



UFRR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIANA ARAÚJO XAVIER

**INFLUÊNCIA DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS NAS PROPRIEDADES DE  
BODIESEIS DE ÓLEOS USADOS DE FRITURA E DE SUAS BLENDS COM  
BODIESEL DE *Attalea maripa***

Boa Vista, RR  
2013

LUCIANA ARAÚJO XAVIER

**Influência do Perfil em Ácidos Graxos nas Propriedades de Biodieseis de Óleos Usados de Fritura e de suas Blendas com Biodiesel de *Attalea maripa*.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Roraima, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Produtos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio M. A. da Costa  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adriana Flach

Boa Vista, RR  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

X3i Xavier, Luciana Araújo.

Influência do perfil em ácidos graxos nas propriedades de biodieseis de óleos usados de frituras e de suas blendas com biodiesel de *Attalea maripa* / Luciana Araújo Xavier. – Boa Vista, 2013.

117f. : il

Orientador: Prof. Dr.: Luiz Antonio M. A. da Costa.

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra.: Adriana Flach.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Química.

1 – Biodiesel de inajá. 2 – Blendas de biodiesel. 3 – Ácidos graxos. 4 – Óleos de fritura. I – Título. II – Costa, Luiz Antonio Mendonça Alves da (orientador). III – Flach, Adriana (co-orientadora).

CDU – 54:662.63

LUCIANA ARAÚJO XAVIER

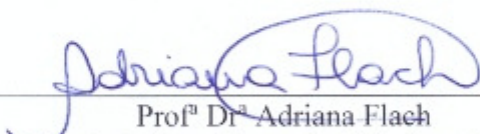
INFLUÊNCIA DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS NAS PROPRIEDADES DE  
BIODIESEIS DE ÓLEOS USADOS DE FRITURA E DE SUAS BLENIDAS COM  
BIODIESEL DE *Attalea maripa*.

Dissertação apresentada como pré-requisito para  
conclusão do Curso de Mestrado do Programa de  
Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal de Roraima. Área de concentração:  
Produtos Naturais. Defendida em 16 de Dezembro  
de 2013 e avaliada pela seguinte banca



---

Prof. Dr. Luiz Antonio M. A. da Costa  
Orientador/Curso de Química- UFRR



---

Prof.ª Dr.ª Adriana Flaeh  
Co-orientadora/ Curso de Química- UFRR



---

Prof. Dr. Jamal da Silva Char  
Curso de Química- UFAM

## AGRADECIMENTOS

Á Deus pela vida que me proporciona.

Ao prof. Dr. Luiz Antonio pela orientação, dedicação, disponibilidade e pelos seus conhecimentos profissionais e de vida compartilhados.

À prof. Dr. Adriana Flach pela co-orientação e as inúmeras sugestões e contribuições nas reuniões de grupo.

Aos colegas de laboratório, Mauro, Maria Clarisnete, Marcia, Iolanda e Edineide pela convivência agradável.

À amiga Sueli Caetano, pelo companheirismo nesta caminhada, com a qual pude contar em todos os momentos de dúvidas, aprendizados e alegrias.

Aos colaboradores Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar e Prof. Dr. José Roberto Zamian pelas análises físico-químicas dos biodieseis.

