

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS**  
**ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE  
BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA, BABAÇU E  
ALGODÃO**

**GRAZIELI LAZAROTTO**

**SINOP**  
**MATO GROSSO - BRASIL**  
**2019**

**GRAZIELI LAZAROTTO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE BODIESEL DE  
ÓLEO DE MACAÚBA, BABAÇU E ALGODÃO**

Orientadora: Profa. Dra. Eva Lúcia Cardoso Silveira

Trabalho de Curso apresentado à  
Universidade Federal de Mato Grosso –  
UFMT – *Campus* Universitário de Sinop,  
como parte das exigências para obtenção  
do Título de Engenheiro Agrícola.

**SINOP  
2019**

### Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

L431s Lazarotto, Grazieli.  
Síntese e Caracterização de Blendas de Biodiesel de  
Óleo de Macaúba, Babaçu e Algodão / Grazieli Lazarotto. –  
2019  
42 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eva Lúcia Cardoso Silveira.  
TCC (graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental) -  
Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências  
Agrárias e Ambientais, Sinop, 2019.  
Inclui bibliografia.

1. Transesterificação. 2. Ésteres metílicos. 3.  
Biocombustível. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS  
CURSO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL  
COMISSÃO DE TRABALHO DE CURSO



## TERMO DE APROVAÇÃO DE TC

TÍTULO DO TRABALHO: **Síntese e Caracterização de Blendas de Biodiesel de Óleo de Macaúba, Babaçu e Algodão.**

ACADÊMICA: **Grazieli Lazarotto**

ORIENTADORA: **Profª Drª Eva Lúcia Cardoso Silveira**

APROVADO PELA COMISSÃO EXAMINADORA:

Profª Drª Eva Lúcia Cardoso Silveira  
**Orientadora**

Profª Drª Caroline Cassalha Schneider Schneid  
**Membro**

Profª Drª Milene Carvalho Bongiovani  
**Membro**

DATA DA DEFESA: 10 de Julho de 2019.

"Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas fracassadas. O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles." – Augusto Cury

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
2.1. Biodiesel .....	10
2.2. Síntese do Biodiesel.....	11
2.2.1. Transesterificação.....	11
2.2.2. Esterificação .....	12
2.3. Matérias-primas .....	13
2.3.1. Macaúba .....	14
2.3.2. Babaçu.....	15
2.3.3. Algodão.....	16
2.4. Blendas .....	17
2.5. Interferência da qualidade do biodiesel no motor .....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	19
3.1. Amostras.....	19
3.2. Equipamentos utilizados .....	19
3.3. Reagentes.....	19
3.4. Soluções .....	20
3.5. Esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba .....	21
3.6. Síntese do biodiesel.....	21
3.7. Preparo das blendas .....	22
3.8. Caracterização das amostras de biodiesel .....	22
3.8.1. Viscosidade Cinemática .....	22
3.8.2. Índice de acidez .....	23
3.8.3. Índice de iodo.....	23
3.8.4. Índice de peróxido .....	24
3.8.5. Teor de glicerina livre .....	24
3.8.6. Densidade.....	25
3.8.7. Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	25
3.9. Análise Estatística .....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
4.1. Caracterização do óleo da polpa de macaúba.....	27
4.2. Caracterização das amostras de biodiesel de óleo da polpa de macaúba, babaçu e algodão.....	27

4.3. Caracterização das blendas .....	29
4.4. Análises das amostras por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN <sup>1</sup> H.....	31
5. CONCLUSÃO .....	36
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	37

## RESUMO

O biodiesel é um combustível de origem renovável derivado de óleos vegetais ou gordura animal. Uma fonte muito promissora para produção de biodiesel é a macaúba (*Acrocomia aculeata*), uma palmeira comum em quase todo território brasileiro. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade das blends de biodiesel a partir do óleo de macaúba, babaçu e algodão nas proporções de 20, 50 e 80% m/m. A síntese do biodiesel de macaúba consistiu primeiramente na etapa de esterificação para reduzir o índice de acidez do óleo e posteriormente realizou-se a reação de transesterificação. Os óleos de babaçu e algodão só foram submetidos ao último processo. Foram analisados alguns parâmetros analíticos para verificação da qualidade do óleo e do biodiesel, foram estes: viscosidade, densidade, índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido e teor de glicerina livre. Todos os parâmetros analisados se enquadram nas normas de regularização propostas pela resolução nº 45/2014 da ANP. Os resultados obtidos indicam que o biodiesel de óleo da polpa de macaúba pode ser misturado com o biodiesel de algodão ou babaçu para formação de blends de biodiesel sem alteração das características físico-químicas.

**Palavra-chave:** Transesterificação; ésteres metílicos; biocombustível.

## ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel derived from vegetable oils or animal fat. A very promising source for biodiesel production is macaúba (*Acrocomia aculeata*), a palm tree common in almost all Brazilian territory. The present work aims to evaluate the quality of biodiesel blends from macaúba, babassu and cotton oil in the proportions of 20, 50 and 80% w/w. The synthesis of macaúba biodiesel consisted primarily of the esterification step to reduce the acidity index of the oil and later the transesterification reaction was performed. Babassu and cotton oils have only been subjected to the latter process. Some analytical parameters were analyzed to verify the quality of oil and biodiesel. These were: viscosity, density, acidity index, iodine index, peroxide index and free glycerin content. All parameters analyzed fall within the regularization rules proposed by ANP Resolution nº 45/2014. The results indicate that the biodiesel from macaúba pulp oil can be mixed with cotton or babassu biodiesel to form biodiesel blends without altering the physicochemical characteristics.

**Keyword:** Transesterification; methyl esters; biofuel.

## 1. INTRODUÇÃO

A resolução nº 45/2014 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução.

No ano de 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel e do Grupo Gestor, iniciaram os primeiros estudos visando inserir o biodiesel na matriz energética brasileira, Sendo adicionado 2% de biodiesel ao diesel no ano de 2004. Com o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 essa mistura passou a ser obrigatória no início do ano de 2008.

Atualmente a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel é de 10%, com a resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) Nº 16/2018, a ANP foi autorizada a fixar um novo cronograma de adição obrigatória de biodiesel ao diesel de petróleo em todo o território nacional. O novo percentual é de 15%, sendo que o valor de 1% deve ser acrescentado a cada ano até 2013.

O espaço conquistado pelo biodiesel nos últimos tempos deve-se a diversos fatores, que são, sociais, econômicos e ambientais. O biodiesel se destaca como uma fonte alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis, que além de ter uma maior emissão de gases poluentes é uma fonte não renovável (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A matéria-prima empregada para a produção de biodiesel é bastante diversa. A escolha da oleaginosa está diretamente relacionada com a oferta e demanda da região. A disponibilidade local do óleo torna viável financeiramente sua utilização (KNOTHE *et al.*, 2006).

Os óleos produzidos pelos frutos das palmeiras babaçu e macaúba apresentam excelente qualidade, com grande potencial para processos industriais podendo ser utilizados como fonte para produção de energia (EMBRAPA, 2007).

O coco da palmeira macaúba é muito rico em óleo, sendo que o teor de óleo na polpa é de até 59,8% e na amêndoa é de até 55,5% em relação à massa correspondente em cada parte do fruto. Deste modo, a macaúba apresenta um grande potencial para a indústria de biocombustíveis. As concentrações em óleo sofrem variações conforme as condições da planta, como por exemplo a disponibilidade hídrica e nutricional, temperatura, etc. Se as condições não forem favoráveis pode ocorrer uma queda no rendimento. A polpa apresenta maiores concentrações de ácidos graxos de cadeia longa, prevalecendo o ácido oleico. Já a amêndoa é rica em ácido láurico (CETEC, 1983 *apud* AMARAL, 2007; AMARAL, 2007).

O babaçu também apresenta um grande potencial para produção de biodiesel, sua amêndoa possui 66% de teor de óleo. Essa palmeira está presente de forma nativa principalmente nos estados de Goiás, Maranhão, Piauí, Ceará, Pará, Bahia e Minas Gerais.

Assim como a macaúba, sua exploração é feita de maneira extrativista e com pouca tecnologia empregada (EMBRAPA, 2005).

O óleo de algodão apresenta um grande potencial para a produção de biodiesel e poderia ser mais utilizado por esse setor levando em consideração a vasta disponibilidade de matéria-prima para as regiões produtoras dessa cultura. O óleo de algodão apresenta características físico-químicas muito semelhantes ao óleo de soja, indicando assim, viabilidade do seu uso na indústria de biocombustíveis (VARÃO *et al.*, 2018).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a qualidade das blends de biodiesel a partir do óleo de macaúba, babaçu e algodão nas proporções de 20, 50 e 80% m/m.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biodiesel**

O biodiesel é um combustível de origem renovável derivado de óleos vegetais ou gordura animal. Pode ser obtido através da reação de transesterificação entre os triglicerídeos e álcool de cadeia curta. (KNOTHE, et al., 2006).

O número de estudos sobre biocombustíveis aumentou significativamente no ano de 1970, impulsionado pela crise do petróleo. Fez-se necessário então a busca por outras alternativas, visando a substituição dos combustíveis derivados do petróleo. (ENCARNAÇÃO, 2008).

No Brasil aproximadamente 43% da energia e 18% dos combustíveis são atualmente oriundos de fontes renováveis, no restante do mundo as fontes não renováveis predominam com cerca de 86% do total (ANP, 2017).

No final do ano de 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o foco principalmente na inclusão social e no desenvolvimento regional (ANP, 2016).

O biodiesel é uma das energias com maior potencial de aumento da produção, favorecendo o desenvolvimento regional e socioeconômico, assim como o aumento da energia final disponível (FERNANDES *et al.*, 2015).

Entre as fontes de energias renováveis presentes no Brasil, o biodiesel ocupa um espaço significativo, tornando o país um dos maiores produtores e consumidor desse biocombustível. A importância do biodiesel para o nosso país é indiscutível, principalmente quando se trata da diminuição do uso de combustíveis fósseis e moderação da emissão de gases que agravam o efeito estufa (FERNANDES *et al.*, 2015).

Segundo dados da ANP (2017), foram produzidos 3,8 bilhões de litros de biodiesel no Brasil no ano de 2016. Desde a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, em 2005, foram produzidos cerca de 25 bilhões de litros, tornando o Brasil o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos.

A capacidade instalada de processamento do biodiesel no Brasil chegou a 7,5 bilhões de litros em dezembro de 2016, apenas 51% desta capacidade foi utilizada neste mesmo ano, ou seja, o potencial de expansão da produção de biodiesel é bastante promissor no nosso país (ANP, 2017).

Segundo dados da ANP (2018) a produção nacional de biodiesel no ano de 2017 foi de 4,3 milhões de m<sup>3</sup>, equivalente a 56,2% da capacidade nominal do país. Houve um aumento de cerca 12,9% em relação ao ano de 2016, as únicas regiões que não registraram aumento

na produção foram norte e nordeste. A região centro-oeste é a maior produtora de biodiesel do país representando 42,2% da produção total. O estado do Mato Grosso conta com 16 usinas de biodiesel, juntas elas representam 21,3% da produção nacional, com um volume produzido de 914 mil m<sup>3</sup> no ano de 2017.

