerina (RAMOS, 2016).

Não há uma exatidão das informações a cerca da data e dos autores em que os óleos e gorduras foram utilizados para a produção de combustível renovável no mundo pela primeira vez, mas no ano de 1900, Rudolf Karl Diesel, apresentou um motor que funcionou a base de óleo de amendoim durante a Feira Internacional de Paris. Alguns anos depois, houve um desenvolvimento de mais novas alternativas para o uso dessa fonte de energia especialmente devido à crise do petróleo durante as duas grandes Guerras Mundiais (PINHO, 2017).

Os óleos vegetais, como é o caso da oleaginosa de amendoim utilizado por Rudolf Diesel, possuem uma elevada viscosidade, não apresentando um bom desempenho em motores a combustão. Era necessário o desenvolvimento de técnicas para tornar as oleaginosas em combustíveis viáveis (PEREIRA, 2015). Na década de 30, houve alguns estudos realizados na Bélgica utilizando ésteres etílicos e metílicos, o que seria chamado de biodiesel (PINHO, 2017).

Muitos países começaram a investir em tecnologias para produção de biocombustíveis na década de 70, especialmente Estados Unidos, França e Alemanha,

introduziam o biodiesel, diesel renovável e o bioquerosene em suas matrizes energéticas (PINHO, 2017).

O Brasil, em conformidade com o cenário mundial, começou a se preocupar com fontes alternativas de energias renováveis. Em 1977, o engenheiro químico Expedito de Sá Parente apresentou um processo de obtenção do biodiesel, que naquela época era considerado inovador. Utilizou reações químicas que, segundo o próprio engenheiro, já estavam na literatura há mais de 50 anos, a exemplo disso, a transesterificação. O país assim passou a ser um dos pioneiros em desenvolver pesquisas nesse combustível vegetal a partir de tais processos (TEIXEIRA, 2010).

Em 1975, o país lança o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) e alguns anos depois o Plano de Produção de óleos vegetais para fins energéticos (Pró-Óleo). Este segundo devido aos convidativos preços do petróleo foi aos poucos sendo abandonado. Apenas em meados de 1990, devido a grande preocupação com problemas ambientais e do clima, voltara-se a atenção para produção do diesel renovável. Em 2003, devido a grande crise do petróleo gerado pela tensão no oriente médio é lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Posteriormente em 2005, o Biodiesel seria obrigatoriamente colocado como biocombustível na matriz brasileira pela Lei Nº 11.097 de 13 de Janeiro (BIODIESELBR, 2017).

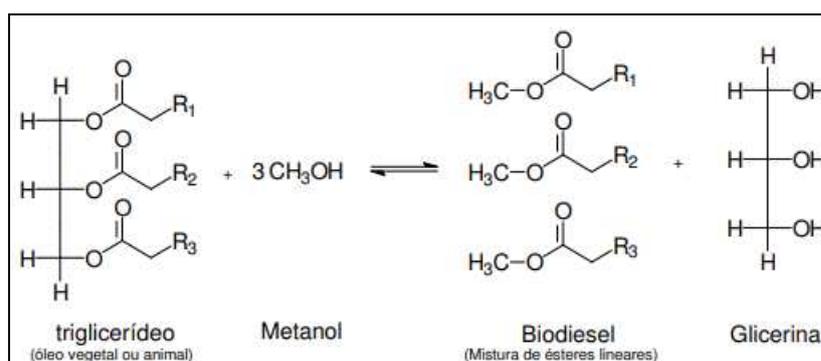
No Brasil, por Lei, houve uma adição obrigatória do biodiesel ao diesel de petróleo. Em 2008, essa adição seria de 2%. Aumentou-se cerca de 1% ao ano a mistura, chegando em 2014 em 7%. Em março de 2018 entrou em vigor a obrigatoriedade da adição de 10% de biodiesel ao diesel. Com isso o país avança na sua busca por diversificação da matriz energética renovável, e sucessivamente, contribui para o desenvolvimento tecnológico sustentável (ANP, 2017).

### ***3.2.1 Reação de transesterificação***

Vários processos podem ser utilizados para a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais tais como, craqueamento, esterificação ou a transesterificação, este último sendo o mais utilizado para a produção do biodiesel.

A transesterificação consiste de uma rota convencional que visa transformar óleos vegetais ou gorduras animais em combustível. São três reações sucessivas de triglicerídeos e metanol ou etanol na presença de um catalisador gerando uma mistura de três ésteres lineares e uma molécula de glicerol (MACHADO, 2010). A Figura 1 ilustra esse sistema.

Figura 1 – Esboço reacional da transesterificação



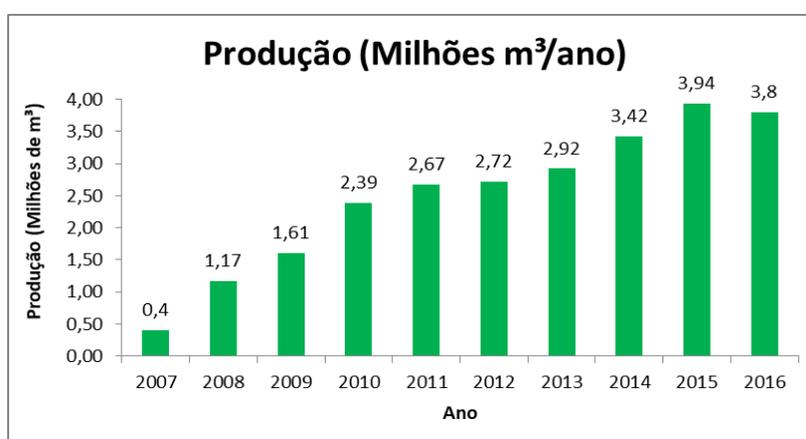
Fonte: (MACHADO, 2010)

### 3.2.2 Produção de biodiesel no território brasileiro

No ano de 2016, o Brasil se manteve com uma produção de biodiesel bastante significativa, sendo umas das maiores do mundo. A produção foi de 3,80 milhões de m<sup>3</sup>. Isso correspondeu a 51,3% da capacidade total de produção desse combustível. No entanto, comparando a evolução da produtividade de 2007 a 2016, percebe-se um decréscimo de 3,55% comparando os dois últimos anos (ANP, 2017b).

O Gráfico 3 apresenta a evolução da produção de biodiesel no território brasileiro em milhões m<sup>3</sup> de 2007 a 2016.

Gráfico 3 -Evolução da produção de biodiesel no Brasil



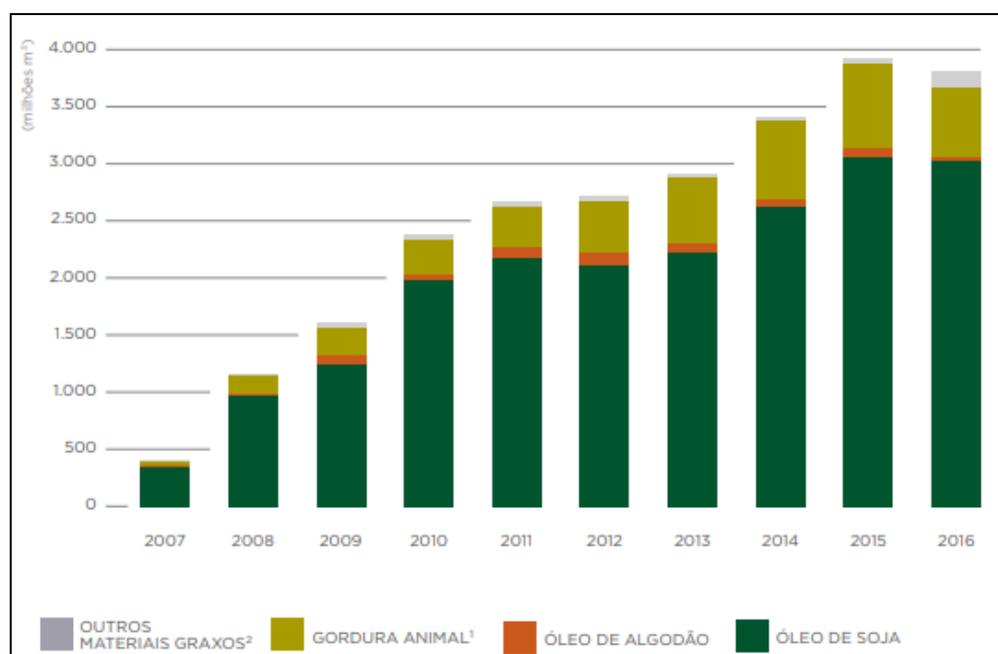
Fonte: Anuário Estatístico ANP, 2017.

As matérias-primas mais utilizadas para obtenção do biodiesel no Brasil, ainda permanecem sendo: óleo de soja, gordura animal, algodão e outros materiais graxos. O óleo

de soja se mantém sendo a principal fonte com 79,1% do total, a gordura animal usada equivale 16,3%, o óleo de algodão 1% e outros materiais graxos 3,5%. A participação da gordura animal é proveniente do boi, do frango e do porco. Já em outros materiais graxos são empregados os óleos de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo e fritura residual (ANP, 2017).

O Gráfico 4 a seguir, mostra os dados oficiais sobre a evolução do quantitativo das matérias prima utilizadas desde do ano de 2007 a 2016 em milhões m<sup>3</sup>. Observa-se um aumento significativo na utilização de outros materiais graxos, especialmente no ano de 2016.

Gráfico 4- Evolução das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Anuário Estatístico ANP, 2017.

### 3.2.3 Vantagens e desvantagens do biodiesel

Diante da grande preocupação com problemas ambientais em todo o mundo e o crescimento econômico sustentável, uma das principais vantagens do biodiesel está na substituição do diesel de origem fóssil. Isso gera uma grande diminuição dos principais responsáveis do agravamento do efeito estufa que são a emissão de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e outros poluentes. A Tabela 1 a seguir mostra mais algumas vantagens do uso do biodiesel (FERNANDES, 2008).

Tabela 1 – Vantagens do uso do biodiesel

Características do Biodiesel	Propriedades
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Economicamente e socialmente atraente	Geração de emprego e renda especialmente na agricultura familiar, promovendo também a inclusão social.
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de: partículas de carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Fonte: Fernandes, 2008

As principais desvantagens que podem ser citadas do biodiesel são: provável desmatamento para o plantio das oleaginosas, alta dos preços dos alimentos devido à competição do combustível com a soja, a grande quantidade de glicerina proveniente da produção e o aumento das emissões de Óxido de Nitrogênio (CARVALHO, 2012).