## RESUMO

Extensos estudos sobre o biodiesel comprovam suas inúmeras vantagens, entretanto os diferentes tipos de biodieseis obtidos por diferentes matérias-primas podem resultar em desvantagens e pode produzir um biodiesel inadequado para o uso. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar biodieseis produzidos de diferentes óleos usados de frituras (OUF), que são uma escolha econômica, devido seu baixo custo, bem como avaliar os efeitos de blendas de biodiesel de óleo de fritura/inajá sobre as propriedades do biodiesel. O óleo de inajá é uma fonte promissora para a produção de biodiesel, pois a amêndoa apresenta um elevado percentual de óleo. Os biodieseis metílicos foram produzidos por transesterificação usando catalisador alcalino, seu perfil em ácidos graxos, teores de glicerina livre, mono-, di- e triglicerídeos foram analisados por cromatográfica a gás equipada com detector por ionização por chama (CG-DIC). Todas as propriedades dos biodieseis foram determinadas de acordo com os métodos padrões da ANP. Foram coletados onze diferentes óleos usados de fritura, os resultados por CG-DIC apresentaram pequena variação nos seus perfis em ácidos graxos. Dez OUF apresentaram como componentes majoritários, o linoleato de metila e oleato de metila, respectivamente. Apenas um OUF apresentou como majoritários o oleato de metila e palmitato de metila. Apesar da similaridade no perfil em ácidos graxos dos OUF, há uma grande variação nas propriedades dos seus biodieseis, que não puderam ser em sua totalidade justificadas pela composição em ácidos graxos. Este fato sugere que os componentes derivados da degradação térmica, podem influenciar nas propriedades do biodiesel. Entretanto a estabilidade a oxidação pode ser correlacionada com o perfil em ácidos graxos, assim somente a amostra com superior conteúdo de saturados, apresentou uma superior estabilidade oxidativa. As blendas de biodiesel de óleo de fritura/inajá apresentaram diferentes perfis de ácidos graxos. O biodiesel de inajá apresenta como majoritários, o laureato de metila e miristato de metila respectivamente. Assim, as blendas resultaram em uma redução de ésteres insaturados e no aumento de ésteres de cadeia curta saturados. Apenas as propriedades do biodiesel da blenda de 50% v/v dos dois biodieseis, foram analisadas. Esta blenda apresentou melhores resultados para as propriedades do biodiesel em comparação ao biodiesel de óleo de inajá puro, uma maior estabilidade oxidativa e menor índice de acidez em relação ao biodiesel de OUF, entretanto apresentou baixo ponto de fulgor. Este estudo mostrou que presença de compostos de degradação térmica nos óleos de fritura pode afetar as propriedades do biodiesel. Entretanto os óleos de fritura coletados em Boa vista apresentaram uma boa qualidade, resultando em um biodiesel dentro do limite estabelecido pela ANP. O biodiesel do óleo de inajá apresentou várias propriedades fora do estabelecido pela ANP, tornando-se inviável seu uso como biodiesel. As blendas dos dois biodieseis são promissoras, quanto à correção das propriedades do biodiesel em relação aos biodieseis puros.

Palavras-chave: Biodiesel de inajá. Blendas de biodiesel. Óleos de frituras.

## ABSTRACT

Extensive studies about the biodiesel show their several advantages, however the different types of biodiesels obtained by different raw materials can result in disadvantages and can produce a biodiesel unviable for the use. Thus, the aim of this study is to evaluate biodiesels produced from different used frying oils (UFOs), that are an economical choice, due to their low costs, as well as evaluating the effects of blends of used frying oil biodiesel and inajá oil biodiesel in the properties of biodiesel. The oil from inajá is a promising source for biodiesel production, because it displays a high percentage of oil. The methyl biodiesels were produced by transesterification using alkaline catalyst, their fatty acid profile, free glycerine content and mono-, di- and triglycerides content were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). All the properties of the biodiesels were determined following standard methods in accordance with the ANP Standard. We collected eleven different used frying oils, the GC-FID results displayed small variation in their fatty acid profile. Ten UFOs showed as major components, the methyl linoleate and methyl oleate, respectively. Only one UFO displayed as major components, the methyl oleate and methyl palmitate. Despite similarity in fatty acid profile of the UFOs, there is a large variation in their properties of the biodiesels, which could not be justified in its entirety by the fatty acid composition. This suggests that components derived from thermal degradation, can influence on the properties of the biodiesel. However the oxidation stability can be correlated with the fatty acid profile, thus only the sample with high content of saturated, displayed a higher oxidative stability. The blends of used frying oil biodiesel and inajá oil biodiesel displayed different fatty acid profile. The inajá oil biodiesel showed as major components, the methyl laurate and methyl myristate respectively. Thus, the blends resulted in a reduction of unsaturated esters and higher esters of short chain saturated. Only the properties of the blend of biodiesel with 50% v/v of the two biodiesels were analyzed. This blend displayed best results for the properties of biodiesel in compared to pure inajá oil biodiesel, a higher oxidative stability and smaller acid number than the pure UFO biodiesel, however displayed a low flash point. This study showed that the presence of thermal degradation compounds in the used frying oils can affect the properties of biodiesel. However, the frying oils collected in Boa Vista displayed a good quality, resulting in a biodiesel within the limit established by the ANP. The inajá oil biodiesel displayed several properties outside the limit set by the ANP, becoming unviable their use as biodiesel. The blends of the two biodiesels are promising for the correction of the properties of the biodiesel in relation to pure biodiesels.