## 2.2. Síntese do Biodiesel

### 2.2.1. Transesterificação

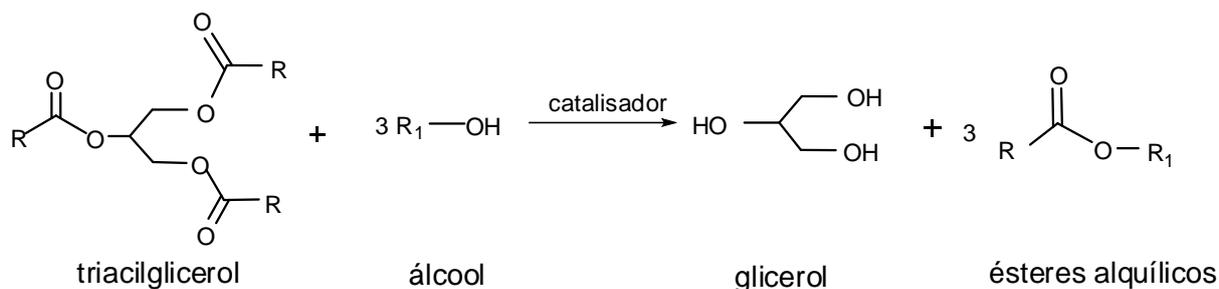
O processo de transesterificação transforma triglicerídeos (óleo ou gordura) em ésteres alquílicos e glicerina. Essa reação ocorre com a mistura de um álcool aos triglicerídeos com a presença de um catalisador, conforme mostrado na Figura 1 (KNOTHE *et al.*, 2006).

A função do catalisador é acelerar a reação. Na transesterificação é utilizado tanto catalisadores ácidos, como por exemplo os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico, quanto básicos, principalmente os hidróxidos. Os álcoois utilizados geralmente são metanol ou etanol por serem de cadeia curta. Na maioria dos casos a transesterificação acontece utilizando-se de metanol na presença de um catalisador de caráter básico (SUAREZ *et al.*, 2007; RAMOS *et al.*, 2011).

O estudo realizado por Froehner *et al.* (2007) demonstrou que o uso de hidróxido de potássio como catalisador apresentou o melhor rendimento entre os catalisadores analisados. Catalisadores a base de carbonato também apresentam potencialidade para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

Os catalisadores básicos não devem ser empregados em quantidades maiores que 1,0% m/m, pois pode ocorrer a reação com os produtos empregados na síntese de biodiesel. Quando a matéria-prima apresentar altos índices de ácidos graxos livres uma opção a ser analisada é uso de catalisados ácidos, pois não ocorre a formação de sabão (RINALDI *et al.*, 2007).

Na transesterificação por rota metílica e catálise básica a taxa de conversão da reação é alta, não gerando problemas significativos, porém, quando o etanol é utilizado na síntese um grande problema observado está na separação da glicerina. Se no processo de lavagem houver a presença da glicerina a quantidade de emulsões geradas e a formação de sabão é grande, ocasionando uma queda bastante expressiva no rendimento da reação (GARCIA, 2006).



**Figura 1.** Equação da reação de transesterificação. Adaptação de Knothe *et al.*, 2006.

Dados obtidos através do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2018) indicam que no ano de 2017 foram gerados 374,5 mil m<sup>3</sup> de glicerina como subproduto da produção de biodiesel. Esta produção representa um aumento de 9,5% em relação a produção do ano anterior. A região Centro-Oeste é a maior produtora (42,4% do total), seguida das regiões Sul (41,9%), Sudeste (8,2%), Nordeste (7,1%) e Norte (0,4%).

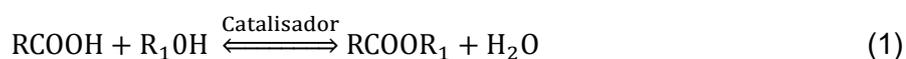
A glicerina bruta pode ser utilizada na alimentação de suínos, ovinos, ruminantes e aves como fonte de energia, substituindo grãos como o milho e outras matérias secas. Se utilizada em quantidades adequadas para cada espécie de animal não causa prejuízo no desempenho e nem na saúde dos animais, além disso, diminui os custos da produção animal, o que torna essa utilização bastante atrativa (GOMIDE, 2010; SANTANA JUNIOR *et al.*, 2013; BARROS *et al.*, 2015; BESERRA *et al.*, 2016).

Com o aumento na produção do biodiesel se tornou extremamente importante destinar a glicerina produzida como subproduto de maneira rentável. A valorização da glicerina no mercado torna a produção do biodiesel mais atrativa, aumentando sua produção e consequentemente a da glicerina (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

A glicerina produzida no Brasil é destinada principalmente para fabricação de medicamentos, cosméticos, alimentos, tintas, lubrificantes, etc. parte dela também é utilizada na queima para geração de calor nas caldeiras dentro das próprias indústrias e também em olarias, siderúrgicas, entre outras (VASCONCELOS, 2012).

### 2.2.2. Esterificação

A esterificação é uma reação utilizada quando o nível de ácidos graxos livres é superior a 5 %. Essa reação converte um ácido graxo livre em um éster alquílico, utilizando um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico. Reduzindo o teor de ácidos graxos livres do óleo é possível então realizar a reação de transesterificação. A reação de esterificação está descrita na equação 1 (KNOTHE *et al.*, 2006).



Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-

primas de alta acidez. Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos, a reação de esterificação seguida da reação de transesterificação (RAMOS *et al.*, 2011).

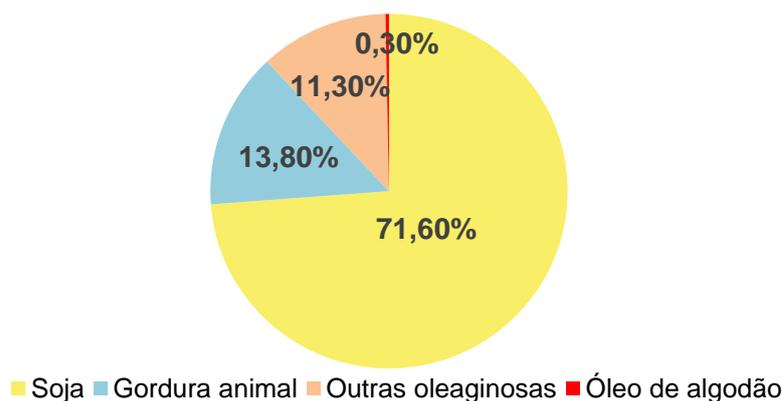
Rade *et al.* (2019) investigaram o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades textura, estrutura e acidez do fosfato de nióbio e a relação entre essas propriedades e a atividade catalítica para a reação de esterificação contínua utilizando ácido oleico e etanol. Os melhores resultados foram obtidos para amostras pré-tratadas a 300 °C, as quais apresentaram maior acidez, área superficial e atividade catalítica. Para esta amostra, as condições ideais e otimizadas para a reação de esterificação foram temperatura de 220 a 290 °C, quantidade de catalisador de 0 a 0,8 g e relação molar etanol: ácido oleico de 2:1 a 14: 1. A reação de esterificação do ácido oleico levou a rendimentos de ésteres de até 70% e conversão de até 90%.

### **2.3. Matérias-primas**

A variedade de matérias-primas existentes no Brasil é grande, podem ter origem animal, como o sebo bovino, gordura suína, entre outras, e vegetal como o óleo de soja, óleo de macaúba, óleo de palma, etc. (PLA, 2002; KNOTHE *et al.*, 2006; MAGALHÃES *et al.*, 2019).

Além da disponibilidade da matéria-prima na região, também é levado em consideração para seleção da matéria-prima que será utilizada para a produção de biodiesel o percentual de óleo presente na composição. Algumas oleaginosas que apresentam alto percentual de óleo em sua composição são: babaçu que apresenta cerca de 60% de óleo em sua composição, amendoim com 50% e o girassol com 45% (RAMOS *et al.*, 2017).

O óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada para produção de biodiesel. Em 2016, cerca de 2,9 bilhões do total de litros de biodiesel consumidos no Brasil foram produzidos utilizando óleo de soja como matéria-prima. Essa oleaginosa representa 71,6% das fontes utilizadas para a síntese de biodiesel, seguido de gordura animal com 13,8%, como mostra a Figura 2 (ABIOVE, 2017; ANP, 2018).



**Figura 2.** Principais oleaginosas utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil. Fonte: Adaptação ANP (2018).

As características presentes nos óleos vegetais variam muito de acordo com a espécie, influenciando diretamente na qualidade do biodiesel que produzem. Uma grande vantagem do uso de óleos vegetais para a produção de biodiesel quando comparados aos combustíveis de origem mineral é que estes não apresentam enxofre na sua composição (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

### 2.3.1. Macaúba

A palmeira macaúba está presente principalmente no estado de Minas Gerais, mas pode ser encontrada com menor densidade em todos os estados brasileiros. A coleta dos frutos que dão origem ao óleo é realizada de maneira extrativista, ou seja, os frutos são coletados no chão após a queda, conseqüentemente existe uma variabilidade do estágio de maturação desses frutos, ocasionando diminuição de sua qualidade (MOTA *et al.*, 2011).

A macaúba apresenta potencial de produção mesmo em solos degradados e com baixa fertilidade, cujas características são encontradas com certa frequência em solos do cerrado. No entanto, os sistemas de produção empregados utilizam principalmente de conhecimento popular e o uso da tecnologia é escasso (LIMA *et al.*, 2008).

A qualidade e concentração do óleo de macaúba sofrem alterações com fatores ambientais e climáticos em que a planta se encontra, como disponibilidade hídrica, nutricional, temperatura e fotoperíodo. Sendo assim, considerando os fatores climáticos, os métodos utilizados para extração do óleo sendo estes padronizados, podem sofrer alterações superestimando ou subestimando a sua produção (AMARAL, 2007).

Segundo Del Río (2016) o óleo da polpa de macaúba é rico em ácidos graxos insaturados, cerca de 70% de sua concentração, é composto principalmente por ácido oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Já no óleo da amêndoa predomina-se ácidos graxos saturados, em maior quantidade o ácido láurico (C12:0).

No Estudo desenvolvido por Lopes *et al.* (2013) a Macaúba mostrou ser uma cultura com potencial para ser usada na produção de biodiesel devido ao seu alto rendimento, fácil adaptação à diferentes ecossistemas e baixo custo dos frutos. No entanto, a exploração real desta espécie ocorre principalmente em grandes populações naturais, o que torna essencial a implantação de sistemas de plantio e melhoria no processamento do fruto com o propósito de garantir a sua disponibilidade a longo prazo. A exploração agrícola-industrial desta palmeira apresenta grande potencial, esses fatos associados à economia e a viabilidade da produção de biodiesel a partir do fruto da macaúba certamente contribui para o seu crescimento industrial. É importante que estudos sejam realizados buscando formas de diminuir custos e tornar este tipo de produção mais competitiva no mercado

Embora a qualidade e homogeneidade da composição do óleo de macaúba dependa da sua proveniência, método de extração e armazenamento, foram encontradas semelhanças nas diferentes amostras testadas. O alto valor de acidez deste óleo faz com que o tratamento por métodos utilizando catalisadores convencionais sem o condicionamento prévio da matéria-prima seja ineficiente. Análises de caracterização deste óleo mostraram que seu uso para produção de biodiesel sem estágios de pré-tratamento só pode ser possível pelo método supercrítico onde ocorre a esterificação de ácidos graxos seguida pela transesterificação (DÍAZ *et al.*, 2014).