### ***3.2.4 Especificações técnicas do biodiesel***

Para comercialização do biodiesel, por exemplo, no Brasil, deve se seguir um rigoroso controle de qualidade seguindo normas nacionais e internacionais, garantindo as especificações técnicas, segurança e exigências do mercado. No país, a responsável pela a fiscalização é a Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Atualmente, através da Resolução ANP n°45/2014 se estabelece as obrigações a

serem atendidas para a comercialização do produto. A Tabela 2 a seguir, explicita algumas análises necessárias segundo a Resolução da ANP.

Tabela 2 – Características constantes de especificação do biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISSO 304
Poder calorífico superior	MJ/kg	*42,2866	-	5865	-
Estabilidade à oxidação	h	8	-	-	EN 14112 EN 15751
Índice de acidez, Max	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN 14104
Teor de éster mínimo	% massa	96,5	15764	-	EN 14103

\*Limite em comparação com poder calorífico superior do diesel.

Fonte: ANP, 2014

### 3.3 Matérias-primas para o biodiesel

Os óleos de fritura residual proveniente do uso doméstico, comercial e industrial podem ser utilizados na produção do biodiesel assim como o óleo vindo da oleaginosa de babaçu (*Attalea speciosa*). Estes foram objeto de estudo deste trabalho na produção dos biocombustíveis.

### 3.3.1 Óleo de fritura

Os óleos de fritura residuais são resultados do uso de óleos vegetais ou animais, especialmente no cozimento de alimentos. Sofrendo degradação devido as altas temperaturas entre 160 e 220 °C, ocorre modificação nas suas características químicas, físicas e organolépticas. Outras modificações percebidas nesse resíduo são: aumento do calor específico, escurecimento, aumento da viscosidade, acidez e odor desagradável (DIB, 2010).

Os óleos residuais são produzidos em ambientes domésticos, lanchonetes, restaurantes, cozinhas industriais e outros. Seu descarte de forma inadequada em esgotos, lagos e rios têm trazido grandes problemas ambientais e econômicos no Brasil. Um destino adequado para os óleos de fritura residual seria a produção do biodiesel (CASTELLANELLI, 2008).

A problemática do descarte indevido dos óleos de fritura pode ser amenizada com a conscientização da população, mas a reciclagem desse resíduo pode ter uma influência maior ainda. Segundo Célia Marcondes (2015) presidente da Associação Brasileira de Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de Óleo Comestível, o reaproveitamento representa apenas 10% do que se descarta em esgotos e lagos. Do óleo reciclado 70% é utilizado para a produção do biodiesel e os restantes dos 30% é utilizado em uma ampla cadeia industrial que inclui sabão, ração animal, tintas e velas

Para Christoff (2006) existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel:

“a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas.”

Grande parte do óleo usado nas frituras é o produto obtido da soja. A Tabela 3 a seguir mostra a composição desta oleaginosa.

Tabela 3 – Teores de ácidos graxos do óleo de soja

Ácidos graxos	Composição (%)	Tipo
C 12:0	0,1 (máx)	Láurico
C 14:0	0,2 (máx)	Mirístico
C 16:0	9,9 - 12,2	Palmítico
C 16:1 (9)	Traços- 0,2	Palmitoléico
C 18:0	3,0 - 3,4	Esteárico
C 18:1 (9)	27,7 - 26,0	Oléico
C 18:2 (9, 12)	49,7 - 56,9	Linoléico
C 18:3 (9,12, 15)	5,5 – 9,5	Linolênico
C 20:0	0,2 – 0,5	Araquídico
C 20:1 (5)	0,1 – 0,3	Gadoléico
C 22:0	0,3 -0,7	Behênico
C 22:1	0,3 (máx)	Erúcico
C 22:2	0,4 (máx)	Lignocérico

Fonte: NETO, 2000

O principal éster encontrado nesta oleaginosa é o linoleico (C18:2), que possui em sua estrutura duas insaturações com a composição 56,9% (NETO, 2000).

### 3.3.2 Óleo de babaçu

O coco babaçu é um fruto da família das palmeiras da espécie *Attalea speciosa* que pode ser classificado como *Orbignya oleifera*, *Orbignya artiana* ou *Orbignya phalerata*. Sendo uma espécie nativa do Brasil é encontrado basicamente na Mata Atlântica da Bahia e Amazônia, mas comumente também nas regiões do Maranhão, Piauí e Tocantins. Com o crescimento natural podendo chegar a 20 m de altura, cada planta pode gerar cerca de 2000 frutos anualmente. A frutificação de cocos, muito resistentes e ricos em óleo, arranjados em cachos formados de epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas (CHAVES; MACHADO; ANTONIASSI, 2006).

O babaçu possui frutos ovais alongados, de coloração castanha, que surgem no período de agosto a janeiro. A polpa é oleosa e farinácea com cerca de quatro sementes oleaginosas. A composição dos cocos é média da seguinte forma: mesocarpo com 20,4%,

mesocarpo com 58,4%, com epicarpo com 12,6% e as amêndoas que são ricas em óleos com 8,6%. Esta planta não pode ser considerada uma oleaginosa, pois possui apenas cerca de 4% de óleo. A Figura 2 abaixo ilustra um corte transversal do coco babaçu (SANTOS, 2016).

Figura 2 – Corte transversal do fruto de babaçu



Fonte: SANTOS, 2016

A palmeira do babaçu é utilizada de várias formas, tendo um papel social e econômico importante no Brasil. O coco é utilizado na fabricação de produtos de limpeza e higiene. O lenho é usado como adubo ou na construção de casas, os óleos extraídos das amêndoas são utilizados na alimentação. A farinha do mesocarpo é rica em amido e sais minerais. Com a casca se faz carvão. A composição dos ácidos graxos é importante para determinação da qualidade de um óleo e seu valor nutricional. O babaçu tem propriedades físico-químicas que favorecem a produção também de biocombustíveis (SILVA, 2014).

A Tabela 4 mostra os teores de ácidos graxos no óleo de babaçu, sua composição e cada tipo. Observando o predomínio do ácido graxo láurico, compostos de cadeiras curtas, com cerca de 40 a 55% da composição do óleo, que aumentam a eficiência da reação de transesterificação, sendo possível a produção de um biodiesel de boa qualidade.

Tabela 4 – Teores de ácidos graxos do óleo de babaçu

Ácidos graxos	Composição (%)	Tipo
C 8:0	2,6 - 7,3	Cáprico
C 10:0	1,2 - 7,6	Caprílico
C 12:0	40 – 55	Lauríco
C 14:0	11 – 27	Mirístico
C 16:0	5,2 – 11	Palmítico
C 18:0	1,8 - 7,4	Esteárico
C 18:1	2,0 - 9,0	Oleíco
C 18:2	1,4 - 6,6	Linoleíco

Fonte: SANTOS, 2016

### 3.4 Métodos de extração de óleos

Os métodos mais comuns na extração de óleos das sementes são a prensagem e extração por solvente (Soxhlet) geralmente utiliza-se o hexano. Pode-se também utilizar as duas técnicas em conjunto de forma a melhorar a eficiência de extração. O processo de prensagem mecânica consiste no esmagamento do grão para a obtenção do óleo. O processo de extração utilizando o Soxlet é utilizado solventes apolares com ponto de ebulição até 70°C. (FREITAS ,2007).

### 3.5 Refinos dos óleos

Os óleos que passam pelos processos de extração mecânica ou por solvente são considerados brutos, pois possuem muitas impurezas que podem modificar o processo de produção do biodiesel tornando-o ineficiente. Tais contaminantes são: fosfolípidos, ácido graxos livres, tocoferóis, sais de cálcio, cetonas, aldeídos. Estes podem conferir efeitos indesejados como formação de emulsões, odor desagradável, umidade excessiva, oxidação, acidez e outros. Portanto se torna necessário o processo de refino das matérias usadas na reação. As principais etapas são: neutralização, lavagem, desumidificação (RAMALHO, 2013).

### **3.5.1 Neutralização**

A presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais promove uma reação com os glicerídeos e conseqüentemente há o aumento da acidez com o decorrer do tempo. Estes ácidos são eliminados geralmente através da reação com soda cáustica (NaOH) em aquecimento, pois são transformados em sabão que serão removidos posteriormente por processo de separação física (PRADO, 2014).

### **3.5.2 Lavagem**

Após a etapa de neutralização, o óleo ainda apresenta uma pequena quantidade de sabão proveniente do processo de neutralização alcalina. Estas impurezas podem interferir na reação de transesterificação. Assim, o óleo deve passar por um processo de lavagem que geralmente é feito com água a temperatura ambiente e água a 90 °C (ENCARNAÇÃO, 2008).

### **3.5.3 Secagem e filtragem**

Para que o óleo esteja refinado é necessário retirar resquícios de água que ainda há nos óleos devido a lavagem. Esta quantidade de umidade está emulsificada no óleo, para tanto se faz necessário o aquecimento do material. A secagem em elevada temperatura pode gerar a degradação, pois a água atua como oxidante, sendo muito importante o monitoramento do processo. Pode ser feito a desumidificação à vácuo de forma a evitar a oxidação da substância. Ainda de forma a garantir o menor teor de umidade, usa-se um pouco de sulfato de sódio anidro. E para separação dessa substância utiliza-se uma secagem simples (SANTOS, 2010).

## **3.6 Blendas de óleos e biodieseis**

Em busca de novas matérias primas para a produção de biodiesel, com o objetivo de diminuir a dependência que hoje há em relação a algumas oleaginosas, como a soja, cresce as pesquisas de blendas desse combustível. As blendas consistem na mistura de duas ou mais matérias de forma a melhorar as propriedades do biocombustível e se enquadrar nas normas e

padrões de qualidade estabelecidos pela ANP. A mistura pode ser tanto dos óleos para a produção do bicomcombustível, como também dos biodieseis.

As variedades de estruturas moleculares que os óleos possuem podem ser usadas como uma grande alternativa para produção de um biodiesel de melhor qualidade. Os diferentes tipos de ésteres peculiares de cada espécie podem ser combinados na proporção adequada, produzindo um produto com propriedades físico-químicas bastantes vantajosas e mais eficientes para o combustível. O objetivo é aproveitar a qualidade efetiva que cada oleaginosa possui. As propriedades são acidez, estabilidade oxidativa e viscosidade e outras (MELO, 2014).

O óleo de babaçu tem propriedades excelentes para a produção de um biodiesel de qualidade. Possuindo ácidos graxos saturados e insaturados, com a predominância do ácido láurico há uma boa eficiência da reação de transesterificação devido a cadeias carbônicas curtas (SANTOS, 2008).