Keywords: Biodiesel from inajá. Biodiesel blends. Frying oils

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplos de compostos lipídicos.....	20
Figura 2 -	Ácidos graxos naturais. A) Cadeia saturada; B) Cadeia mono-insaturada; C) Cadeia poli-insaturada; D) Cadeia substituída; e E) Cadeia com anel de três carbonos.....	21
Figura 3 -	Triglicerídeos. A) Simples; B) misto.....	22
Figura 4 -	Esquema representativo da reação de transesterificação.....	23
Figura 5 -	Esquema representativo da reação de saponificação.....	24
Figura 6 -	Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.....	25
Figura 7 -	Modificações físico-químicas nos óleos usados de fritura. A) Formação de espuma durante o processo de fritura; B) Escurecimento.....	27
Figura 8 -	Esquema representativo da oxidação térmica de um triglicerídeo poli-insaturado.....	28
Figura 9 -	Esquema da reação de hidrólise.....	30
Figura 10 -	<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart. A) Palmeira; B) Cachos; C) Mesocarpo e epicarpo; D) Amêndoa.....	32
Figura 11 -	Éster do ácido graxo ricinoléico (óleo da mamona). A) Intramolecular; B) Intermolecular.....	37
Figura 12 -	Preparo dos frutos para extração. A) fruto do inajá maduro; B) Mesocarpo e epicarpo; C) Pirênios.....	42
Figura 13 -	Processo para extração do óleo da amêndoa de inajá.....	42
Figura 14 -	Biorreator/Fermentador TECBIO com capacidade de 4L.....	43
Figura 15 -	Sistema de transesterificação realizado em escala de bancada.....	44
Figura 16 -	Separação do biodiesel/glicerina por decantação.....	44
Figura 17 -	Sistema reacional usado para síntese de ésteres metílicos a partir do método Ce 2-66.....	46
Figura 18 -	Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama.....	47
Figura 19 -	Óleos usados de fritura coletados em Boa Vista.....	52
Figura 20 -	Percentual em ácido graxo das amostras de OUF em relação ao óleo de soja comercial.....	55
Figura 21 -	Cromatogramas de ésteres metílicos obtidos para as amostras A (óleo obtido de frituras de batatas) e B (óleo obtido em pastelaria).....	56



Figura 22 - Óleo obtido de frituras de batatas (Amostra: A), apresenta duas fases.....	57
Figura 23 - Comparação do perfil de ácidos graxos majoritários dos óleos de palma e OUF da amostra A e da gordura parcialmente hidrogenada de soja.....	58
Figura 24 - Placa cromatográfica representativa para as reações de transesterificação.....	59
Figura 25 - Lavagem do biodiesel. A) Com a formação de sabão; B) Sem a formação de sabão.....	60
Figura 26 - Correlação de massa específica com o percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados.....	62
Figura 27 - Dímero do ácido graxo linoléico que pode ser produzido na etapa de terminação da oxidação lipídica.....	63
Figura 28 - Ácidos graxos presentes nos óleos usados de fritura. A) Ácidos graxos na configuração Z. B) Ácidos graxos na configuração E.....	65
Figura 29 - Representação de alguns compostos voláteis que podem ser encontrados nos óleos usados de fritura.....	67
Figura 30 - Anti-oxidantes naturais que podem ser encontrados em diversos óleos vegetais.....	68
Figura 31 - Posições alílicas e bís-alílicas suscetíveis a reação de oxidação.....	69
Figura 32 - Coleta dos cachos dos frutos do inajá e de frutos espalhados pelo solo.....	72
Figura 33 - Separação dos frutos do inajá do cacho para armazenamento.....	73
Figura 34 - Biodiesel e glicerina obtido da transesterificação por catálise básica. A) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de inajá. B) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de fritura.....	75
Figura 35 - Perfis cromatográficos obtidos para o biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) e biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) por CG-DIC.....	77
Figura 36 - Cromatograma obtido do BOAI para obtenção do teor de ésteres (método EN14103).....	78
Figura 37 - Teor de ésteres das misturas do BOAI e BOUF em 5 proporções.....	79
Figura 38 - Cromatogramas do BOAI, BOUF e das blendas nas diversas proporções (BFI <sub>x</sub> ).....	81
Figura 39 - Cromatogramas obtidos para análise de glicerina e glicerídeos. A) Cromatograma da solução padrão 4. B) Cromatograma do biodiesel	

	do óleo usado de fritura (BOUF).....	83
Figura 40 -	Relação da massa específica com o teor de ácidos graxos insaturados das amostras.....	86
Figura 41 -	Cromatogramas da composição em ésteres do BOUF, BFI50 e BOAI.....	88
Figura 42 -	Correlação do índice de oxidação (I.O) e estabilidade oxidativa (Período de indução –P.I) das amostras.....	91