Além da utilização do óleo da macaúba para a produção de biodiesel, essa matéria-prima também apresenta alta produção de energia primária gerada pelos resíduos obtidos durante o processamento dos frutos para extrair o óleo. A criação e melhoramento de práticas agronômicas para o cultivo da macaúba melhorariam substancialmente a praticidade desta espécie (EVARISTO *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2015; CÉSAR *et al.*, 2015).

O estudo de Coppel *et al.* (2018) verificou que o introdução da macaúba como candidata para a produção de biocombustíveis a priori apresentam benefícios ambientais relacionadas aos impactos no solo, água, ar, saúde humana e ecossistemas para o plantio, cultivo e colheita quando comparados a cultivos energéticos como colza, girassol, mamona ou pinhão-manso.

### **2.3.2. Babaçu**

O óleo de babaçu apresenta em sua composição principalmente os ácidos graxos saturados, principalmente o ácido láurico (C12:0) e o ácido mirístico (C14:0), conjuntamente com alguns tipos de ácidos graxos insaturados garantem ao biodiesel produzido através do óleo de babaçu alta estabilidade oxidativa (SANTOS, 2008).

A amêndoa presente no coco babaçu possui cerca de 62% de óleo, nesse sentido o potencial dessa matéria-prima para a produção de biodiesel é alto. A dificuldade encontrada

é que a exploração do babaçu é realizada de maneira extrativista e a quebra do coco é predominantemente manual (PARENTE, 2003).

Segundo Gonzalez-Perez *et al.* (2012) a tribo indígena Kayapo da terra indígena Las Casas localizada no estado do Pará, utiliza várias espécies de babaçu para realizar diversas atividades, como construções de moradias, alimentação e principalmente a produção de óleo. A importância sociocultural e econômica do babaçu vem sendo discutidas cada vez mais constantemente entre esses povos.

Paiva *et al.* (2013) realizaram a síntese do biodiesel de óleo de babaçu por rota etílica utilizando o processo de reação de transesterificação alcalina assistida por ultrassom. Esse processo produziu melhores resultados do que a transesterificação comum, em relação ao tempo de reação e à etapa de separação de fases. Os modelos de otimização obtidos mostraram que conversões superiores a 97% podem ser obtidas em 10 minutos com ajuste das variáveis do processo.

As propriedades presentes no óleo de babaçu tornam-no adequados para seu emprego na produção de biodiesel, sendo possível sua utilização de maneira direta, ou seja, não é necessário tratamentos antecedentes e a adaptação dos motores do ciclo diesel. Tanto o biodiesel metílico, quanto o etílico se enquadram dentro dos parâmetros de qualidades especificados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o que torna essa matéria-prima viável para a produção de biodiesel (LIMA *et al.*, 2007; SANTOS, 2008).

### **2.3.3. Algodão**

O Brasil tem se mostrado promissor em relação a cultura do algodão, está entre os cinco maiores produtores mundiais de algodão, liderando em produtividade de sequeiro, também se destaca por ser um dos maiores exportadores e consumidores de algodão em pluma (ABRAPA, 2019).

A fibra de algodão é a principal matéria-prima da indústria têxtil a nível nacional e internacional. O processamento para retirada desta fibra gera um subproduto, o caroço de algodão, uma fonte energética muito utilizada tanto *in natura* principalmente na alimentação animal, quanto a partir do esmagamento, esse processo gera outros subprodutos, a torta de algodão empregada na produção de ração animal e o óleo muito utilizado na indústria alimentícia e de biocombustível (ABRAPA, 2012).

O Brasil é o 4º maior produtor de algodão do mundo atrás da Índia, China e Estados Unidos, também é o 7º maior consumidor da pluma do mundo. Esse setor apresenta grande importância socioeconômica para o país, principalmente sendo uma grande fonte de geração de renda e empregos (CONAB, 2018).

O óleo de algodão apresenta grande potencialidade para a produção de biodiesel, suas características físico-químicas são favoráveis para a obtenção de um biocombustível de qualidade. A transesterificação dessa oleaginosa tanto por rota metílica quanto por rota etílica se mostrou um processo viável (DANTAS, 2006; SINHA; MURUGAVELH, 2016).

Misturas de biodiesel de óleo de algodão e diesel de petróleo podem ser usadas como combustível alternativo nos motores do ciclo diesel sem grandes alterações. O biocombustível em questão apresenta alto poder calorífico e número de cetano, baixo teor de enxofre e baixo conteúdo aromático (KESKIN *et al.*, 2008).

O trabalho desenvolvido por Onukwuli *et al.* (2017) estudou a otimização da síntese de biodiesel de óleo de semente de algodão avaliando parâmetros da reação de transesterificação, como, quantidade de metanol, efeito do metóxido de sódio como catalisador, temperatura e tempo de reação. Os resultados experimentais sugeriram a condição ótima da seguinte forma: proporção óleo/metanol, 6:1; temperatura, 55 °C; Tempo, 60 min; concentração de catalisador, 0,6%. Esta condição otimizada foi validada com o rendimento real do biodiesel em 96%.

#### **2.4. Blendas**

Segundo Dalcolle *et al.* (2013) o biodiesel pode ser produzido através da mistura de óleos diferentes, não sendo influenciado por suas composições ou grau de saturação. A utilização de blendas se mostrou viável de forma a acrescentar novas matérias-primas para a produção de biodiesel, visando o cumprimento dos padrões de qualidade exigidos para esse biocombustível.

A utilização de blendas com diferentes óleos é uma fonte energética com um futuro promissor para a produção de biodiesel, pois viabiliza o emprego de diversas matérias-primas, evitando a monocultura e a competição com a indústria de alimentos (JESUS *et al.*, 2009).

Santos *et al.* (2017) estudou a produção de biodiesel através de blendas de óleo residual e óleo de farelo de arroz e obteve resultados positivos, todas as especificações foram atendidas, além disso, o uso de blendas ocasionou diminuição significativa no índice de acidez e melhoria das características gerais da matéria-prima.

O estudo realizado por Faria *et al.* (2016) demonstrou a viabilidade da produção de biodiesel através de blendas com biodiesel de óleo de peixe, de mamona e de babaçu. Os resultados obtidos foram que esses óleos possuem propriedades que quando adicionadas em proporções corretas, acarretam na produção de um biodiesel com qualidade significativa. O estudo também indica a vantagem da utilização do óleo de mamona nas blendas, que ocasionou um aumento do tempo de estabilidade oxidativa do biodiesel.

Um estudo realizado por Kunh (2017), avaliou blendas de óleo de soja e óleo de lodo de efluente de abatedouro de aves, o resultado se mostrou positivo, pelo alto índice de acidez

presente no óleo de lodo, este material pode ser diluído ao óleo de soja, que por sua vez apresenta um baixo índice de acidez. Essa mistura tornou desnecessária um tratamento prévio do óleo de lodo para redução do índice de acidez, diminuindo assim os custos de produção. A blenda que apresentou maior potencial foi a utilização de 5% de óleo de lodo, sendo que os parâmetros avaliados apresentaram conformidade com os limites estabelecidos pela ANP.

## **2.5. Interferência da qualidade do biodiesel no motor**

O motor é uma máquina que transforma a energia química, proveniente do combustível em energia mecânica e trabalho. Os motores de combustão interna são divididos em dois grupos: ciclo Otto, movidos a gasolina ou álcool e ciclo diesel, movidos a diesel (LUZ, 2013).

É importante que os biocombustíveis cumpram com as normas de qualidade para conquistar os consumidores finais, oferecendo qualidade no desempenho e a não diminuição da vida útil do motor (LÔBO *et al.*, 2009).

Segundo Dantas (2006) o índice de acidez quando alto, pode causar corrosão das partes metálicas do motor, além disso ocorre reações intermoleculares que causam instabilidade térmica no combustível dentro da câmara de combustão.

O tempo de armazenamento do biodiesel ou dos óleos acarreta o aumento do índice de peróxido (IP), que é a oxidação dos lipídios e matérias graxas presentes no biodiesel. Apesar de não ser regulamentado pela ANP, o alto índice de peróxido causa o aumento da viscosidade e a formação de espumas, causando danos ao motor (SILVA *et al.*, 1999).

O índice de iodo está relacionado com a estabilidade oxidativa do biodiesel. Assim como o índice de peróxido a norma brasileira não possui padrão de regulamentação. Nas normas europeias o valor limite para o índice de iodo é de  $120 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}^{-1}$  (TUBINO; ARICETTI, 2013; LÔBO *et al.*, 2009).

A viscosidade de um fluido é definida como a resistência ao seu escoamento associada ao atrito interno da superfície onde se encontra. A viscosidade afeta diretamente a injeção de combustível no motor, ocasionando a perda de eficiência, além de formar depósitos desse fluido dentro do motor (KNOTHE *et al.*, 2006).

Diversos fatores justificam o controle de qualidade do biodiesel, quando o combustível atende as normas de qualidade se evitam gastos desnecessários com manutenção, ocorre o aumento da eficiência da combustão e o aumento vida útil dos motores do ciclo diesel.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Amostras**

As amostras de óleo de babaçu bruto utilizadas para esse trabalho foram adquiridas em uma propriedade rural em São Miguel do Tapuio – PI. As amostras de óleo da polpa de macaúba foram adquiridas na empresa Mundo dos Óleos. O óleo de algodão refinado foi cedido pela empresa NutriBio – Nutrição animal Óleo Vegetal e Torta de Algodão, localizada em Sinop – MT.

#### **3.2. Equipamentos utilizados**

- Balança analítica – Shimadzu
- Balança semianalítica – BEL Engineering
- Estufa de secagem – Quimis
- Mufla – EDG Equipamentos
- Agitador magnético com aquecimento – Kasvi
- Banho Termostático para Viscosidade Cinemática, modelo: Q303SR26 – Quimis
- Espectrofotômetro Visível GT77220 – Global Trade Technology
- Capela – Ideoxima
- Destilador de água tipo pilsen SL – 71/10 - Solab
- Termômetro digital – Inconterm
- Termômetro de mercúrio – Inconterm

#### **3.3. Reagentes**

- Álcool Metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – Synth
- Álcool Etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) – Synth
- Metóxido de sódio ( $\text{NaOCH}_3$ ) – Dinâmica
- Ácido Acético Glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – Synth
- Iodo Metálico ( $\text{I}_2$ ) – Neon
- Hidróxido de Sódio em Micro Perolas ( $\text{NaOH}$ ) – Neon
- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) – Synth
- Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – Neon
- Ácido Clorídrico ( $\text{HCl}$ ) – Neon
- Éter Etílico ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) – Synth
- Amido – Synth
- Tiosulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) – Synth
- Iodeto de Potássio ( $\text{KI}$ ) – Synth
- Dicromato de Potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) – Synth

- Bissulfato de Sódio ( $\text{NaHSO}_4\text{H}_2\text{O}$ ) – Synth
- Ácido Periódico ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) – Proquímios

### 3.4. Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada. O procedimento para o preparo das soluções está descrito a seguir.