### **3.7 Ensaio Físico-Químicos**

#### **3.7.1 Índice de acidez**

A quantidade de ácidos graxos livres é de grande importância na qualidade dos óleos e gorduras. Ela indica o grau de deterioração do produto. O aumento do índice de acidez constitui uma maior quebra das cadeias da oleaginosa. Isso ocorre especialmente devida degradação que elas estão submetidas durante a estocagem no decorrer da produção de biodiesel. Esse é um importante parâmetro exigido pela norma nacional de comercialização do biocombustível no território nacional (OLIVEIRA, 2012).

O armazenamento do óleo deve ser de forma adequada, pois aquecimento, umidade, exposição à luz podem favorecer formação ésteres livres formando ácidos carboxílicos, indicando a degradação. No biodiesel o alto índice de acidez pode ocasionar deposição de sedimentos no motor, desgaste da bomba e filtro de combustível. As oleaginosas ou o biodiesel podem ser facilmente neutralizados com uma base como o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). O método recomendado pela ANP, ABNT NBR 14448 e estabelece limite máximo de acidez de 0,5 mg de KOH/g de amostra (MIYASHIRO, 2011).

### **3.7.2 Viscosidade cinemática**

A viscosidade pode ser definida como a resistência que um fluido apresenta ao escoamento, devido ao atrito interno entre as camadas do líquido. Esta propriedade no biodiesel é influenciada com o comprimento da cadeia carbônica e a intensidade de saturação. O elevado grau dessa propriedade influencia na queima na câmara de combustão do motor. O uso desse combustível em desacordo com os padrões exigidos na legislação ocasiona deposição de resíduos nas partes internas do motor (CUNHA, 2008).

Os glicerídeos que não reagirem no processo de obtenção do biodiesel, os sabões residuais e os produtos provenientes da degradação oxidativa, são responsáveis pelo o aumento da viscosidade desse combustível. A resolução da ANP 45/2014 determinou o método ABNT NBR 10441 para determinação da viscosidade cinemática a 40°C, estabelecendo o limite aceitável entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s (LÔBO, 2009).

### **3.7.3 Massa específica**

A massa específica é uma propriedade física dada pela a relação entre massa compactada de uma substância e volume ocupado por ela. No biodiesel esta é influenciada diretamente pelo comprimento da cadeia carbônica, número de insaturações presente na molécula e algumas impurezas como álcool. O óleo diesel possui uma massa específica menor que a do biodiesel e para algumas normas é exigido um limite entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup> para ambos pela norma RANP 07/08. Um dos métodos utilizados para determinar esta propriedade é o ASTM D4052 utilizando decímetros digitais (LÔBO, 2009).

### **3.7.4 Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa é um fator importante na qualidade do biodiesel. No processo de estocagem o material pode estar disposto ao ar, luz, água, traços de metais e calor causando a oxidação do combustível. A degradação hidrolítica do biodiesel é devido à umidade juntamente com monoglicerídeos, diglicerídeos que são fatores que emulsificam em contato com água. Todos esses fatores acarretam a oxidação do produto (MACHADO, 2010).

A insaturação dos ésteres, como, também, a posição das duplas ligações na cadeia carbônica influenciam na estabilidade oxidativa do biodiesel. E essas propriedades estão relacionadas com as matérias primas usadas para fazer o biodiesel. A eficiência da conversão no processo de transesterificação influencia grandemente na estabilidade a oxidação, pois quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres que não reagiu maior a probabilidade de degradação da matéria (MELO, 2014).

Como exposto anteriormente a constituição do combustível vegetal está relacionada com a composição majoritária dos ácidos graxos da matéria prima utilizada. Assim também, estabilidade a oxidação dos biodieseis está diretamente ligada à estrutura molecular que o constitui. Grande parte das oleaginosas utilizadas para produção desse biocombustível possui ácidos graxos insaturados como oleico, linoleico e o linolênico, favorecendo a oxidação devido a facilidade de quebra de ligações. Alguns óleos que possuem ácidos saturados como o láurico e o palmítico, por exemplo, são poucos utilizados (RAMOS, 2017).

A ANP na sua resolução RANP 45/2014 utiliza a norma europeia EN 14214. É usando para esta análise o método Rancimat, a uma temperatura de 110 °C com a estabilidade oxidativa do biodiesel com valor mínimo de 8 h.

### ***3.7.5 Poder calorífico***

O poder calorífico de uma substância representa quantidade de calor liberado na combustão completa do material. Esta medida termodinâmica apresenta a energia contida no combustível para o funcionamento do motor, tendo como unidades kcal/kg ou MJ/kg (SCHUARÇA,2014). Para o biodiesel, não há uma regulamentação específica para esta medida, tendo por tanto que comparar com o poder calorífico do diesel Na avaliação de combustíveis o poder calorífico pode ser classificado de duas formas: poder calorífico superior e inferior.

O Poder Calorífico Superior (PCS) não leva em consideração as perdas de energia com a evaporação da água presente no combustível, mas quantifica a quantidade de calor liberada pela queima de modo que a água proveniente da combustão esteja em estado líquido (DIONIZIO, 2017). O Poder Calorífico Inferior (PCI) considera a água no estado de vapor e quantifica a energia interna de um combustível.

### ***3.7.6 Teor de Éster***

A quantidade de ésteres é uma propriedade físico-química que está relacionada à pureza do biodiesel. Quanto maior a porcentagem em massa na amostra, melhor foi a conversão de ácidos graxos livres em ésteres, ou seja, maior eficiência da reação de produção. Uma maior qualidade desse biocombustível promove uma combustão mais limpa e completa (GASPIRINI, 2010).

Em março de 2008 a ANP estabeleceu uma porcentagem de 96,5% do teor de éster para a produção do biodiesel. Anteriormente a resolução 42 desse mesmo órgão já havia estabelecido o método cromatográfico com detector por ionização em chama, utilizando a norma europeia EN 14103 para a análise quantitativa dessa propriedade (MARQUES, 2010).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão exibidos os materiais, os procedimentos, os ensaios e os métodos de análises para as caracterizações físico-químicas das amostras dos biodieseis separadamente e suas respectivas blends. O experimento foi desenvolvido no Larbio (Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

### 4.1 Normas Técnicas

As análises físico-químicas foram realizadas utilizando o livro de Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz e de acordo com o manual da Tecbio (Tecnologia Bioenergética Limitada). As normas usadas estão especificadas na Resolução ANP n°45/2014 e foram utilizadas ASTM (American Society for Testing & Materials), EN (European Standard), AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Na Tabela 5 a seguir estão listados os procedimentos usados com as respectivas normas.

Tabela 5 – Normas técnicas utilizadas como referência para a caracterização dos biodieseis

Parâmetro Analítico	Norma técnica adotada
Índice de acidez (mg KOH/g)	ABNT NBR 14448
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	ABNT NBR 10441
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D 4052
Estabilidade oxidativa (horas)	EN 14112
Poder calorífico Superior (MJ/kg)	ASTM D 5865
Teor de Éster (% massa)	EN 14103

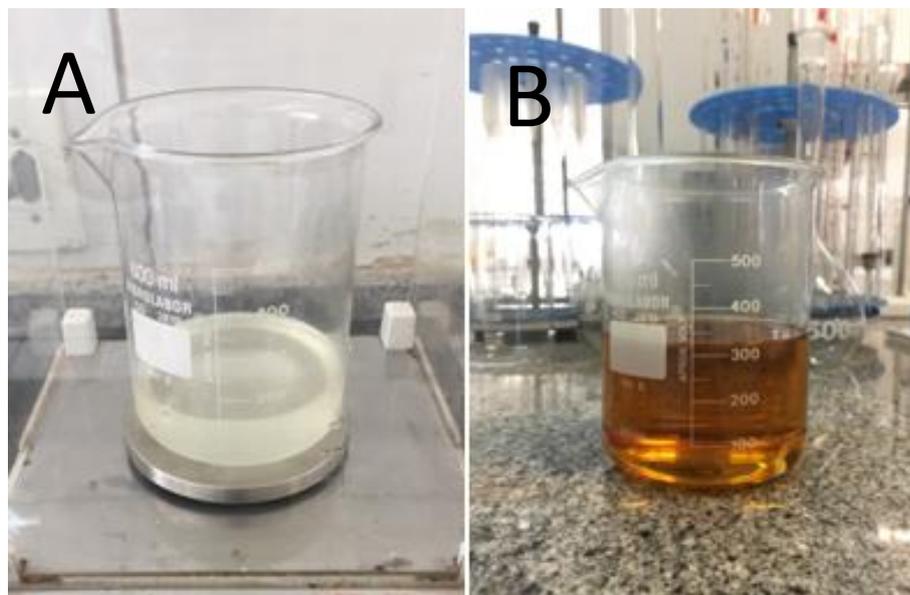
Fonte: Próprio autor

## 4.2 Matérias-primas

### 4.2.1 Óleo de fritura e Babaçu

A amostra de óleo de fritura foi gentilmente cedida por uma residência da cidade de Fortaleza. O óleo de babaçu foi extraído da amêndoa adquirida no comércio local da cidade de Teresina-PI. Os óleos (Figura 3) de babaçu (A) e fritura (B) passaram por pré-tratamento para a produção do biodiesel.