## LISTA TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de <i>A. maripa</i> .....	33
Tabela 2 - Parâmetros do biodiesel e valores estipulados na Resolução 14/2012.....	36
Tabela 3 - Ponto de entupimento de filtro a frio segundo a ANP.....	38
Tabela 4 - Concentrações das soluções estoques e quantidades utilizadas para o preparo das soluções de calibração.....	49
Tabela 5 - Descrições das amostras de óleos usados de fritura coletados em Boa Vista.....	52
Tabela 6 - Percentual dos principais ésteres metílicos das 11 amostras de óleo de Fritura.....	54
Tabela 7 - Composição em ácidos graxos majoritários de óleos comerciais.....	54
Tabela 8 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.....	61
Tabela 9 - Viscosidades cinemáticas obtidas para as 11 amostras de óleo usado de fritura.....	64
Tabela 10 - Ponto de fulgor das 11 amostras de óleo usado em frituras, relacionado com o total de ésteres de cadeia longa.....	66
Tabela 11 - Composição em ésteres metílicos de ácidos graxos do BOAI e BOUF.....	76
Tabela 12 - Teor de ésteres obtido para as amostras de biodiesel pelo método EN14103.....	78
Tabela 13 - Percentuais de ésteres dos ácidos graxos insaturados, oléico, linoléico e linolênico, e oxidabilidade do BOUF, BOAI e das blendas destes dois biodieseis.....	81
Tabela 14 - Concentrações de glicerina livre e glicerídeos nas amostras de biodiesel.....	84
Tabela 15 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.....	85
Tabela 16 - Variações nas proporções em ácidos graxos do óleo da amêndoa de inajá.....	87
Tabela 17 - Composição em ésteres do BOAI e do biodiesel de Babaçu.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

AGE	Ácidos graxos na configuração E
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B5	Mistura de 5% de biodiesel ao diesel convencional
BFI <sub>x</sub>	Blendas do biodiesel de fritura e de inajá (onde X é o percentual de
BOAI na mistura).	
BOAI	Biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá
BOUF	Biodiesel obtido do óleo de fritura
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG-DIC	Cromatografia a gás equipada com detector por ionização por chama
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
EAGI	Ésteres dos ácidos graxos insaturados
EAGS	Ésteres dos ácidos graxos saturados
EL	Ésteres de ácidos graxos linoléico
Eln	Ésteres de ácidos graxos Linolênico
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EO	Ésteres de ácidos graxos oléico
37FAMES	Padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos
Fecombustíveis	Federação Nacional do Comércio de combustíveis e de lubrificantes
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico concentrado
HC	Hidrocarbonetos não-queimados
KOH	Hidróxido de potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
ND	Não determinados
NH <sub>4</sub> Cl	Cloreto de amônia
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
NUPENERG	Núcleo de Pesquisas Energéticas
OAI	Óleo da amêndoa de inajá
OUF	Óleos usados de fritura
PI	Padrão interno
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
2.1	Biocombustíveis.....	18
2.1	Biodiesel.....	18
2.3	Óleos e Gorduras.....	20
2.4	Produção de biodiesel.....	22
2.5	Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil.....	24
2.6	Fontes alternativas.....	26
2.6.1	<b>Óleo usado de fritura (OUF)</b> .....	26
2.6.2	<b>Óleo de inajá (<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.)</b> .....	31
2.7	Propriedades das matérias-primas que afetam na qualidade do biodiesel.....	33
2.8	Blendas de óleos vegetais.....	35
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	40
3.1	GERAL.....	40
3.2	ESPECÍFICO.....	40
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	41
4.1	Coleta.....	41
4.1.1	<b>Óleos utilizados de fritura (OUF)</b> .....	41
4.1.2	<b>Fruto de inajá (<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.)</b> .....	41
4.2	Extração por Soxhlet do óleo da amêndoa de inajá (OAI).....	42
4.3	Reação de transesterificação por catálise básica.....	43
4.4	Blendas do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) com o biodiesel obtido do óleo de fritura (BOUF).....	45
4.5	Derivatização dos óleos pelo método Ce-2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005).....	45
4.6	Cromatografia em camada Delgada (CCD).....	46
4.7	Cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chama (CG-DIC).....	47
4.7.1	<b>Método para determinação e quantificação do perfil em ácidos graxos das amostras</b> .....	47
4.7.2	<b>Teor de ésteres EN 14103</b> .....	48