- **Hidróxido de sódio (0,02 mol L<sup>-1</sup>):** Inicialmente preparou-se uma solução com 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Pesou-se 4 g de hidróxido de sódio que foi dissolvido em 500 mL de água destilada. A padronização dessa solução foi feita com biftalato de potássio. Através do cálculo de diluição encontrou-se o volume necessário para diluir o hidróxido de sódio até 0,02 mol L<sup>-1</sup>.

- **Iodo Etanólico (0,1 mol L<sup>-1</sup>):** Foram pesados cerca de 25,38 g de iodo metálico. A massa foi dissolvida quantitativamente com álcool etílico e transferidas para um balão volumétrico de 1000 mL. A solução foi guardada em frasco âmbar sob refrigeração.

- **Amido 1% m/v:** Pesou-se cerca de 1 g de amido, dissolveu-se com algumas gotas de água destilada em temperatura ambiente formando uma pasta, após isso adicionou-se 100 mL de água destilada em temperatura de ebulição. A solução foi agitada para que se tornasse homogênea e após resfriar a solução foi transferida para um recipiente e conservada em geladeira.

- **Tiossulfato de Sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>):** Dissolveu-se 12,4 g de tiossulfato de sódio pentahidratado em água, transferindo quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada.

- **Padronização da solução de tiossulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>:** Pipetou-se 25 mL da solução-padrão de dicromato de potássio em um frasco de Erlenmeyer de 400 mL e adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL da solução de iodeto de potássio 15 % m/v. Após homogeneização, a solução ficou em repouso por 5 minutos, logo após adicionou-se 100 mL de água destilada. Realizou-se a titulação com a solução de tiossulfato de sódio, com agitação contínuo, até que a cor castanha esmaeceu-se para amarelo claro. Adicionou-se 2 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até mudança da cor azul para um tom esverdeado. Calculou-se a concentração de tiossulfato de sódio empregando a Equação 2.

$$C = 2,5 * \frac{f}{V_p} \quad (2)$$

Sendo:

C = Concentração da solução de tiossulfato de sódio (mol L<sup>-1</sup>);

f = Referente ao fator de correção da solução de dicromato de potássio obtido pela divisão da massa medida por 4,9035 g;

V<sub>p</sub> = Medida do volume gasto na padronização da solução de tiossulfato de sódio (mL).

- **Dicromato de Potássio:** Pesou-se a massa de 4,9035 g de dicromato de potássio, previamente secado em estufa por 1 h a 140 °C, e dissolveu-se em água destilada, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada.
- **Iodeto de Potássio 15%:** Dissolveu-se 150 g de iodeto de potássio em água destilada, transferiu-se para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada.
- **Etanol 50%:** Com auxílio de provetas mediu-se 250 mL de água destilada, 250 mL de etanol 99%, transferiu-se as duas medidas para um Becker de forma a homogeneizá-las.
- **Iodeto de Potássio (saturado):** Em um béquer de 50 mL adicionou-se cerca 5 mL de água destilada, agitando com um bastão adicionou-se o Iodeto de Potássio até o momento em que a solução apresentasse corpo de fundo.
- **Solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v):** Mediu-se 60 mL de ácido acético e 40 mL de clorofórmio. Os reagentes foram devidamente misturados e guardou-se a solução em um frasco âmbar de vidro.
- **Água acidificada:** Adicionou-se 25 mL de ácido acético glacial em um balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 500 mL de água e completou-se o volume com água.
- **Ácido periódico:** pesou-se cerca de 0,675 g de ácido periódico e dissolveu-se em 250 mL de água destilada.
- **Ácido sulfúrico (1 mol L<sup>-1</sup>):** Mediu-se 13,9 mL de ácido sulfúrico concentrado e diluiu-se em 250 mL de água destilada.

### 3.5. Esterificação dos ácidos graxos do óleo de macaúba

A etapa de esterificação foi realizada segundo a metodologia adaptada de Silva *et al.* (2018). Pesou-se 300 g de óleo de macaúba e adicionou-se a massa de óleo 16% (m/m) de metanol e 1% (m/m) de ácido sulfúrico concentrado, porcentagens em relação à massa inicial de óleo. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 1 h com agitação magnética e temperatura de 50 °C.

Em seguida, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação onde ocorreu a separação de duas fases. A fase inferior, contendo o óleo com os ácidos graxos esterificados, foi separada da fase alcoólica superior. É importante que essa separação ocorra por completo para que o ácido sulfúrico não seja transferido para a fase inferior de modo a não interferir na próxima etapa de transesterificação por catálise alcalina.

### 3.6. Síntese do biodiesel

Realizou-se a síntese do biodiesel em duas etapas, de acordo com o procedimento proposto por Boog *et al.* (2011) e Silveira *et al.* (2011). Na primeira etapa pesou-se 300 g de

óleo e adicionou-se 16 % (m/m) de metanol e 0,56 % (m/m) de metóxido de sódio 30 % m/m em metanol como catalisador, calculados em relação à massa do óleo vegetal. Em um balão de fundo redondo de duas bocas a mistura de óleo e reagentes foi submetida a aquecimento à temperatura de aproximadamente 60 °C durante 1 h sob sistema de refluxo. Após a reação, os produtos obtidos foram transferidos para um funil de separação de 2 L e deixou-se descansar por 24 h observando a formação de duas fases, superior (ésteres) e inferior (glicerina). Os ésteres foram separados da glicerina e submetidos novamente à reação com adição de 4,0 % (m/m) de metanol e 0,14 % (m/m) de metóxido de sódio. Da mesma forma que descrito anteriormente ocorreu a separação das fases, e a fase superior foi lavada com aproximadamente cinco porções de 100 mL de água destilada em torno de 60 °C para remoção de prováveis impurezas presentes, como resíduos de metanol, catalisador e glicerina.

Após a segunda etapa de transesterificação o biodiesel foi filtrado em resina Amberlite BD10 Dry para remoção de monoglicérides, diglicérides, triglicérides, álcool e catalisador residual. Como etapa final o biodiesel foi aquecido a uma temperatura de 110 °C durante 1 hora completando o processo de secagem e garantindo a eliminação do álcool residual.

### **3.7. Preparo das blendas**

Para o preparo das blendas foram pesadas massas das amostras de acordo com as proporções 20, 50 e 80% de óleo de macaúba, totalizando uma massa de 100 g. As porções das duas amostras foram transferidas para um mesmo becker e submetidas a agitação magnética por alguns minutos para garantir a homogeneização completa da mistura.

As blendas foram denominadas nesse trabalho como: MA1 = 20% biodiesel de macaúba e 80% de biodiesel de algodão; MA2 = 50% de biodiesel de macaúba e 50% de biodiesel de algodão (50%); MA3 = 80% de biodiesel de macaúba e 20% de biodiesel de algodão. MB1 = 20% de biodiesel de macaúba 80% de biodiesel de babaçu; MB2 = 50% de biodiesel de macaúba 50% de biodiesel de babaçu; MB3 = 20% de biodiesel de macaúba 80% de biodiesel de babaçu.

### **3.8. Caracterização das amostras de biodiesel**

#### **3.8.1. Viscosidade Cinemática**

As medidas de viscosidade foram realizadas a princípio com o objetivo de monitoramento da reação de transesterificação. Realizou-se tais medidas empregando-se tubos viscosimétricos do tipo Cannon-Fenske imersos em banho termostático, segundo os procedimentos da norma ASTM D445.

A viscosidade cinemática é a resistência ao fluxo de um fluido sobre a gravidade. É calculada através do produto entre o tempo de fluxo medido e a constante de calibração do viscosímetro. A viscosidade foi calculada através da Equação 3.

$$V = k * t \quad (3)$$

Sendo:

V = viscosidade (mm<sup>2</sup>/s)

k = constante do tubo (mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)

t= tempo (s)

### 3.8.2. Índice de acidez

As medidas do índice de acidez foram realizadas empregando procedimentos de titulação ácido-base segundo método proposto por Aricetti e Tubino (2012). Aproximadamente 20 gramas de biodiesel ou 5 gramas do óleo foram pesados numa balança analítica. Em seguida, adicionou-se 80 mL de uma solução 50% (v/v) etanol e 50% (v/v) água destilada, com agitação por 1 minuto antes da titulação. Titulou-se a solução contendo o biodiesel com uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,02 mol L<sup>-1</sup> e para indicação do ponto final foi adicionado três gotas de solução de fenolftaleína 1% m/v. A equação para o cálculo do índice de acidez está descrita na equação 4.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(A-B) * C * (56,1)}{m} \quad (4)$$

Sendo:

A= Volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

B= Volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL);

C= Concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>);

m= Massa da amostra (g).

### 3.8.3. Índice de iodo

Realizou-se um método visual para a determinação do índice de iodo desenvolvido por Tubino e Aricetti (2013). Massas de amostras de biodiesel entre 0,10 e 0,15 g foram transferidas para um erlenmeyer com capacidade para 400 mL e dissolvidas em 15 mL de etanol 99 % sob forte agitação magnética por cinco minutos. Após agitação adicionou-se 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1 mol L<sup>-1</sup> e submeteu-se a agitação moderada por 5 minutos. Foram adicionados 200 mL de água destilada gelada (5 °C ou menos). O frasco foi coberto e agitou-se lentamente por mais cinco minutos.

A titulação foi realizada contra uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, empregando uma bureta de 50 mL. A titulação procedeu-se até a solução apresentar uma coloração amarela, quando adicionou-se 3 mL de amido 1%. Neste ponto, a solução

apresentou uma coloração azul bem escura. Continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul, resultando em uma solução com aspecto leitoso indicando o ponto final. O cálculo do índice de iodo foi realizado através da equação 5.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(B-A) * C * 12,69}{m} \quad (5)$$

Sendo:

B = Volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

A = Volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

C = Concentração da solução de tiosulfato de sódio ( $\text{mol L}^{-1}$ );

m = Massa da amostra (g).

#### 3.8.4. Índice de peróxido

Segundo o procedimento descrito por Carvalho *et al.* (2011), foram dissolvidos 5 g das amostras do biodiesel em um Erlenmeyer de 250 mL com 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v). Acrescentou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio e deixou-se em repouso por um minuto. Foram adicionados 30 mL de água destilada em ebulição e 0,5 mL de amido 1% como indicador e titulou-se com o tiosulfato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Seguiu-se com a titulação até ocorrer o desaparecimento da coloração azul, anotou-se o volume gasto de tiosulfato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . O resultado será obtido pela equação 6.