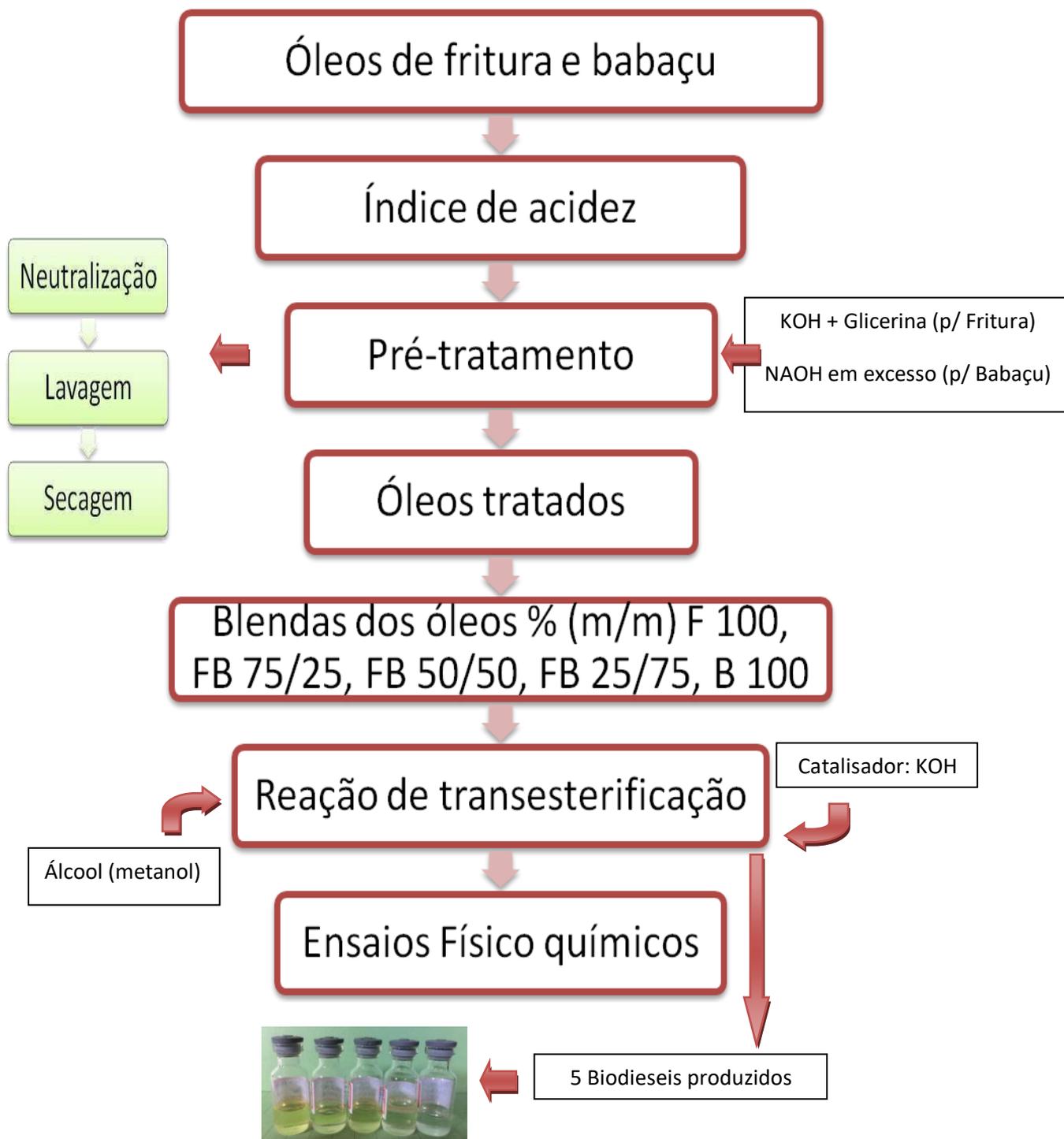
Figura 3 – Óleos de babaçu (A) e de fritura (B)



Fonte: Próprio autor

A Figura 4 mostra o fluxograma dos procedimentos adotados até a reação de transesterificação.

Figura 4 – Fluxograma das etapas de pré-tratamento, caracterização dos óleos, transesterificação e ensaios físico químicos



Fonte: Próprio autor.

A extração do óleo de babaçu, Figura 5, foi realizada em Soxhlet, com hexano como solvente.

Figura 5 – Extração do óleo de babaçu



Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Pré-tratamento dos óleos

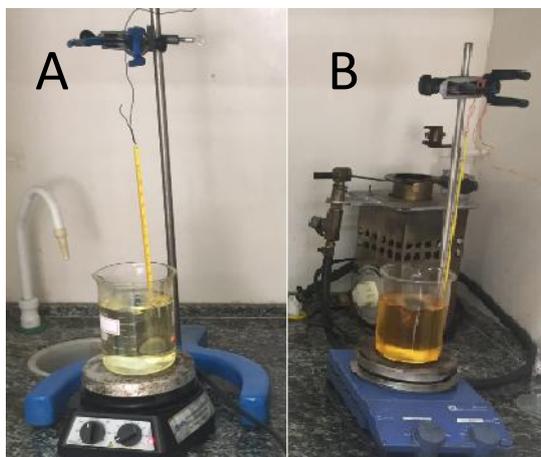
Os óleos de fritura e de babaçu passaram por etapas de pré-tratamento antes do processo de produção dos biodieséis. Para tal finalidade foi usado a seguinte sequência: neutralização, lavagem, desumidificação e secagem com sulfato de sódio anidro.

#### 4.3.1 Neutralização

A neutralização foi realizada por dois métodos. No óleo de fritura usou-se hidróxido de potássio e glicerina para auxiliar no processo de neutralização. No procedimento de redução da acidez do babaçu, utilizou-se apenas hidróxido de sódio em excesso (30% em relação da quantidade de NaOH calculada pelo índice de acidez) . A quantidade de reagente para ambas as etapas foi calculada pelo índice de acidez das matérias brutas. Os processos,

Figura 6, foram realizados sob agitação magnética lenta e aquecimento (55 °C) por 40 minutos. Em seguida, deixou-se em repouso para a separação das fases óleo e sabão.

Figura 6 – Neutralização do Óleo de Babaçu (A) e do óleo de fritura (B)



Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Lavagem

Na proporção de 10% da massa do óleo, foi adicionada água destilada após a neutralização, sendo colocado em repouso por 30 minutos para decantação de possíveis contaminantes. Foram realizados três processos de lavagem à temperatura ambiente. A Figura 7 mostra a etapa de lavagem do óleo de fritura.

Figura 7 – Lavagem do óleo de fritura



Fonte: Próprio autor.

### 4.3.3 Desumidificação

Os óleos foram colocados sob agitação magnética e aquecimento na temperatura de 105 °C. Este procedimento foi realizado por 30 minutos visando retirar a umidade contida no óleo.

### 4.3.4 Secagem com sulfato de sódio anidro

Após o processo de secagem, foi adicionado na proporção de 5% da massa do óleo o sulfato de sódio anidro e a mistura foi filtrada no funil de Buchner. O objetivo é retirar a umidade ainda existente.

### 4.3.5 Produção dos biodieseis

Os óleos foram separados para produção de dois biodieseis, cada um isoladamente. Houve a mistura dos óleos de fritura e babaçu para a produção das blendas em porcentagem em massa (m/m) de 75/25, 50/50 e 25/75 para formação dos outros biodieseis. A produção dos biocombustíveis foi realizada pela reação de transesterificação utilizando como reagente o álcool metílico (metanol) e com o catalisador hidróxido de potássio (KOH). A mistura foi colocada em um balão de fundo redondo sob agitação e aquecimento de 65 °C, durante 90 minutos. Na Figura 8 está apresentado o aparato experimental da reação. Após o processo, colocou-se o material no funil de separação para remoção da glicerina, a parte mais densa do produto final.

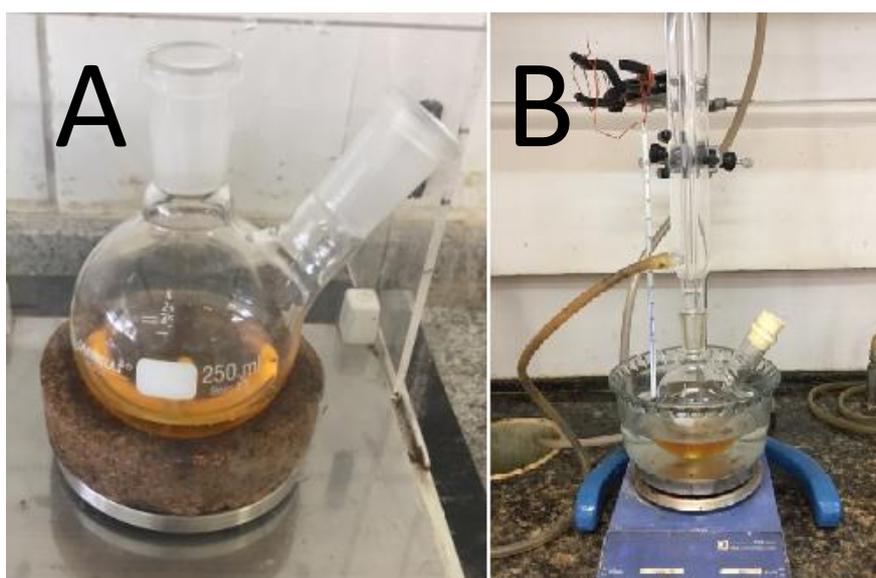
A massa de catalisador foi calculada (Equação 1) usando os índices de acidez das oleaginosas e a pureza do catalisador (KOH). A quantidade do agente de transesterificação (álcool metílico) foi calculada na base de 20% da massa do óleo conforme a Equação 2.

$$M_{cat} = M_{\acute{o}leo} \cdot \left( \frac{\%KOH}{100} + \frac{IA}{1000} \right) \cdot \left( \frac{1}{Pureza\ do\ KOH} \right) \quad (1)$$

$$M_{solv.} = 0,2 \times M_{\acute{o}leo} \quad (2)$$

Para a remoção da glicerina residual o catalisador da reação, os biodieseis passaram por alguns processos como: lavagem e secagem. O primeiro foi realizado três vezes, em um intervalo de 30 minutos, com água destilada na base de 10% da massa do biodiesel, sendo duas lavagens à temperatura ambiente e uma com água a 90 °C. O segundo procedimento consistiu na desumidificação dos biocombustíveis gerados. Foi utilizada a chapa de aquecimento onde os combustíveis estiveram sujeitos à temperatura de 105 °C e agitação magnética durante 45 minutos.

Figura 8 – Óleo de fritura (A) e processo de transesterificação (B)



Fonte: Próprio autor.

#### 4.4 Caracterização físico-química das amostras dos biodieseis e dos óleos

As amostras de biodieseis obtidas pela transesterificação dos óleos de fritura, babaçu e blendas passaram pelas análises físico-químicas. As propriedades analisadas foram: índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, poder calorífico superior, teor de éster e estabilidade oxidativa. Os óleos também passaram pela análise do índice de acidez.

#### 4.4.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um dos principais fatores analisados antes da produção do biodiesel, pois indica a qualidade do óleo e que pode interferir diretamente na reação de transesterificação por catálise básica (MELO, 2009). Para determinação desta análise foi utilizada a norma ABNT NBR 14448.

Inicialmente pesou-se 2 g em um erlenmeyer de 125 mL. Logo após, adicionou-se uma solução éter etílico - álcool etílico (2:1) ambos da marca Vetec. Utilizou-se como indicador para esta análise a fenolftaleína 1%. Para a titulação usou-se uma solução de NaOH, previamente preparada com o fator de 1,058 (F). Com o volume (V) medido após a titulação utilizou-se a Equação 3 para o resultado final obtendo a média das triplicatas.

$$IA = \frac{5,61 \times V \times F}{M_{\text{óleo}}} \quad (3)$$

Na qual:

IA é o índice de acidez;

V é o volume gasto na titulação em mililitros;

F é o fator de correção da solução de NaOH;

$M_{\text{óleo}}$  é a massa da amostra em gramas.