4.7.3	<b>Quantificação de glicerina livre e glicerídeos EN14105</b> .....	48
4.8	Caracterização do biodiesel obtido da transesterificação por catálise básica.....	49
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	51
5.1	<b>Análises e propriedades dos biodieseis obtidos das 11 amostras de óleo usado de fritura (OUF)</b> .....	51
5.1.1	Coleta e aspecto.....	51
5.1.2	Micro-reações e perfil em ácidos graxos dos óleos usados de fritura.....	53
5.1.2.1	<b>Micro-reações método Ce 2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005)</b> ..	53
5.1.2.2	<b>Perfil em ácidos graxos das amostras</b> .....	53
5.1.3	Transesterificação por catálise básica.....	58
5.1.4	Propriedades do biodiesel.....	60
5.1.4.1	<b>Massa específica a 20°C</b> .....	61
5.1.4.2	<b>Viscosidade cinemática a 40°C</b> .....	64
5.1.4.3	<b>Ponto de fulgor</b> .....	66
5.1.4.4	<b>Estabilidade à oxidação a 110°C</b> .....	67
5.1.5	Considerações parciais.....	70
5.2	<b>Análises do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá, biodiesel do óleo usado em fritura e das blendas destes dois biodieseis</b> .....	72
5.2.1	Coleta do Fruto de inajá ( <i>Attalea maripa</i> Aublet Drude) e extração do óleo da amêndoa.....	72
5.2.2	Reação de transesterificação.....	74
5.2.3	Análises por Cromatografia a gás equipada com detector por ionização por chama (CG-DIC).....	75
5.2.4	Perfil em ácidos graxos.....	75
5.2.5	Teor de ésteres (EN 14103).....	77
5.2.6	Oxidabilidade.....	80
5.2.7	Quantificação de glicerina livre e glicerídeos (EN14105).....	82
5.2.8	Propriedades do biodiesel puro e de sua blenda.....	84
5.2.8.1	Aspecto.....	85
5.2.8.2	Corrosividade ao cobre.....	85
5.2.8.3	Massa específica.....	86

5.8.2.4	Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	87
5.8.2.5	Ponto de Fulgor.....	88
5.8.2.6	Índice de Acidez.....	89
5.8.2.7	Estabilidade à Oxidação a 110°C.....	90
6	<b>CONCLUSÕES.....</b>	93
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	95
	<b>ANEXOS.....</b>	105
	<b>APÊNDICES.....</b>	113

## 1 INTRODUÇÃO

As fontes energéticas consumidas mundialmente são derivadas de petróleo, carvão e gás natural, que além de serem fontes esgotáveis, apresentam problemas relacionados com a emissão de gases poluentes, como os causadores do efeito estufa. Diante, destas problemáticas, diversos estudos sobre fontes alternativas de energia vem se intensificando (TRZECIAK et al., 2008). O uso de fontes renováveis, como os biocombustíveis vem se destacando na matriz energética, principalmente devido as suas várias vantagens em relação aos combustíveis convencionais (LEITE; LEAL, 2007; PETROBRÁS, 2007; RAMOS, 2006). Os biocombustíveis liberam uma menor quantidade de poluentes em relação aos combustíveis fósseis e diminuem a dependência do petróleo (LEITE; LEAL, 2007).

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem se destacado devido suas diversas vantagens. Este biocombustível apresenta propriedades similares ao diesel, como seu elevado ponto de ebulição (maior que 200°C), fato que permite seu uso em motores de ciclo diesel sem a necessidade de alterações dos mesmos (PATIL; GUDE; DENG, 2009). O biodiesel tem despertado grande interesse no Brasil devido à variedade de matéria-prima disponível no país para a produção deste biocombustível, além dos benefícios ambientais, sociais e econômicos que sua produção pode trazer (TRZECIAK et al., 2008). O biodiesel é derivado de óleo vegetal ou gordura animal (ZHANG et al., 2003), assim, pelo fato de o Brasil deter uma grande diversidade de oleaginosas das quais se podem obter a matéria-prima necessária para a produção de biodiesel, o país se mostra com um grande potencial para a produção deste biocombustível (SANTOS, 2008).