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{N * (A-B) * 1000}{P} \quad (6)$$

Sendo:

N= Normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

A= Volume de tiosulfato de sódio gasto pela amostra (mL);

B= Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

P= Massa da amostra (g).

#### 3.8.5. Teor de glicerina livre

O teor de glicerina livre foi determinado segundo a NBR15771/09. Para a extração da glicerina, foram pesados 100 g de biodiesel, transferiu-se para um funil de decantação de 1000 mL adicionando pequenos volumes de éter etílico até completar 250 mL. Adicionou-se 50 mL de água acidificada ao funil de decantação, agitando com cuidado e liberando a pressão exercida na tampa do funil quando necessário, deixou-se em repouso por alguns minutos para que ocorresse a decantação e separação das fases (camada aquosa e éter). A camada inferior foi recolhida e transferida para um balão volumétrico de 250 mL. Na fase superior restante no

funil foi adicionado mais duas porções de 50 mL de água acidificada, repetindo o procedimento descrito, de forma que completasse três extrações. O volume do balão volumétrico foi completado com água destilada.

Para quantificação da glicerina, pipetou-se 25 mL da solução de ácido periódico em quatro erlenmeyer de 400 mL, adicionou-se 50 mL da camada aquosa obtida da extração da glicerina, cada erlenmeyer foi fechado e armazenado em local escuro durante 30 minutos. Após o tempo de espera, adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio 15 % (m/v), agitou-se lentamente e deixou-se em repouso por 3 minutos. Completou-se o frasco com 105 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A titulação permaneceu até o aparecimento da coloração amarela, onde adicionou-se 2 mL de amido 1,0 % (m/v). Continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul, anotando o volume gasto de tiossulfato de sódio. O teor de glicerina livre foi calculado segundo a equação 7.

$$\text{Glicerina Livre (\%)} = \frac{575,5 * (B-A) * C}{(P * V)} \quad (7)$$

Sendo:

B= Volume médio da titulação do branco (mL);

A= Volume da titulação da amostra (mL);

C= Concentração da solução de tiossulfato de sódio padronizada (mol L<sup>-1</sup>);

P= Massa inicial da amostra (g);

V= Volume da alíquota de solução aquosa do balão volumétrico usado para a titulação (mL).

### 3.8.6. Densidade

A densidade foi determinada por densímetro com faixa de massa específica de 0,7/1,00 g mL<sup>-1</sup>; Incoterm 5598. Calibrado a 20 °C; Erro do instrumento: 0,003 g mL<sup>-1</sup>.

### 3.8.7. Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)

As análises das amostras de óleo e biodiesel foram desenvolvidas em parceria com Instituto de Química da Unicamp. Para avaliar a conversão de triacilgliceróis em ésteres monoalquílicos, amostras de óleo e biodiesel foram analisadas por RMN H<sup>1</sup>. Para obtenção dos espectros, uma alíquota de 20 uL da amostra foi dissolvida em 600 mL de CDCl<sub>3</sub> contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os espectros foram obtidos empregando um espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500 MHz sob as seguintes condições: janela espectral -4,00 a 16,00 ppm; espectros com 32768 pontos; pulso de 90 ° de 11,75 µs; tempo entre os pulsos de 5 s; e 16 varreduras (SILVA *et al.*, 2015).

As percentagens de conversão (% mol/mol) para o biodiesel foram calculadas a partir da equação 8.

$$\% C = 100 * \frac{2 * ICH_3}{3 * I\alpha CH_2} \quad (8)$$

Sendo:

% C = porcentagem de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos;

$I_{CH_3}$  = integral do sinal a 3,66 ppm representando o  $CH_3$  do grupo metóxi do éster metílico;

$I_{\alpha CH_2}$  = integral do sinal em 2,27 ppm representando o  $\alpha CH_2$  do éster, que está presente nos triglicerídeos e no biodiesel.

### 3.9. Análise Estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e a precisão expressa através do desvio padrão e desvio padrão relativo.

Com o auxílio do software SISVAR realizou-se a análise de variância (ANOVA), e aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, com o objetivo de verificar se as amostras apresentavam diferenças significativas entre as diferentes proporções.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a caracterização do óleo e das amostras de biodiesel estão apresentadas a seguir.

### 4.1. Caracterização do óleo da polpa de macaúba

Análises para a caracterização do óleo da polpa da macaúba foram realizadas antes da síntese do biodiesel e os dados obtidos estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Caracterização do óleo da polpa de macaúba.

Parâmetro	Média ± desvio padrão	DPR (%)
Viscosidade ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$35,28 \pm 0,025$	0,07
Densidade ( $\text{Kg m}^{-3}$ )	916*	-
Índice de acidez ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ )	$5,96 \pm 0,18$	3,03
Índice de iodo ( $\text{g 100 g}^{-1}$ )	$110,82 \pm 0,73$	0,66

\* Erro do instrumento (densímetro) =  $3 \text{ Kg m}^{-3}$ ; DPR = Desvio padrão relativo

A etapa de esterificação foi realizada somente para o óleo de macaúba, pois este apresenta um alto índice de acidez ( $5,96 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ). Os óleos de babaçu e algodão estudados por outros integrantes do nosso grupo de pesquisa apresentaram índice de acidez respectivamente iguais a  $0,7 \pm 0,002$  e  $0,536 \pm 0,02$ . Observou-se que após a etapa de esterificação o valor do índice de acidez do óleo de macaúba foi reduzido para  $0,9 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , e após a transesterificação o índice diminuiu ainda mais, chegando a um valor final de  $0,454 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , indicando que ambos os processos foram eficientes. Segundo a SBRT (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas), para se obter um biodiesel com alto rendimento e qualidade, o óleo vegetal utilizado deve apresentar um índice de acidez menor que  $2 \text{ mg KOH g}^{-1}$ .

### 4.2. Caracterização das amostras de biodiesel de óleo da polpa de macaúba, babaçu e algodão

A Tabela 2 refere-se aos dados das análises realizadas com as amostras dos biodieseis produzidos a partir das três oleaginosas utilizadas nesse trabalho. As análises de glicerina livre e teor de fósforo foram realizadas apenas para as amostras com 100% de cada matéria-prima, pois os parâmetros estão em conformidade com os limites recomendados pela ANP e não sofreriam alteração devido a mistura com as outras amostras de biodiesel.

**Tabela 2.** Resultados das amostras de biodiesel de óleo de macaúba, babaçu e algodão.

Parâmetro	Macaúba	Babaçu	Algodão	ANP
Viscosidade (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,51±0,009	4,82±0,007	4,28±0,006	3,0 – 6,0
Densidade*	889	880	880	850 - 900
Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,45±0,0056	0,28±0,0097	0,35±0	0 – 0,5
Índice de iodo (g 100 g <sup>-1</sup> )	98,05±0	5,11±1,13	115,1±4,58	Anotar
Índice de peróxido (meq 1000 g <sup>-1</sup> )	18,57±0,23	0,66±0,11	12,64±0,49	NC
Glicerina (%)	0,00107±0,0001	0,0017±0	0,0035±0	0,02

Valores expressos como média ± desvio padrão. \* Erro do instrumento (densímetro) = 3 Kg m<sup>-3</sup>; NC = não consta na norma.

Ainda relacionado a Tabela 2, é possível observar que índice de iodo do biodiesel do óleo de babaçu é muito mais baixo do que o encontrado para o biodiesel de macaúba e algodão. Segundo dados obtidos pela Campestre – óleos vegetais, o índice de iodo do óleo de babaçu varia de 14 a 23 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup>. Uma das justificativas encontradas para esse fato é que a concentração de ácidos graxos saturados no óleo de babaçu é muito maior do que nos outros dois óleos, como indica a Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição em ácidos graxos livres para óleos de macaúba, babaçu e algodão.

Ácidos Graxos (%)		Macaúba	Algodão	Babaçu
Ácido Caprílico	08:00	0,45	-	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	10:00	0,27	-	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	12:00	1,97	-	40 – 45
Ácido Mirístico	14:00	0,45	0,6 - 1,5	11,0 – 27
Ácido Palmítico	16:00	15,96	21,4 - 26,4	5,2 – 11
Ácido Esteárico	18:00	5,92	2,1 - 5	1,8 - 7,4
Ácido Oleico	18:01	65,87	14,7 - 21,7	9,0 - 20,0
Ácido Linoleico	18:02	5,1	46,7 - 58,2	1,4 - 6,6
Ácido Palmitoleico	16:01	1,01	-	-
Ácido Linolênico	18:03	2,52	-	-
Ácido araquidônico	20:00	0,5	-	-
Total Saturados		25,02	24,1 - 32,9	61,18-105,3
Total Insaturados		74,5	61,4 - 79,9	10,4 - 26,6

Fonte: Adaptação Knothe *et al.*, 2006; Amaral *et al.*, 2011.

O alto teor de ácidos graxos saturados do óleo de coco babaçu, em razão, principalmente, da alta concentração de ácido láurico (C12:0), garante a essa oleaginosa alta estabilidade oxidativa. Quanto maior o grau de instauração maior o índice de iodo (MACHADO, 2018; SANTOS, 2008).

A glicerina é um coproduto resultante da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação do teor de glicerina é essencial para avaliar se o processo de purificação do biodiesel foi eficiente. Quando o biodiesel é adicionado ao diesel de petróleo a presença de glicerina pode acarretar na decantação da glicerina, formando depósitos no reservatório, aumentando a viscosidade do combustível, podendo acarretar no entupimento do sistema de injeção do motor e conseqüentemente na redução da eficiência da combustão (LÔBO *et al.*, 2009; BOWMAN, 2006).

#### 4.3. Caracterização das blendas

As Tabelas 4 e 5 referem-se aos resultados dos parâmetros avaliados para as blendas de biodiesel de macaúba com algodão e macaúba com babaçu e respectivamente os resultados do teste de Tukey.

**Tabela 4.** Resultado das análises entre as misturas de biodiesel de óleo de macaúba e algodão.

Parâmetro	M100*	A100	MA1	MA2	MA3
Viscosidade (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,95±0,009 <sup>c</sup>	4,28±0,006 <sup>a</sup>	4,37±0,006 <sup>b</sup>	4,78±0,014 <sup>e</sup>	4,67±0,017 <sup>d</sup>
Densidade (kg m <sup>-3</sup> a 20 °C)	889 <sup>c</sup>	880 <sup>a</sup>	880 <sup>a</sup>	883 <sup>b</sup>	883 <sup>b</sup>
Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,45 ± 0,006 <sup>e</sup>	0,36±0 <sup>d</sup>	0,31±0 <sup>c</sup>	0,29±0,006 <sup>b</sup>	0,28±0 <sup>a</sup>
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	98,06±0 <sup>a</sup>	119,07±10,6 <sup>b</sup>	97,98±3,01 <sup>a</sup>	107,25±5,71 <sup>a,b</sup>	101,87±2,3 <sup>a</sup>
Índice de peróxido (meq 1000g <sup>-1</sup> )	18,58±0,24 <sup>c</sup>	12,65±0,49 <sup>b</sup>	7,72±0,23 <sup>b</sup>	7,33±0,11 <sup>a,b</sup>	6,66±0,41 <sup>a</sup>

\*M100 = biodiesel de macaúba (100%); A100 = biodiesel de algodão (100%). Valores expressos como média ± desvio padrão. Análises realizadas em triplicata. Médias seguidas de mesma letra minúscula entre linhas não diferem entre si segundo o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Segundo o teste de Tukey os parâmetros viscosidade e acidez apresentaram diferença significativa em todas as amostras analisadas.