#### 4.4.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A análise de viscosidade cinemática foi realizada no viscosímetro manual modelo Visco Bath da Petrotest a temperatura de 40°C e capilar Cannon Fenske S100. A norma usada foi a ABNT NBR 10441. Apenas os biodieseis passaram por esta caracterização. Os testes foram feitos em triplicata para todas as amostras.

O procedimento consistiu na elevação da temperatura do banho termostático até 40°C mantendo-se nesta durante todo o processo. Colocou-se a amostra no capilar S100 e após equilíbrio de temperatura (aproximadamente 20 minutos), procedeu-se com a determinação experimental. Tendo o tempo e a constante do capilar S100 (0,01598) calculou-se a viscosidade cinemática ( $\nu$ ) utilizando a Equação 4 a seguir conforme (PONTE, 2017).

$$v = k \times t \quad (4)$$

Na qual:

$v$  = Viscosidade Cinemática em  $\text{mm}^2/\text{s}$ ;

$k$  = constante do tubo capilar ( $0,01598 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ );

$t$  = tempo (s).

#### ***4.4.3 Massa específica a 20 °C***

A massa específica é um fator importante, pois influencia no processo de injeção de combustível e está diretamente relacionada com a estrutura química do material.

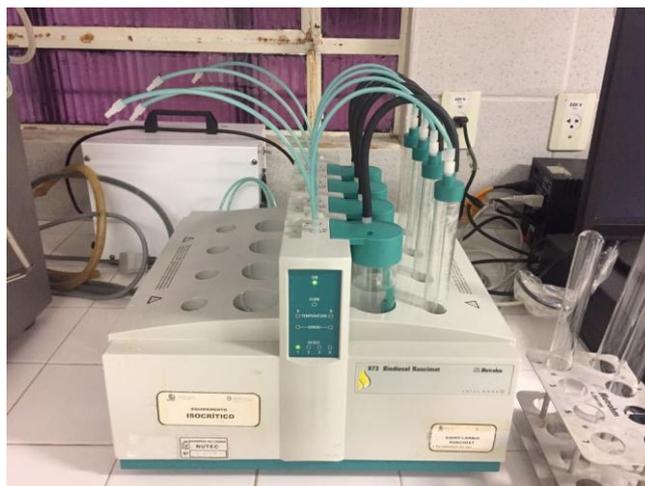
A massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) a 20 °C foi determinada usando o densímetro digital modelo DMA 4500 da marca Anton Paar. Adicionou-se aproximadamente 1 mL da amostra no equipamento com o auxílio de uma seringa. Esta análise foi feita em triplicata foi utilizada a norma técnica ASTM D 4052.

#### ***4.4.4 Estabilidade oxidativa***

A estabilidade oxidativa foi realizada utilizando o método EN 14112 e o equipamento Rancimat modelo 743- Metrohm (Figura 9). Esta propriedade depende das proporções de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos usados na reação de transesterificação. O elevado grau de insaturação favorece a oxidação e degradação da oleaginosa.

O procedimento iniciou-se pesando aproximadamente 3 g da amostra em um tubo de ensaio. Ao esperar que o equipamento estabilizasse sua temperatura em 110 °C iniciou-se o processo e utilizou um fluxo de ar atmosférico de 10 L/h. Estas são as condições em que os biodieseis são colocados, a fim de simular a oxidação do combustível em determinado tempo. A resolução RANP 45/2014 estabelece um tempo mínimo de 8 h para a estabilidade oxidativa visando balizar a qualidade do biodiesel.

Figura 9 – Equipamento Rancimat 873 Metrohm



Fonte: Próprio autor.

#### ***4.4.5 Poder calorífico superior***

O poder calorífico superior representa a quantidade de energia térmica liberada pela combustão completa de uma determinada quantidade de massa sem levar em consideração a água presente no combustível (DIONIZIO, 2017). O poder calorífico do biodiesel é um pouco menor que o do diesel, logo para uma mesma potência uma maior quantidade de massa de biodiesel é requerida em relação ao diesel.

Na determinação do poder calorífico, foi utilizada uma bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C1 (Figura 10). Para esta análise, pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra e trabalhou-se com uma pressão de 30 bar. O combustível queimado na bomba calorimétrica causa uma diferença de temperatura na água e através dessa variação calcula-se a quantidade de energia liberada na combustão.

Figura 10 – Bomba Calorimétrica IKA- C1



Fonte: Próprio autor

#### 4.4.6 Teor de Éster

O teor de éster é um importante parâmetro na qualidade do biodiesel e segundo a resolução da ANP 45/2014 deve ter um limite mínimo aceitável de 96,5 % em massa. Para a cromatografia gasosa foi utilizado a norma EN 14103 para se verificar a conversão de ésteres metílicos utilizando o cromatógrafo Figura 11.

Figura 11 – Cromatógrafo Gasoso da Marca Varian 450- GC



Fonte: Próprio autor

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

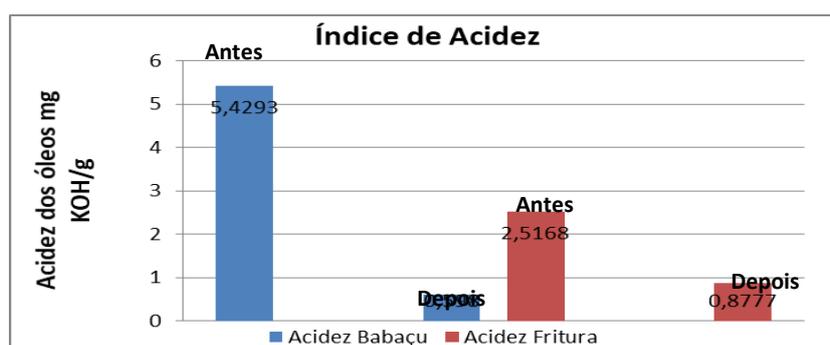
### 5.1. Caracterização do índice de acidez das matérias-primas

O primeiro teste do índice de acidez do babaçu sendo constatou-se o valor de 5,4293 mg KOH/g. Provavelmente este resultado deve-se ao estado de conservação do material, mostrando que o óleo apresentava uma quantidade considerável de ácido graxo livre. O tempo de armazenamento da oleaginosa utilizada foi de cerca de um ano. O índice de acidez indica o estado de conservação do óleo. A exposição a luz, variação de temperatura e umidade gera a decomposição dos glicerídeos (CHAVES; MACHADO; ANTONIASSI, 2006). Após o processo de refinamento a medida desta propriedade físico química foi de 0,5980 mg KOH/g.

O óleo de fritura residual passou pelo mesmo processo de redução do índice de acidez. Ao analisar esta propriedade encontrou-se um valor de 2,5168 mg KOH/g. Provavelmente as altas temperaturas em que o material passou durante o processo de fritura influenciou o índice. Uma nova análise após a neutralização mostrou uma redução do índice de acidez para 0,8777 mg KOH/g.

Segundo PONTE (2012) o índice de acidez dos óleos vegetais deve está abaixo de 1,0 mg KOH/g para se ter um melhor rendimento da reação de transesterificação estando as matérias primas prontas para a obtenção do biodiesel. O Gráfico 5, mostra os valores dos índices de acidez dos óleos antes e depois do processo de neutralização.

Gráfico 5- Índice de acidez das matérias primas



Fonte: Próprio autor

## 5.2. Caracterização físico-química dos biodieseis de babaçu e fritura

Após o processo de pré-tratamento dos óleos, ocorreu o processo de transesterificação e conseqüentemente a produção do biodiesel de babaçu (BB) e de biodiesel de fritura (BF), Figura 12. Ao final da reação, houve a separação da glicerina da fase éster e purificação do biodiesel para retirar possíveis resíduos formados como catalisador, álcool e sabão.

Figura 12 – Biodiesel de Fritura (A) e Biodiesel de Babaçu (B)



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da caracterização físico-química das amostras de biodiesel. Apenas o poder calorífico superior (PCS) não se é exigido pela norma nacional como parâmetro de qualidade para esse tipo de biocombustível, mas que pode ser analisado em comparação com o padrão do diesel de petróleo, tendo o biodiesel de fritura gerado um PC de 40,0788 MJ/Kg. Todas as análises mostraram resultado satisfatório de acordo com a RANP 45/2014, exceto estabilidade oxidativa que ficou abaixo do limite mínimo aceitável de 8 horas.

Tabela 6 – Resultados da caracterização físico- químicas dos biodieseis de babaçu e fritura

Análises	Unidades	Limite Aceitável	Resultados	
			BB	BF
Índice de acidez	mgKOH/g	$\leq 0,50$	0,44	0,25
Massa específica 20°C	g/cm <sup>3</sup>	0,850 a 0,900	0,883	0,884
Teor de éster	% massa	96,50	91,97	*
Poder calorífico superior	MJ/Kg	**42,2866	38,3936	40,0788
Viscosidade 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	4,5	4,9
Estabilidade oxidativa	h	$\geq 8,00$	0,57	5,19

\* Resultado não obtido.

\*\* Limite em comparação com poder calorífico superior do diesel.

Fonte: Próprio Autor

### 5.3 Parâmetros de qualidade dos biodieseis

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos da caracterização das amostras dos biodieseis de babaçu (BB100), de fritura residual (BF100), das 3 blendas dos óleos fritura e babaçu (BFB 75/25, BFB 50/50, BFB 25/75). Através desta tabela é possível analisar a variação dos diversos parâmetros físico-químicos mostrados neste trabalho. A Figura 13 mostra todos os biocombustíveis produzidos.

Figura 13 – Biodieseis Produzidos. BF 100 (A), BFB 75/25 (B), BFB 50/50 (C), BFB 75/25 (D) e BB 100 (E)



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química dos biodieseis de babaçu, biodiesel de fritura e biodiesel das blendas dos óleos

Análises	Unidades	Limite Aceitável	Resultados (BF 100, BFB 75/25, BFB 50/50, BFB 25/75 e BB 100)				
			BF 100	BFB 75/25	BFB 50/50	BFB 25/75	BB 100
Índice de acidez	mgKOH/g	≤0,50	<b>0,25</b>	<b>0,29</b>	<b>0,58</b>	<b>0,29</b>	<b>0,44</b>
Massa Específica 20°	g/cm <sup>3</sup>	0,850 a 0,900	<b>0,884</b>	<b>0,887</b>	<b>0,883</b>	<b>0,882</b>	<b>0,883</b>
Teor de Éster	% massa	96,50	**	91,00	92,69	88,10	91,97
Poder Calorífico Superior	MJ/Kg	42,2866	<b>40,0788</b>	<b>39,6561</b>	<b>38,9131</b>	<b>38,5142</b>	<b>38,3936</b>
Viscosidade	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	<b>4,9</b>	<b>5,9</b>	<b>4,9</b>	<b>4,6</b>	<b>4,5</b>
Estabilidade Oxidativa	h	≥8,00	5,20	<b>10,30</b>	7,50	4,00	0,57

\*Valores em negrito estão dentro das especificações da ANP 45/2014.