No Brasil a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel é a soja, que apresenta desvantagens, como seu baixo teor de óleo, que chegam apenas a 18%, o que é considerado um rendimento e produtividade baixos, sendo seu consumo destinado preferencialmente para fins alimentícios (NUNES, 2007). Entretanto segundo Beltrão e Oliveira (2008), a soja é cultivada em escala satisfatória para a produção comercial de biodiesel, representando cerca de 90% da produção atual de óleos vegetais no Brasil.

Diante do grande interesse do Brasil, na utilização das diversas fontes de matéria-prima presentes no país para a produção de biodiesel e diante dos vários estudos direcionados a estas fontes alternativas, o Grupo de Biotecnologia e Química Fina (GBQF) da Universidade Federal de Roraima vem ao longo dos últimos sete anos, desenvolvendo estudos sobre as diferentes matérias-primas disponíveis no estado de Roraima que podem contribuir



no desenvolvimento da produção de biodiesel no país. Dentre os estudos destacam-se diversas fontes, como o óleo de descartes de peixes (SOUSA, 2011), óleos submetidos ao processo de fritura (XAVIER, 2011) e óleo de *Attalea maripa* (CORRÊA, 2011).

Os estudos direcionados aos óleos de fritura produzidos em Boa Vista, apresentaram-se promissores, com matérias-primas que apresentam baixa acidez e baixa degradação térmica (XAVIER, 2011). Os óleos usados de fritura (OUF) apresentam-se como uma fonte mais econômica para a produção de biodiesel, além de fornecer uma destinação mais adequada a estes óleos, apresentando vantagem ambiental devido à reutilização deste resíduo (BERRIOS et al., 2010). O óleo de inajá (*A. maripa*), também se apresenta como fonte promissora para a produção de biodiesel, despertando grande interesse principalmente no estado de Roraima, devido sua grande ocorrência e elevado potencial para a produção de óleo, podendo gerar 3.690 litros de óleo por hectare ao ano (DUARTE, 2012), estando com o percentual acima da soja (400L/ha), do girassol (800L/ha), do milho (160L/ha), ou do algodão (280L/ha) (PETROBIO, 2013).

Apesar do grande interesse pelo óleo extraído do inajá, as concentrações dos estudos são preferencialmente sobre seu potencial oleaginoso, havendo poucos estudos sobre as propriedades do biodiesel obtido a partir do óleo. Corrêa (2011) realizou o estudo sobre algumas propriedades do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá, e constatou que este biodiesel apresenta massa específica e viscosidade fora do estabelecido para um biodiesel de qualidade. Atualmente as matérias-primas usadas para a produção de biodiesel não atendem em sua totalidade as exigências do órgão regulamentador, que no Brasil é representado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dentre os problemas relatados destaca-se, a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (DANTAS, 2010), o elevado ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de dendê (CAVALCANTE et al., 2011), a elevada viscosidade do biodiesel do sebo bovino (TARAVUS; TEMUR; YARTASI, 2009) e do biodiesel de mamona (DANTAS, 2010).

Em busca de sanar as deficiências dos biodieseis, diversos trabalhos apresentam como alternativa a mistura (blenda) de diferentes matérias-primas (DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008; FREIRE et al., 2012; MELO, 2009). Devido aos resultados promissores na realização de algumas blends, o nosso grupo de pesquisa propôs a mistura das blends de biodiesel do óleo da amêndoa de inajá com o biodiesel de óleo usado de fritura. O intuito da realização deste trabalho é buscar solucionar os problemas relacionados com as propriedades do biodiesel destas duas matérias-primas, que apresentam composição química diferentes entre si, resultando nas diferenças das propriedades obtidas destes biocombustíveis.

Devido ao estudo já realizado pelo nosso grupo de pesquisa sobre OUF, que constatou uma variedade de óleos usados de fritura (OUF) com diferentes composições e propriedades, e diante disto estes podem gerar biodieseis totalmente diferentes entre si, este trabalho também propôs um estudo sobre as propriedades de biodieseis obtidos destes diferentes OUF submetidos ao mesmo processo de produção e purificação de biodiesel.