O biodiesel de macaúba e as misturas MA1, MA2 e MA3 não apresentaram diferença significativa entre si para o índice de iodo, e a mistura MA2 também não apresentou diferença em comparação com o biodiesel de óleo de algodão para esse mesmo parâmetro.

Em relação ao índice de peróxido as misturas MA1 E MA2 não apresentaram diferença significativa, porém, as demais amostras diferem entre si.

**Tabela 5.** Resultado das análises das misturas de biodiesel de óleo de macaúba e babaçu.

Parâmetro	M100*	B100*	MB1	MB2	MB3
Viscosidade (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,95±0,009 <sup>c</sup>	4,82±0,007 <sup>d</sup>	4,44±0,13 <sup>b</sup>	4,47±0,001 <sup>b</sup>	4,33±0,005 <sup>a</sup>
Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	889 <sup>c</sup>	880 <sup>a</sup>	883 <sup>b</sup>	880 <sup>a</sup>	880 <sup>a</sup>
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,45 ± 0,006 <sup>e</sup>	0,28 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,32 ± 0,007 <sup>b</sup>	0,35 ± 0 <sup>c</sup>	0,42 ± 0,006 <sup>d</sup>
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	98,06±0 <sup>e</sup>	5,13±1,13 <sup>a</sup>	31,89±0,56 <sup>b</sup>	62,47±2,58 <sup>c</sup>	82,84±1,22 <sup>d</sup>
Índice de Peróxido (meq 1000 g <sup>-1</sup> )	18,58±0,24 <sup>e</sup>	0,67±0,11 <sup>a</sup>	5±0 <sup>b</sup>	8,6±0 <sup>c</sup>	14±0 <sup>d</sup>

\*M100 = biodiesel de macaúba (100%); B100 = biodiesel de babaçu (100%). Valores expressos como média ± desvio padrão. Análises realizadas em triplicata. Análises seguidas de mesma letra minúscula entre linhas não diferem entre si segundo o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para o parâmetro viscosidade o teste de Tukey indicou que não há diferença significativa entre as misturas MB1 e MB2, as outras misturas diferem entre si. A amostra que apresentou menor valor de viscosidade foi a MB3.

Para o índice de acidez, iodo e peróxido pode-se observar que todas as amostras possuem diferença significativa entre seus valores. Os menores índices para esses três parâmetros foram encontrados na amostra de biodiesel de babaçu na concentração de 100%.

Dentre os parâmetros avaliados destaca-se dois deles: a viscosidade cinemática e o índice de acidez. A viscosidade é a resistência que um fluido apresenta ao escoamento. Um bom combustível deve apresentar uma viscosidade adequada, para garantir a máxima eficiência do motor. Além disso, a viscosidade também é indicativo de que os triglicerídeos contidos na matéria-prima foram transformados em éster, ou seja, que de fato o óleo foi transformado em biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

É indispensável para garantia de um biocombustível de qualidade que o índice de acidez esteja dentro dos limites estabelecidos, pois quando esse índice está alto, pode ocasionar corrosão nas partes metálicas do motor, diminuindo sua vida útil (DANTAS, 2006; TUBINO; ARICETTI, 2011).

O tempo de armazenamento do biodiesel ou dos óleos acarreta o aumento do índice de peróxido (IP), que é a oxidação dos lipídios e matérias graxas presentes no biodiesel. Apesar de não ser regulamentado pela ANP, o alto índice de peróxido causa o aumento da viscosidade e a formação de espumas, causando danos ao motor (SILVA *et al.*, 1999).

O índice de iodo está relacionado com a estabilidade oxidativa do biodiesel. Assim como o índice de peróxido a norma brasileira não possui padrão de regulamentação. Nas normas europeias o valor limite para o índice de iodo é de 120 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup> (TUBINO; ARICETTI, 2013; LÔBO *et al.*, 2009).

Valores próximos aos encontrados nesse trabalho foram descritos em um estudo realizado por Lima *et al.* (2007) que avaliou o biodiesel de babaçu por rota metálica e os

resultados obtidos foram: índice de acidez 0,244 mg KOH g<sup>-1</sup>, glicerina livre 0,01%, densidade 0,88 g cm<sup>-3</sup> e viscosidade 4,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

Os resultados da caracterização do biodiesel de óleo de algodão deste trabalho podem ser comparados ao encontrado na literatura. Onukwuli *et al.* (2017) caracterizou o biodiesel de óleo de algodão e obteve os seguintes resultados para os parâmetros analisados: índice de acidez igual a 0,22 mg KOH g<sup>-1</sup>; índice de iodo de 125,28 g I<sub>2</sub> 100g<sup>-1</sup>; índice de peróxido de 26,01 meq 1000 g<sup>-1</sup> e viscosidade igual a 6,81 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Dantas (2006) em um estudo semelhante observou que o resultados encontrados para o índice de acidez foi de 0,0033 mg KOH g<sup>-1</sup>, o índice de iodo foi de 105,38 g I<sub>2</sub> 100g<sup>-1</sup>, para a glicerina livre o resultado foi de 0,019% e a densidade encontrada foi 0,855 g cm<sup>-3</sup>.

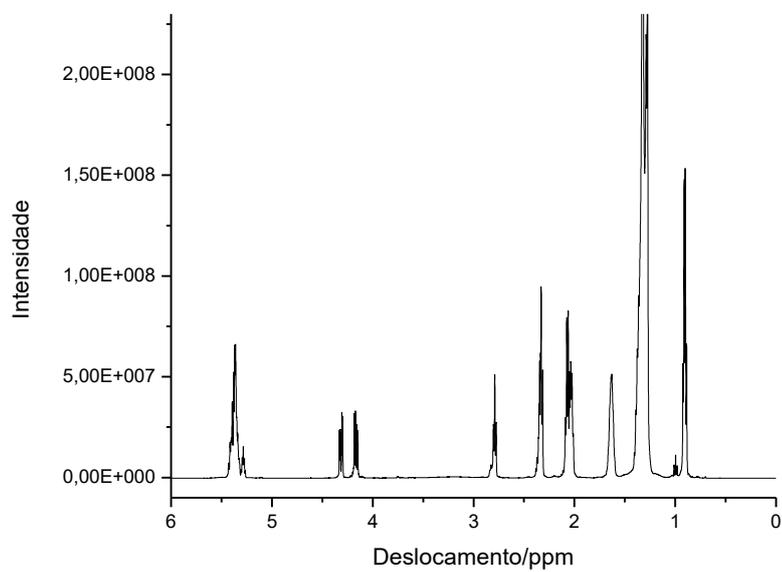
A caracterização do biodiesel do óleo da polpa da macaúba realizado por Souza *et al.* (2016) resultou em um índice de acidez de 6,58 mg KOH g<sup>-1</sup>, resultado bastante diferente do encontrado neste trabalho, que foi de 0,45 mg KOH g<sup>-1</sup>. Souza *et al.* também encontrou para o biodiesel de macaúba um índice de iodo de 78,63 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup>, densidade de 887,1 Kg m<sup>-3</sup>, viscosidade de 3,4 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> e glicerina livre de 0,003%, valores próximos aos encontrados neste trabalho.

Silva *et al.* (2018) avaliaram blends de biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba com outras oleaginosas com a intenção de transferir para as blends a característica de boa estabilidade oxidativa da matéria-prima em questão. Os melhores resultados obtidos estavam nas seguintes proporções: soja e amêndoa de macaúba 50:50%; milho e amêndoa de macaúba 85:15%; polpa de macaúba e amêndoa de macaúba 50:50%; óleo de fritura e amêndoa de macaúba 15:85%.

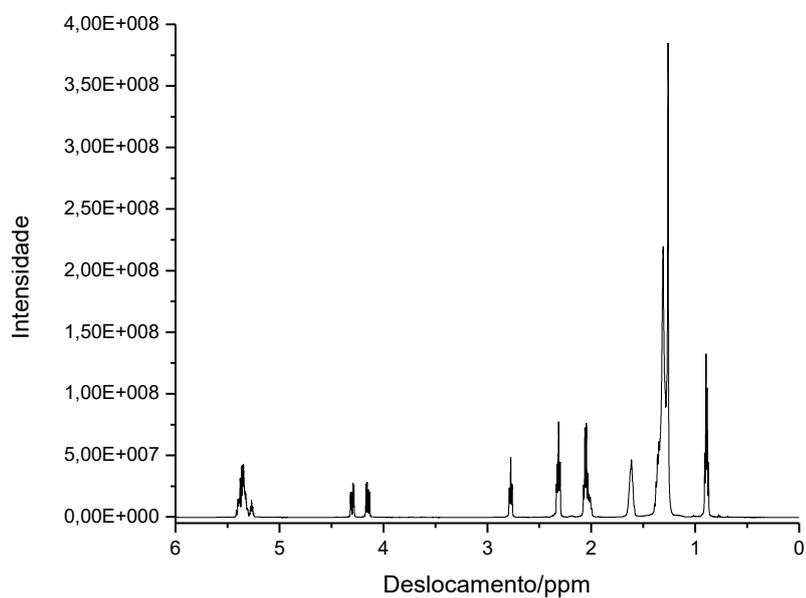
Apesar da análise estatística indicar que houve diferença significativa entre algumas das proporções das misturas avaliadas, todas as amostras apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pela ANP para os parâmetros analisados.

#### **4.4. Análises das amostras por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN <sup>1</sup>H**

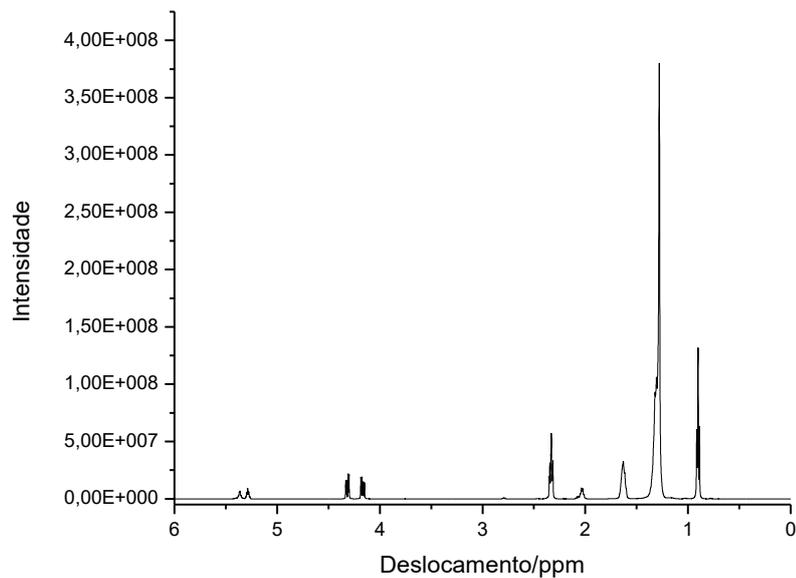
As Figuras 3 a 8 representam os espectros obtidos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para as amostras de óleo e biodiesel.