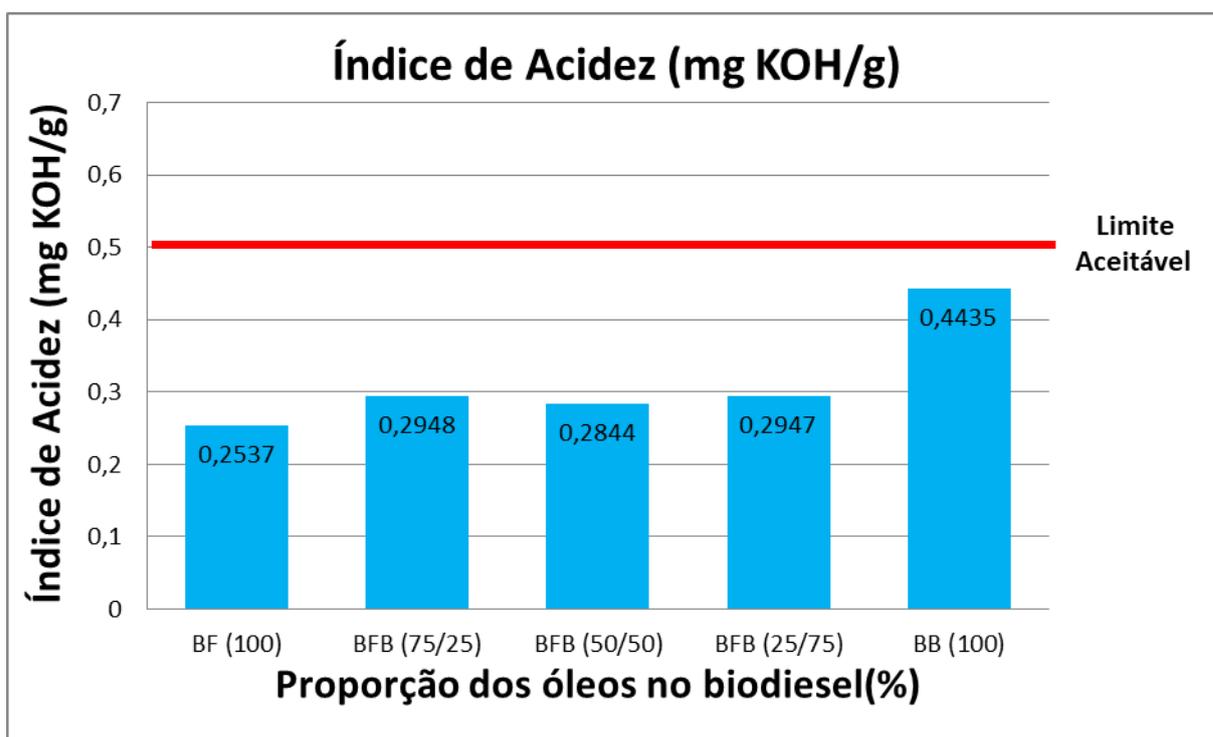
\*\* Resultado não obtido.

Fonte: Próprio Autor

### 5.3.1 Índice de acidez

Ao analisar a propriedade do índice de acidez para todos os biodieseis produzidos pode-se observar que está de acordo com os padrões estabelecidos pela resolução nº45/2014 ANP. No Gráfico 6 estão apresentados os resultados obtidos para todos os biocombustíveis. O resultado para o índice de acidez do biodiesel de fritura (BF 100) está bem próximo de Rossi (2018) que obteve um índice de acidez de 0,338 mg KOH/g. Já o índice de acidez do biodiesel de babaçu (BF 100) está relativamente próximo ao encontrado por Santos (2016) que foi de 0,39 mg KOH/g.

Gráfico 6- Índice de acidez dos biodieseis



Fonte: Próprio autor

### 5.3.2 Massa específica a 20° C

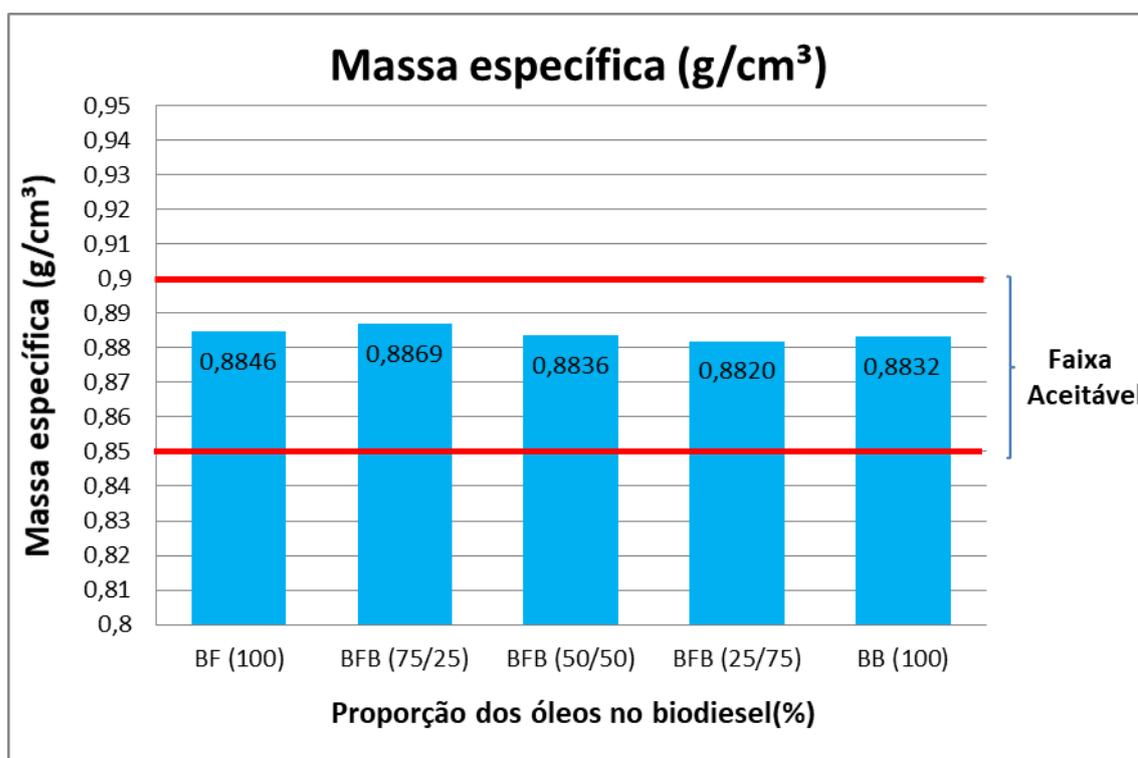
Segundo Ponte (2012), a massa específica é uma propriedade que está diretamente ligada ao arranjo molecular da amostra do biodiesel. Quanto maior o tamanho da cadeia carbônica do éster maior será a densidade e quanto maior for o

número de insaturações na molécula, menor será o seu valor. Óleos vegetais possuem elevados valores de densidade (geralmente acima de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ ) comparados ao diesel.

Conforme Sacardo (2015), o óleo de fritura tem uma massa específica de  $0,9199 \text{ g/cm}^3$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já para o óleo de babaçu, Araújo (2008) diz que a densidade é cerca de  $0,9160 \text{ g/cm}^3$ . A massa específica do biodiesel de fritura obtido por Rossi (2018) foi de  $0,8808 \text{ g/cm}^3$  próximo do obtido na pesquisa que foi de  $0,8846 \text{ g/cm}^3$ . O biodiesel de babaçu produzido por Santos (2016) apresentou um resultado de  $0,8750 \text{ g/cm}^3$  que pode ser comparado com o biodiesel de babaçu (BF 100) que apresentou o resultado de  $0,8832 \text{ g/cm}^3$ .

A reação de transesterificação tem o objetivo de diminuir a massa específica dos óleos para valores próximos a densidade do petrodiesel que é entre  $0,850$  a  $0,900 \text{ g/cm}^3$  segundo a norma ANP. Logo, todas as amostras de biodiesel estão de acordo com a resolução vigente como mostrado no Gráfico 7.

Gráfico 7- Massa específica dos biodieseis



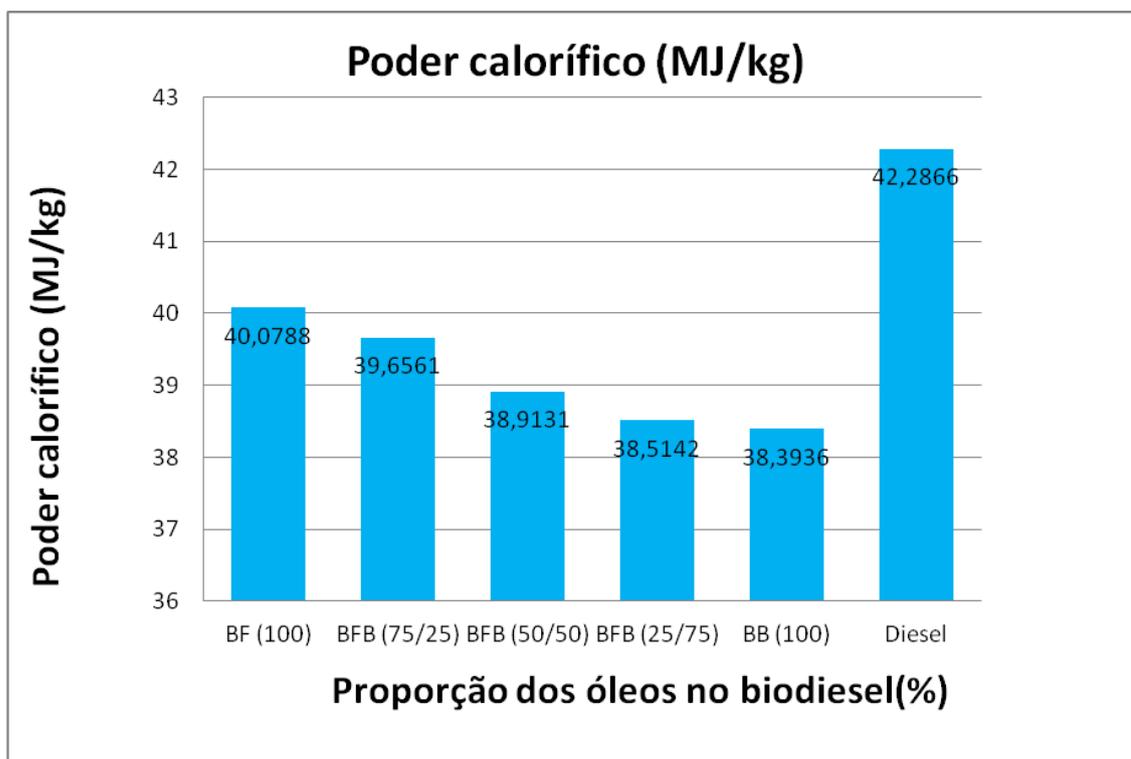
Fonte: Próprio autor

### 5.3.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior do biodiesel não é uma análise requerida pela norma ANP 45/2014, mas é uma propriedade termodinâmica importante, pois representa a quantidade de calor liberado durante a queima do combustível. Para Parente (2003), o valor deste parâmetro desse tipo de combustível é muito próximo do diesel de petróleo (42,2866 MJ/kg), porém na combustão completa o biodiesel tem uma maior eficiência.