Assim este trabalho se procedeu em duas etapas, cuja primeira se concentrou na obtenção e análise dos biodieseis dos OUF já iniciado em trabalhos anteriores (XAVIER, 2011) e a segunda etapa procedeu-se pela a produção e análises do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá para melhores detalhes das propriedades deste biodiesel. Além das análises do biodiesel do OUF e das blendas deste biodiesel com o biodiesel de inajá. Os parâmetros avaliados para os biodieseis neste trabalho são diretamente afetados pela composição química em ácidos graxos, assim devido a diferentes composições dos óleos estudados, os biodieseis devem apresentar resultados diferentes entre si. Sendo assim espera-se obter dados sobre a melhor composição química da matéria-prima para a produção de biodiesel, ou seja, a que resulte em um biodiesel que atenda as especificações estipuladas para um padrão de qualidade.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Biocombustíveis**

Os biocombustíveis são combustíveis obtidos de fontes renováveis, ou seja, fontes que podem ser repostas com ou sem intervenção humana, sua reposição deve ser em um prazo capaz de suportar seu uso sem seu esgotamento (PETROBRÁS, 2007). As fontes renováveis chamadas de biomassa são provenientes de material orgânico, como plantas, óleos vegetais, resíduos florestais e da agropecuária, resíduos urbanos e alguns industriais. A biomassa armazena a energia solar e converte em energia química, que por sua vez é convertida em combustíveis através de processos industriais (MMA, 2013; PETROBRÁS, 2007).

Algumas vantagens dos biocombustíveis despertaram o interesse na sua utilização, eles liberam uma menor quantidade de poluentes em relação aos combustíveis fósseis e diminuem a dependência do petróleo, podendo substituí-lo parcialmente, estendendo assim sua vida útil (LEITE; LEAL, 2007). Assim, o uso de biocombustíveis na matriz energética vem se destacando, sendo usados isoladamente ou adicionados em combustíveis convencionais (LEITE; LEAL, 2007; PETROBRÁS, 2007; RAMOS, 2006). Diferentes biocombustíveis, podem ser usados como fontes energéticas, dentre estes, o álcool hidratado, álcool anidro, o diesel produzido pelo processo HBio e o biodiesel estão sendo produzidos no Brasil (PETROBRÁS, 2007). Entretanto o Brasil vem demonstrando um crescente interesse pelo biodiesel, que se destaca, pois o país tem uma grande diversidade de espécies vegetais que podem ser utilizadas na produção deste biocombustível, além disso, sua produção traz benefícios ambientais, sociais e econômicos, como a geração de emprego e renda, para o campo (TRZECIAK et al., 2008).

### **2.2 Biodiesel**

Segundo a lei nº 11.097 de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel apresenta propriedades similares ao diesel e pode ser empregado nos motores de ciclo diesel com pequenas ou sem modificações destes motores (PATIL; GUDE;

DENG, 2009). O biodiesel em comparação ao diesel apresenta algumas vantagens, é um combustível alternativo, ambientalmente aceito, pois, é biodegradável, não-tóxico, menor emissão de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), de hidrocarbonetos não-queimados (HC), de material particulado e livre de enxofre (MAZIERO et al., 2006; OLIVEIRA et al.; 2005; ZHANG et al., 2003). Apesar da redução destes poluentes, o biodiesel aumenta a emissão de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), além de fornecer uma menor quantidade de energia, em torno de 10%, fato que não interfere no seu desempenho no motor, entretanto aumenta o consumo em torno de 21% (LOTERO et al., 2005; MAZIERO et al., 2006).

As vantagens apresentadas pelo biodiesel despertaram muito interesse para seu uso como substituto total ou parcial do diesel de petróleo. O desenvolvimento de combustíveis substitutos para o diesel se iniciou na década de 70, isto ocorreu devido às flutuações do preço do petróleo. Entretanto, com a estabilização dos preços dos derivados de petróleo que retornaram a diminuir, ocorreu o fracasso do processo de desenvolvimento deste biocombustível. No início da década de 90 com as constantes preocupações com o aumento de emissão de gases poluentes, ações de diversos países para produção de biodiesel se intensificaram, crescendo o consumo deste biocombustível (LEITE; LEAL, 2007). Apenas em 2004, o Brasil voltou a demonstrar interesse pelo uso do biodiesel, lançando o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), regulamentado em 2005, pela lei nº 11.097, estabelecendo a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013, sendo esta última data antecipada para 2010. O interesse por parte do Brasil no avanço da produção e uso de biocombustível foi com o intuito de garantir a competitividade do negócio da agroenergia, além dos benefícios ambientais e sociais (GAZZONI, 2006).