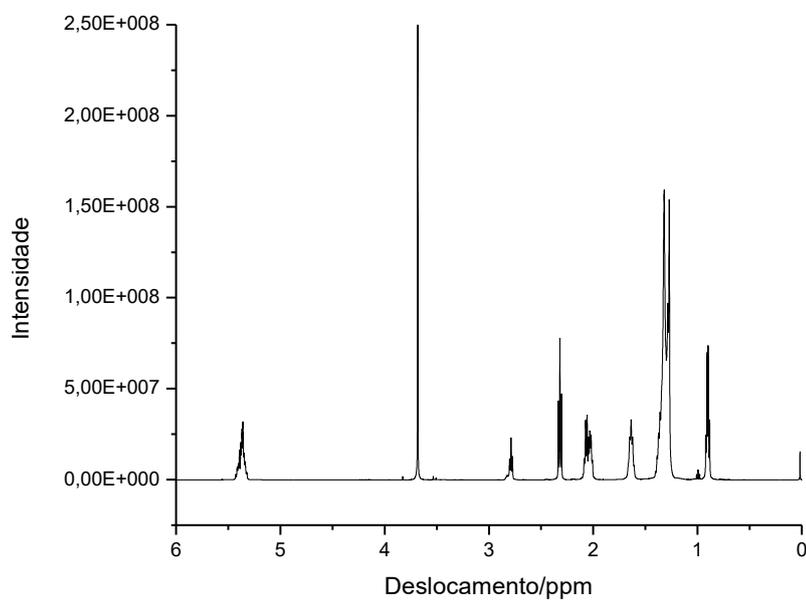
**Figura 3.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido para o óleo de macaúba.



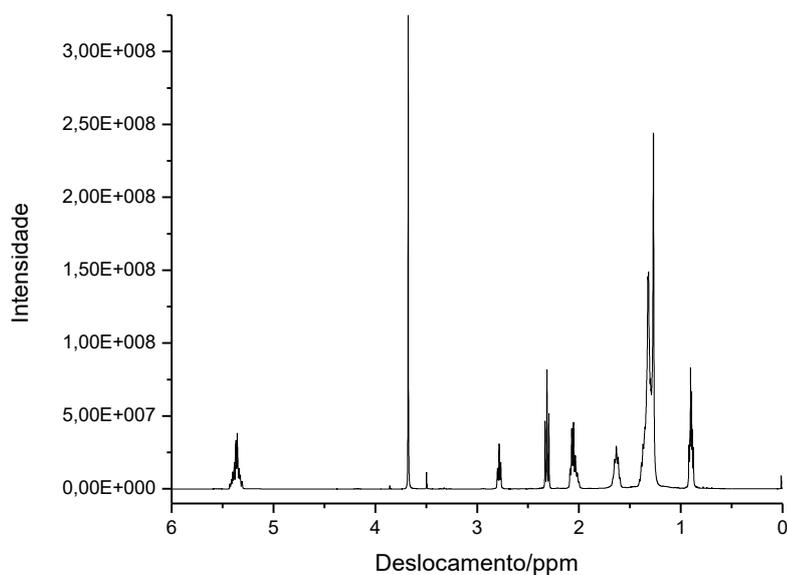
**Figura 4.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido para o óleo de algodão.



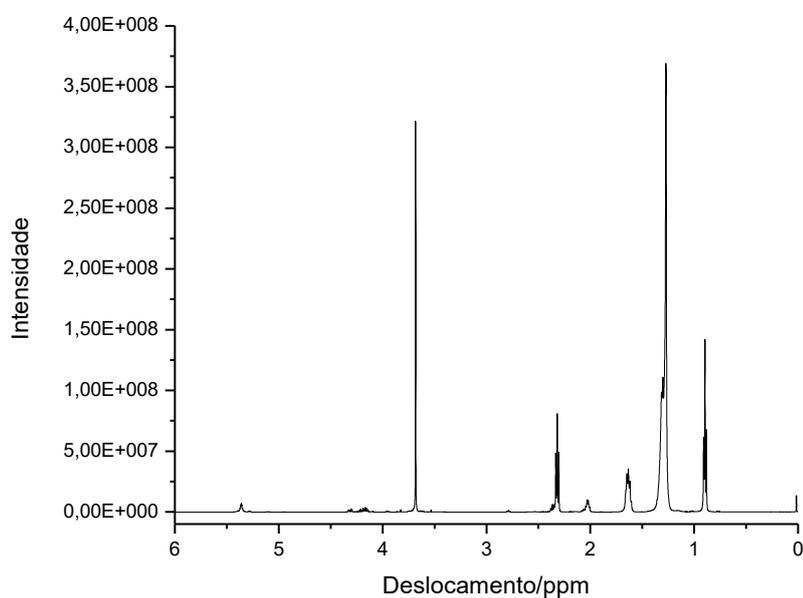
**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para o óleo de babaçu.



**Figura 6.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para o biodiesel de óleo de macaúba.



**Figura 7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para o biodiesel de óleo de algodão.



**Figura 8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para o biodiesel de óleo babaçu.

Em todos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  é possível observar um sinal em 2,0 - 2,8 ppm que correspondem a 3 tripletos referentes aos grupos  $\text{CH}_2$  vizinhos à carboxila. Esse sinal está

presente tanto nos espectros das moléculas dos triglicerídeos do óleo quanto dos ésteres metílicos.

Nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio das amostras de óleo (Figuras 3, 4 e 5) é possível observar um sinal em 4,3 e 4,15 ppm correspondente a 2 duplo dubletos relativos aos 4 hidrogênios dos 2 grupos  $\text{CH}_2$  terminais que se acoplam com o hidrogênio do C não simétrico da cadeia do glicerol.

Nos espectros referentes as amostras de biodiesel (Figuras 6, 7 e 8) observa-se o surgimento de um singletto em 3,66 ppm relativo aos átomos de hidrogênio do grupo  $-\text{OCH}_3$  dos ésteres metílicos (biodiesel). A presença desse sinal em 3,66 ppm e o desaparecimento dos sinais de dois duplo dubletos em 4,3 e 4,15 ppm (presentes no óleo) confirmam a formação dos ésteres metílicos (SILVA, et al., 2015).

A taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos (% mol/mol) calculada através das análises por RMN  $^1\text{H}$  para o biodiesel de macaúba, babaçu e algodão são respectivamente 97,9, 95,8 e 99,4 % mol/mol. Segundo a regulamentação da ANP a taxa de conversão deve ser acima de 96,5%.

Os resultados indicam que em todos os casos ocorreu a formação dos ésteres metílicos. Apenas o biodiesel de babaçu apresentou teor de éster um pouco abaixo do mínimo estabelecido pela ANP.

Para todas as amostras analisadas os parâmetros analíticos avaliados estão de acordo com a regulamentação proposta pela resolução nº45/2014 da ANP, com exceção do biodiesel de babaçu que apresentou teor de éster um pouco abaixo do mínimo estabelecido pela ANP. Sendo assim, para as condições analisadas as blendas de biodiesel de óleo de macaúba com biodiesel de óleo de algodão e babaçu nas proporções analisadas não interferiram na qualidade do biodiesel.

O emprego de blendas gera oportunidades dentro das indústrias, pois o biodiesel poderá ser armazenado em conjunto com outro sem alteração na qualidade final. Além de estimular a possibilidade de utilizar mais de uma matéria-prima de acordo com especulações no mercado, diminuindo os custos de produção e gerando um biocombustível mais rentável e acessível.

## 5. CONCLUSÃO

Apesar do índice acidez do óleo da polpa de macaúba ser relativamente alto o processo de esterificação por catálise ácida mostrou-se eficiente para correção dessa característica e seguido pela reação de transesterificação resultou em bom rendimento final. Para as condições analisadas neste trabalho os resultados indicam que o biodiesel de óleo da polpa de macaúba 100% apresenta características em conformidade com a regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Os resultados mostraram que o biodiesel de óleo da polpa da macaúba pode ser misturado com o biodiesel de óleo de babaçu e algodão nas proporção 20, 50 e 80%, sem causar prejuízos em sua qualidade.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. Disponível em: <https://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-brasil.aspx>. Acesso em 09 de junho de 2019.

ABRAPA, A cadeia do algodão brasileiro: Desafios e estratégias – 2012. Disponível em: <https://www.abrapa.com.br/BibliotecaInstitucional/Publica%C3%A7%C3%B5es/Livros/Livro%20A%20Cadeia%20do%20Algodao%20-%20Abrapa.pdf>. Acesso em: 09 de junho de 2019.

ABIOVE, Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais – 2017. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>. Acesso em: 22 abril 2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução nº 343, 11 de maio de 2016.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017. Rio de Janeiro: ANP, 2017.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 09 abril 2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018. Rio de Janeiro: ANP, 2018.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba**. Dissertação (mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2007.

AMARAL, F. P.; BROETTO, F.; BATISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq) lodd. ex mart] coletada na região de Botucatu, SP. **Energia na Agricultura**. v. 26, n.1, p.12-20, 2011.

ARICETTI, J.; TUBINO, M. A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. **Fuel**, v. 95, p. 659-661, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15771 – Biodiesel – Determinação de glicerina livre – Método volumétrico**, 2009.

BARROS, C. C.; MARQUES, J. A.; SILVA, F. F.; SILVA, R. R.; GUIMARÃES, G. S.; SILVA, L. L.; ARAÚJO, F. L. Glicerina bruta na dieta de ovinos confinados: consumo, digestibilidade, desempenho, medidas morfométricas da carcaça e características da carne. **Semina: Ciências Agrárias**. v. 36, n. 1, p. 453-466, jan./fev. 2015.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2008. 23 p. (Embrapa Algodão. Comunicado Técnico, 201).

BESERRA, V. A.; CESAR, A. S.; PERES, A. A. C. Adoção da glicerina bruta na dieta animal e seu impacto no produto final. **Arch. Zootec**. v. 65, n. 250, p. 259-266, 2016.

BOOG, J.H.F.; SILVEIRA, E.L.C.; CALAND, L.B.; TUBINO, M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. **Fuel**, v. 90, p. 905-907, 2011.

BOWMAN, M.; HILLIGOSS, D.; RASMUSSEN, S. New us specification ensures product identity and quality for biodiesel. **Hydrocarbon Processing**. p. 103-106, 2006.

BRASIL, Resolução nº 16 de 29 de outubro de 2018. Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, 2018.