O Gráfico 8 mostra o valor obtido de todos os biodieseis formados em comparação ao diesel. Pode-se observar que a medida que vai diminuindo a proporção do óleo de fritura e aumentando a quantidade de óleo de babaçu o poder calorífico vai diminuindo. Destaque para o biodiesel de fritura que obteve um PCS muito próximo do diesel.

Gráfico 8- Poder calorífico dos biodieseis

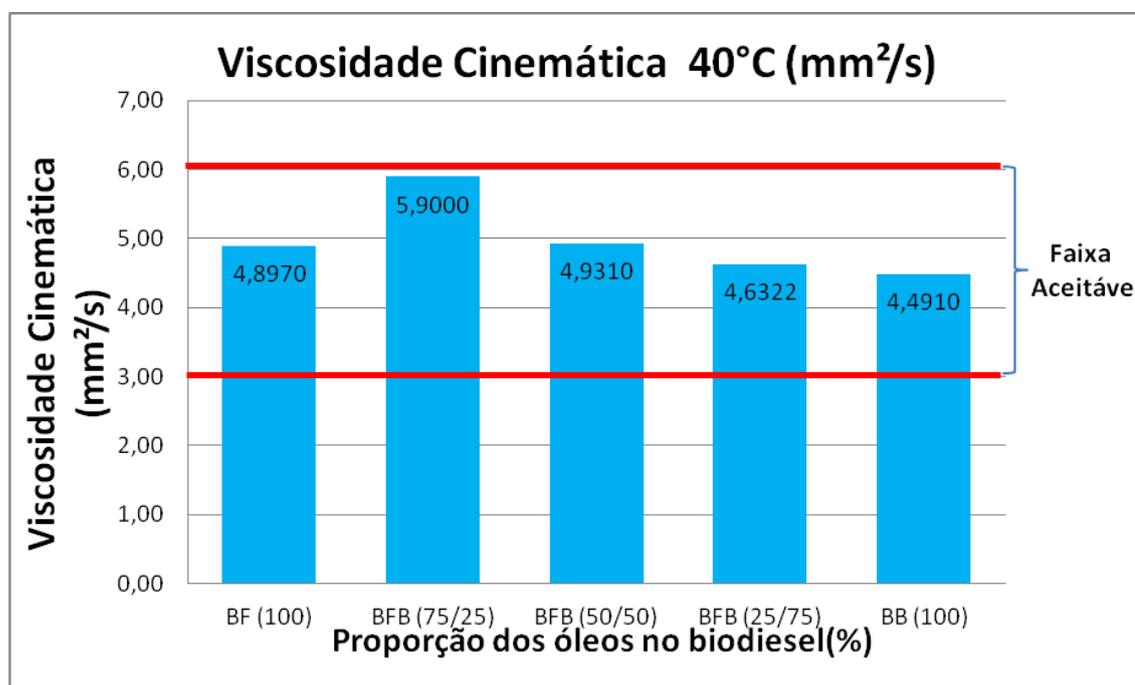


Fonte: Próprio autor

### 5.3.4 Viscosidade a 40 °C

A resistência do biodiesel ao escoamento é uma medida importante, especialmente no funcionamento adequado no sistema de injeção e bomba de combustível. As viscosidades cinemáticas a 40 °C dos biodieseis apresentadas no Gráfico 9 estão de acordo com a resolução RANP 45/2014 dentro da faixa aceitável entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s. O biodiesel de fritura obtido por Grangeiro (2017) teve uma viscosidade cinemática a 40 °C de 4,7 mm<sup>2</sup>/s mostrando uma proximidade com o biodiesel de fritura (BF 100) que foi de 4,9 mm<sup>2</sup>/s.

Gráfico 9- Viscosidade cinemática 40 °C dos biodieseis



Fonte: Próprio autor

### 5.3.5 Estabilidade Oxidativa

O Gráfico 10 apresenta os valores da estabilidade oxidativa de todos os biodieseis produzidos. O biodiesel BFB (75/25) mostrou o resultado de 10,3267 h em conformidade com a resolução da ANP 45/2014, mas este é um resultado “anômalo” especialmente quando se compara a estabilidade oxidativa com a eficiência da reação

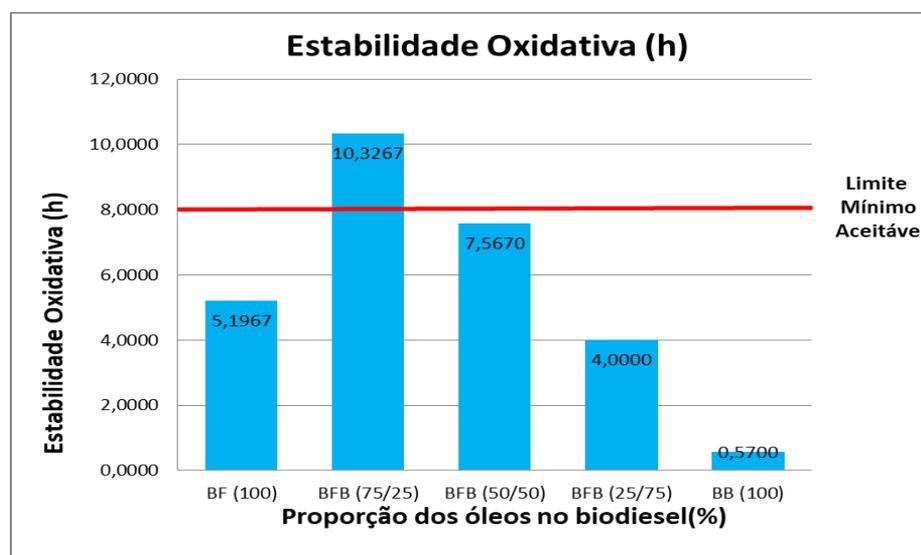
que foi de 91,0 %. Outro fator importante é que o óleo de fritura utilizado no trabalho pode ser composto de uma mistura de óleos vegetais não sabendo ao certo quais ácidos graxos presentes na amostra.

O resultado das demais amostras (BF 100, BFB 50/50, BFB 25/75) está conforme o esperado, especialmente quando se compara a estabilidade oxidativa com a conversão de ésteres metílicos que também foi abaixo do limite determinado pela norma ANP. O fato dos outros combustíveis não atingirem o limite mínimo aceitável, poderia ser explicado pela complexidade da reação e alguns outros fatores como a umidade, oxidação das matérias-primas e especialmente conversão da reação de transesterificação.

Nas blendas, destaca-se mais uma vez o fato, especialmente no óleo de fritura, não ter, o teor de ácidos graxos, pois com as estruturas químicas das moléculas presentes nos óleos pode-se ter uma melhor análise dos resultados obtidos.

O biodiesel de babaçu BB 100 apresentou um resultado muito baixo de 0,57 h. O babaçu é rico em ácido láurico, um composto saturado que não favorece a rancidez oxidativa. Mas o óleo usado na produção estava armazenado há mais de um ano, de forma inadequada (exposto a luz e altas temperaturas) o que pode ter contribuído para a oxidação do material e explicaria uma estabilidade tão baixa.

Gráfico 10- Estabilidade oxidativa dos biodieseis

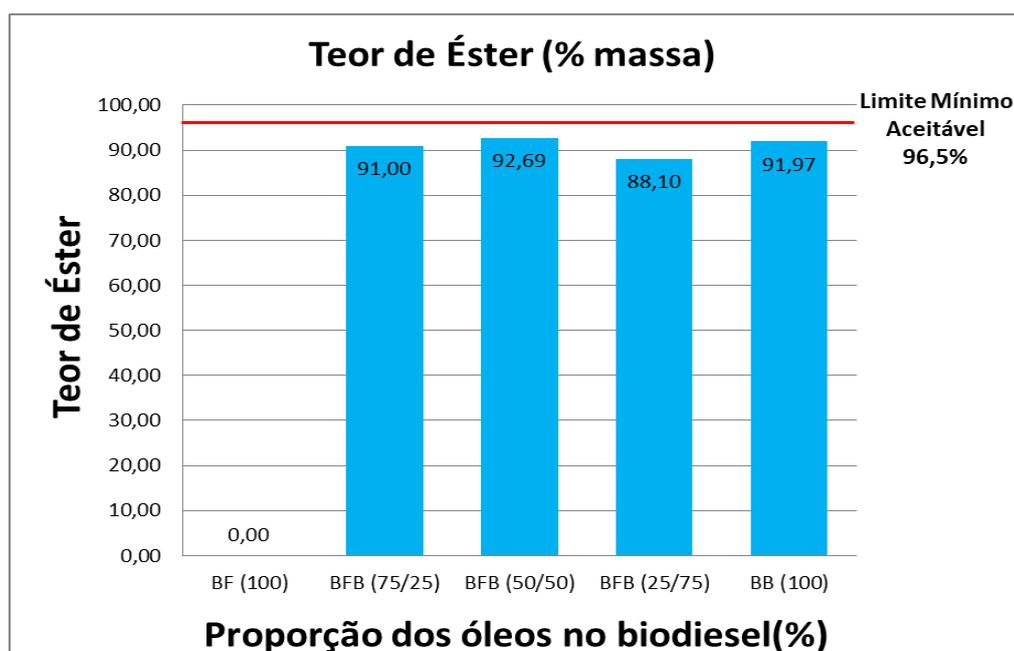


Fonte: Próprio autor

### 5.3.6 Teor de Éster

O Gráfico 11 mostra os resultados obtidos na análise de cromatografia gasosa (CG). Este mostra a conversão da reação de transesterificação. Não foi possível obter o resultado da análise do teor de éster do biodiesel de fritura (BF 100). Porém, para os outros biodieseis formados o valor do teor de éster ficou abaixo do limite mínimo estabelecido pela norma da ANP (96,5% em massa). O biodiesel da blenda fritura e babaçu BFB (50/50) apresentou a maior conversão de éster com 92,69%.

Gráfico 11- Teor de éster dos biodieseis



Fonte: Próprio autor

## 6. CONCLUSÃO

O óleo de babaçu, óleo de fritura e blendas foram estudados e foi possível avaliar a viabilidade destes na produção de biodiesel. O refino dos óleos (neutralização) foi realizado antes do processo de transesterificação reduzindo o índice de acidez em que se encontravam. Os óleos de fritura e babaçu foram misturados previamente, para posterior produção dos biodieseis das blendas dos óleos em três distintas proporções.

Para a investigação dos biodieseis produzidos foram analisadas algumas caracterizações físico-químicas expressas na norma vigente, RANP 45/2014, que regulamenta os parâmetros de qualidade do biocombustível no Brasil. Alguns resultados apresentaram-se em conformidade com resolução em especial o índice de acidez, massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40°C.

Algumas análises físico-químicas apresentaram resultados fora da resolução vigente como a estabilidade oxidativa e o teor de éster. A cromatografia gasosa dos biodieseis mostrou a conversão de ésteres abaixo do limite mínimo aceitável de 96,5 % para todas as amostras. Na estabilidade a oxidação o biodiesel BFB 75/25 apresentou o resultado de 10,32 h dentro do limite dado pela norma. Este valor é inesperado quando se compara com o teor de éster deste biodiesel (91,00 %). Notou-se que o biodiesel BFB 50/50 obteve uma melhor conversão na reação com uma conversão de 92,69 %.

## 7. RECOMENDAÇÕES

Visando uma melhor explicação dos resultados obtidos nesta pesquisa, recomenda-se, para trabalhos futuros, realizar:

### Matérias-Primas

- (i) Cromatografia Gasosa dos ácidos graxos;
- (ii) Teor de água;
- (iii) Índice de peróxido;
- (iv) Viscosidade cinemática a 40 °C;
- (v) Massa específica a 20 °C;

### Biodieseis

- (i) Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN  $^1\text{H}$ ) e de Carbono -13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) para qualificar e quantificar os ésteres metílicos para comparação com a cromatografia gasosa obtida;
- (ii) Ponto de Fulgor dos biodieseis;

## REFERÊNCIAS

- ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em:  
<[http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par2\\_cap4.pdf](http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf)>. Acesso 13 abr. 2018.
- ANP- Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico 2017**. Disponível em: < [http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario\\_2017.pdf](http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario_2017.pdf) > Acesso em: abr. 2017.
- ANP- Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. **Biodiesel**  
<<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>, Acesso em: mar. 2017
- ANP- Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>, Acesso em 14 abr. 2018.
- ARAÚJO, G. de S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (Cocos nucifera L.)**. 2008. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- BIODIESELBR. **História e Biodiesel**. Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>, Acesso em: mar. 2017.
- BEN, 2017, **Balço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia**. Ano base 2016, Brasília, Ministério Minas e Energia. Disponível em : <<http://www.mme.gov.br>>. Acessado em 20 jan. 2018
- BUMBA, M. A. C. ; YAMAMURA, H. **Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura: uma alternativa sustentável**. 2014. Disponível em:<<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1308-19979-158693.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2018.
- CAMPOS, A. **Babaçu Livre**. 2006. Disponível em:<<http://reporterbrasil.org.br/2006/04/babacu-livre/>>. Acesso em: 15 mai. 2018.
- CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. **Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional**. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção de biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado na cidade de Santa Maria-RS.** Dissertação de mestrado ao curso de mestrado de pós-graduação em engenharia de produção- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CHAVES, J. B. P.; MACHADO, G. C.; ANTONIASSI, R. **Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu.** Revista Ceres, p. 464, Julho/Agosto, 2006.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) -Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Curitiba, 2006.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2010.

DIONIZIO, A. F. **Aproveitamento energético de resíduos agroindustriais no Distrito Federal.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

EPE- Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2017** – Ano Base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017. .

FERNANDES, R. K. M. PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C. A. **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento**

**socioambiental.** In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO; ENEGEPE, 10. 2008. Rio de Janeiro.

FERREIRA, L. A.; PEREIRA, N. C.; OLIVEIRA, S. M. **Alternativas Viáveis Para a Redução Da Acidez No Sebo Bovino.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, n. June 2016, p. 7354–7361, 2015.

FREITAS, L. S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos.** 2007. Tese (Doutorado em Química Analítica e Ambiental)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GASPIRINI, F. **Avaliação e Adaptação das Condições da EN 14103 para Quantificação de Ésteres em Biodieseis Etflicos puros de Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino e em suas Misturas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

GRANGEIRO, R. **Avaliação do potencial de uso do óleo de fritura dos restaurantes da Universidade Federal de Pernambuco para produção de biodiesel.** Arrudea, v. 3, p. 41-50, 2017

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica.** Química Nova, v.30, n.3, 2007.

LÔBO, I. P. ; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Revista Química Nova, v.32, n.6, 2009.

LÔBO, I. P. ; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Revista Química Nova, v.32, n.6, 2009.

MACHADO, Y. L. **Estudo da estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel obtidas a partir de diferentes fontes de oleaginosas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2010

MARCONDES, C. **Audiência pública discute projeto de lei sobre reciclagem de óleo.** Diário Oficial Estado de São Paulo v.125, n. 219, 2015.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. de S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por**

**cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno.** Química Nova, v. 33, n. 4, 978-980, 2010.

MELO, M. A. R. **Avaliação do parâmetros de qualidade e blendas durante o armazenamento.** 2014. Tese (Doutorado em Química) –Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja / Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** 2009. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

MIYASHIRO, C. S. ; OLIVEIRA, C. ; CAMPOS, E. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais.** Revista Brasileira de Energias renováveis. V.1 p.63-76, 2013.

MME-Ministério de Minas e Energias. **Renováveis devem manter participação de 43% na matriz energética em 2017**<[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/renovaveis-devemmanter-participacao-de-43-na-matriz-energetica-em-2017](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/renovaveis-devemmanter-participacao-de-43-na-matriz-energetica-em-2017)>, Acesso em: fevereiro de 2018.

NETO, C. ; PEDRO, R. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** 2000. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, ago. 2000. Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000400017&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400017&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em 26 maio 2018.

OLIVEIRA, A. K. C. **Produção e avaliação comparativa do biodiesel de soja e biodiesel de linhaça através de dois métodos de preparação aplicados aos óleos vegetais.** 2012. Disponível em:  
<<http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/3255/2441>>. Acesso em 15 mai. 2018.

PARENTE, E. J .S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado,** 1a Ed., Editora Tecbio, Fortaleza, 2003

- PERERIRA, A. F. **Caracterização da mistura óleo de soja e gordura suína 1:1 (m m-1) e seu potencial na produção de biodiesel.** Nucleus (Ituverava. Online), v. 12, p. 135-140, 2015.
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, A. Z. **Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras.** Revista Virtual de Química, v.9, n1, 2017.
- PONTE, F. A. F. **Estudo de otimização do processo de obtenção de biodiesel de segunda geração.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- PONTE, F. A. F. **Obtenção de bioquerosene a partir de resíduos dos óleos de babaçu e coco via catálise heterogênea.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- PRADO, E. R. A.; LEMOS, F. L.; LARA, I.; CLARO, E. O. C.; JORGE, L. M. M. **Refino de óleos vegetais utilizando lavagem ácida com recirculação.** 2014. Engesvista, V. 16, n. 3, 2014.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino.** 2013. Artigo- Revista Virtual de Química, v.5, n1, 2013.
- RAMOS, L. P.; Silva, F. R.; MANGRIC, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 3, n. 5, 2011.
- RAMOS, Luiz P. et al. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.317-369, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170020>.
- RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY. **Energias renováveis 2016 relatório da situação mundial** <[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/11/REN21\\_GSR2016\\_KeyFindings\\_port\\_02.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/11/REN21_GSR2016_KeyFindings_port_02.pdf)>, Acesso em: fevereiro de 2018.
- RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY. **Relatório de status global da renewables 2017.** 2017. Disponível em: <[http://www.ren21.net/gsr-2017/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/](http://www.ren21.net/gsr-2017/chapters/chapter_01/chapter_01/)>. Acesso fev. 2018.

RIBEIRO, C. B.; SCHIRMER, W. N. **Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol.** 2017. Biofix Scientific Journal v. 2 n. 2 p. 16-22, 2017.

DE ROSSI. **Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 0101-0108, mar. 2018. ISSN 2527-1075. Disponível em: <<https://jcec.ufv.br/index.php/req2/article/view/451>>. Acesso em: 09 jul. 2018.

SACARDO, M.; COSTA, A. E.; ANDREAZZA, J. K.; SILVA, M. **Determinação de propriedades do óleo residual de frituras, com e sem filtração, em diferentes temperaturas.** 2015. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/195-32767-264130.pdf>>. Acesso em 29 mai. 2018.

SANTOS, A. M. C. M. **Produção de biodiesel de óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e soja (*Glycine max*) utilizando como catalisadores líquidos iônicos e complexos de piridina.** 2016. Tese (Doutorado em Biotecnologia)- Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2016.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias.** 2008. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SANTOS, R. C. R. **Otimização do processo de pré-tratamento do óleo de açaçã para produção de biodiesel.** 2010. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SCHUARÇA, R. L. ; MARTIM, E. **Caracterização físico-química de biodiesel por análises elementares.** 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0918-22463-145487.pdf>>. Acesso em 16 mai. 2018.

SILVA, M. G. S.; FERREIRA, K. J. M; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P. **Estudo de viabilidade técnica da produção de biodiesel de babaçu: uma revisão crítica.** 2014. Revista da Universidade Vale do Rio Verde, v. 12, n. 2, p. 434-443, Três Corações, 2014.

TEIXEIRA, M. C.; TAUOIL, D. S. G. **Biodiesel: uma energia alternativa e verde.**

Vértices, v.12, n3, 2010.

UBRABIO. **O biodiesel e sua contribuição ao desenvolvimento brasileiro.** 2010.

Disponível em: <<https://www.ubrabio.com.br/sites/1700/1729/00000201.pdf>>. Acesso 10 Abr. 2018.

VASCONCELOS, A. F. F ; GODINHO, O. E. S. **Uso de métodos analíticos convencionados no estudo da autenticidade do óleo de copaíba.** Revista Química Nova, v.25, n.6B, 2002.