BRASIL, Lei nº 13263 de 23 de março de 2016. Diário Oficial da União, 24 de março de 2016. Dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.

BRASIL, Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Presidência da República – Casa Civil.

Campestre – Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-coco-de-babacu/oleo-de-coco-babacu-ficha-tecnica/>. Acesso em: 14 de junho de 2019.

CARVALHO, M. L. B. de, **Avaliação da Estabilidade Termo-Oxidativa do Óleo das Sementes de Quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench)**. Dissertação (mestrado em química), João Pessoa, p. 43-44, 2011.

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) anon-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 49, p. 1213-1220, 2015.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento – Análise mensal, outubro de 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/aceso-a-informacao>. Acesso em: 08 de junho de 2019.

COPPEL, I. A. F.; EVARISTO, A. B.; GUIMARÃES, A. C.; GILD, J. M.; GRACIA, L. M. N.; RAMOS, P. M. Life cycle analysis of macauba palm cultivation: A promising crop for biofuel production. **Industrial Crops & Products**. v.125, p. 556-566, 2018.

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

DANTAS, H. J., **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**, Dissertação (mestrado em Química), João Pessoa, 86 p., 2006.

DALCOLLE, J. C.; OLIVEIRA, S. M.; FERREIRA, L. A.; PEREIRA, N. C. Produção de biodiesel a partir da produção de blendas feitas através de resíduos de óleo de fritura e sebo bovino. VIII EPCC – ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 2013, Maringá. **Anais Eletrônico**. Maringá: Editora CESUMAR, 2013.

DEL RÍO, J. C.; EVARISTO, A. B.; MARQUES, G.; RAMOS, P. M.; GIL, J. M.; GUTIÉRREZ, A. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 294-304, 2016.

DÍAZ, H. J. N.; GONZALEZ, S. L. IRIGARAY, B. VIEITEZ, I. JACHMANIÁN, H. H. OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and

ester conversion by the supercritical method. **J. of Supercritical Fluids**. v. 93, p. 130-137, 2014.

ENCARNAÇÃO, A. P. G., **geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**, Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Rio de Janeiro, 144 p., 2008.

EMBRAPA ALGODÃO. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. Folheto. Campina Grande, 2007. 53 p.

EMBRAPA. **Matérias-primas para produção do biodiesel: priorizando alternativas**. Folheto. São Paulo, 2005.

EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTEL, L. D.; MOTOIKE, S. Y.; KUKI, K. N. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. **Biomass and Bioenergy**. v. 85, p. 18-24, 2016.

FARIA, V. B.; STUDART, D. M. R.; COSTA, W. S.; RIOS, M. A. S. Blendas de biodiesel de óleo de babaçu, óleo de mamona e óleo de peixe: produção e caracterização. XIV ENEEAmb, II Fórum Latino e I SBEA – Centro-Oeste. Brasília, 2016.

FERNANDES, F. M.; SILVA, M. S.; LIMA, A. M. F.; ROCHA, A. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros. In: CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 10. 2015, São Paulo: USP, 2015. p. 9.

FROEHLER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (mestrado em química inorgânica), Campinas, 99 p, 2006.

GOMIDE, A. P. C. **Substituição do milho por glicerina bruta em dietas para suínos em terminação**. Dissertação (mestrado em Zootecnia). Viçosa, p. 28, 2010.

GONZALEZ-PEREZ, S. E.; COELHO-FERREIRA, M.; ROBERT, P.; GARCES, C. L. Conhecimento e usos do babaçu (*Attalea speciosa* Mart. E *Attalea eichleri* (Drude) A. J. Hend.) entre os Mebêngôkre-Kayapó da Terra Indígena Las Casas, estado do Pará, Brasil, **Acta Botanica Brasilica**, v. 26, n. 2, p. 295-308, 2012.

GROSSER, Z. A.; DAVIDOWSKI, L. J.; WEE, P. Application note Perkin Elmer. Disponível em: [http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/app\\_analysisofbiodieselforinorganiccontaminant\\_sbyicp-oes.pdf](http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/app_analysisofbiodieselforinorganiccontaminant_sbyicp-oes.pdf). Acesso em: 20 agosto 2018.

JESUS, C. A. C.; QUINTELLA, C. M.; TORRES, E. A. Blendas do Biodiesel: Lacunas Tecnológicas e Científicas. **Cadernos de Prospecção**, v. 2, n. 1, p. 23-27, 2009.

KESKIN, A.; GURU, M.; ALTIPARMAK, D.; AYDINDI, K. Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. **Renewable Energy**. v. 33, p. 553-557, 2008.

KHUDSANGE, C. R.; WASEWAR, K. L. Process intensification of esterification reaction for the production of propyl butyrate by pervaporation. **Resource-Efficient Technologies**. v. 3, p. 88-93, 2017.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2006.

KUNH, S. S. **Produção de biodiesel a partir de blendas de óleo de soja e óleo de lodo proveniente de efluente de abatedouro avícola**. Dissertação (mestrado em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais). Palotina, p. 64, 2017.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SOARES, L. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIMA, M. M.; PEDROZO, E. A.; JUNQUEIRA, T. V. Análise diagnóstica da filière de biodiesel da macaúba, no cerrado brasileiro. In: IX SIMPÓSIO NACIONAL DO CERRADO: DESAFIOS E ESTRATÉGIAS PARA O EQUILÍBRIO ENTRE SOCIEDADE, AGRONEGOCIO E RECURSOS NATURAIS e II SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE SAVANAS TROPICAIS. Brasília, 2008.

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

LOPES, D. C.; STEIDLE NETO, A. J.; MENDES, A. A.; PEREIRA, D. T. V. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. **Energy Economics**. v. 40, p. 819-824, 2013.

LUZ, M. L. G. S. da. **Motores a Combustão Interna**. Universidade Federal de Pelotas, 2013. Disponível em: <http://wp.ufpel.edu.br/mlaura/files/2013/01/Apostila-de-Motores-a-Combust%C3%A3o-Interna.pdf>. Acesso em: 22 abril 2018.

MACHADO, W.; GUIMARÃES, M. F.; LIRA, F. F.; SANTOS, J. V. F.; TAKAHASHI, L. S. A.; LEAL, A. C.; COELHO, G. T. C. P. Evaluation of two fruit ecotypes (total and sclerocarpa) of macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Industrial Crops and Products**. v. 63, p. 287-293, 2015.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, Viçosa, 2006, 53. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=305226674005>. Acesso em: 05 maio 2018.

MAGALHÃES, A. M. S.; PEREIRA, E.; MEIRELLES, A. J. A.; SAMPAIO, K. A.; MÁXIMO, G. J. Proposing blends for improving the cold flow properties of ethylic biodiesel. **Fuel**. v. 253, p. 50-59, 2019.

MOTA, C. S.; CORRÊA, T. R.; GROSSI, J. A. S.; CASTRICINI, A.; RIBEIRO, A. S. **Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos**, Informe Agropecuário. Belo Horizonte, v. 32, n. 265, p. 41-45, 2011.

MME – Ministério de Minas e Energia. Boletim dos biocombustíveis. Edição nº 107, janeiro/fevereiro de 2017. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/>. Acesso em: 22 abril 2018.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**. n. 28, p. 3-8, 2008.

OLIVEIRA, E. D. C.; SILVA, P. R.; ROSA, T. S.; MOURA, N. M. L.; SANTOS, B. C. P.; CARVALHO, D. B.; SOUSA, J. S.; CARVALHINHO, M. T. J. E.; CASTRO, A. M.; FREIRE, D. M. G. Methods to prevent acidification of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruit pulp oil: A promising oil for producing biodiesel. **Industrial Crops and Products**. v.77, p. 703-707, 2015.

ONUKWULI, D. O.; EMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 26, p. 103-110, 2017.

PAIVA, E. J. M.; SILVA, M. L. C. P.; BARBOZA, J. C. S.; OLIVEIRA, P. C.; CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy reduction—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 20, p. 833-838, 2013.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acessado em: 24 abril 2018.

PLÁ, J.A., Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Revista eletrônica FEE**. Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 179-190, 2002.

RADE, L. L.; LEMOS, C. O. T.; BARROSO, M. A. S.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; HORI, C. E. Optimization of esterification reaction over niobium phosphate in a packed bed tubular reactor. **Renewable Energy**. v.131, p. 348-355, 2019.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S., Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Virtual Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S.; Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Virtual Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

SANTANA JUNIOR, H. A.; FIGUEIREDO, M. P.; SANTANA, E. O. C.; MENDES, F. B. L.; ABREU FILHO, G.; PINHEIRO, A. A.; LISBOA, M. M.; LUZ, Y. S.; VIANA, P. T.; FERREIRA, A. H. C.; RECH, C. L. S. Glicerina bruta na dieta de vacas lactantes mantidas em pastagem tropical: comportamento ingestivo. **Semina: Ciências Agrárias**. v. 34, n. 3, p. 1339-1352 maio/jun. 2013.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. Dissertação (mestrado em Química). João Pessoa, 129 p., 2008.

SANTOS, L. R. Z.; GONÇALVES, C. R.; LEAL, J. L. S.; CONCEIÇÃO, D. L.; SOUZA, T. J. C.; ZOCAL, J. P.; TAVARES, M. **Síntese do biodiesel a partir de blendas de óleo residual e óleo de farelo de arroz por irradiação no micro-ondas através de rota metálica**. Cáceres, Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de Mato Grosso, 2017.

**SBRT** - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Disponível em: <http://www.ibict.br/informacao-para-a-sociedade/servico-brasileiro-de-respostas-tecnicas-sbrt>. Acesso em: 08 dezembro 2018.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A., Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, W. L. G.; TUBINO, M; SALOMÃO, A. A.; SOUZA, P. T.; ANSOLIN, M. Binary Blends of Biodiesel from Macauba (*Acromia aculeata*) Kernel Oil with Other Biodiesels. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 29, n. 2, p. 240-247, 2018.

SILVA, W. L. G.; TUBINO, M; SOUZA, P.; SHIMAMOTO, G.; Separation of the Glycerol-Biodiesel Phases in an Ethyl Transesterification Synthetic Route Using Water. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 26, n. 9, p. 1745-1750, 2015.

SINHA, D.; MURUGAVELH, S. Biodiesel production from waste cottonseed oil using low cost catalyst: Engineperformance and emission characteristics. *Perspectives in Science*. v. 8, p. 237-240, 2016.

SOUZA, G. K.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. *Fuel*. v.165, p. 360-366, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R., transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TUBINO, M.; ARICETTI, J.A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. *Fuel*, v. 103. P. 1158-1163, 2013.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glicerioquímica e valorização do glicerol. *Revista Virtual de Química*. v. 5, n.1, p. 106-116, 2013.

VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D. Z.; PASQUINI, D. Óleo de algodão como matéria-prima para a Indústria brasileira de biodiesel. *Revista Brasileira De Energia*. v. 24, n. 1. p. 88-108, 2018.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos. Revista Pesquisa FAPESP. Ed 196, junho de 2012. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos/>. Acesso em: 26 junho 2019.