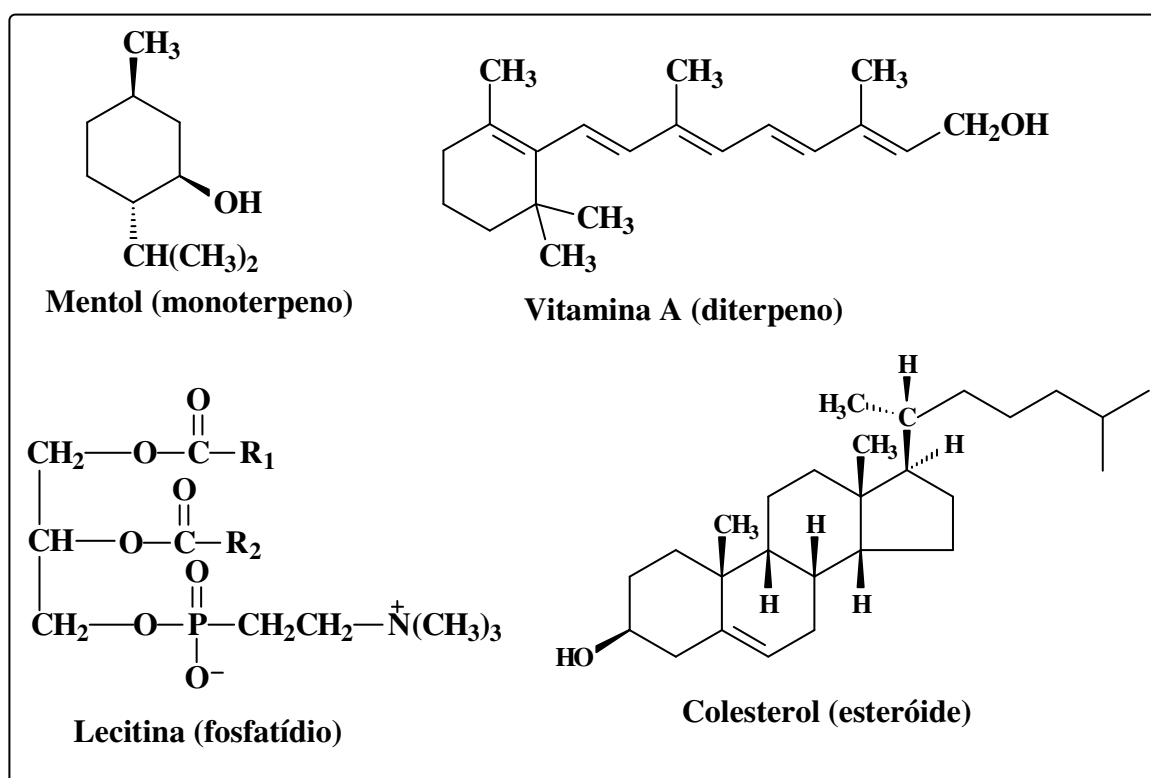
O PNPB, programa lançado em 2004 para a produção de biodiesel, vem se destacando ao longo dos anos devido ao seu sucesso, de 2008 até 2011, a venda de biodiesel cresceu 1,5 milhões de m<sup>3</sup>, entretanto o programa ainda precisa descentralizar a produção e ampliar a participação da agricultura familiar como fornecedora de matéria-prima (ROSSETTO, 2011). Em 2011 o Brasil passou a ser o 3º maior produtor de biodiesel no mundo ficando atrás dos Estados Unidos e Argentina, sendo produzidos em 2010 mais de 2,600 bilhões de litros de biodiesel, produzidos nas 61 usinas brasileiras, que se concentram principalmente nas regiões Centro-Oeste e Sul (NOGUEIRA, 2012). O biodiesel é derivado de óleo vegetal ou gordura animal (ZHANG et al., 2003), deste modo o grande potencial para a produção de biodiesel pelo Brasil, é resultante da diversidade de oleaginosas que são matéria-prima para este

biocombustível, como palma e babaçu no Norte, mamona no nordeste e soja girassol e amendoim no Sul, Sudeste e Centro - Oeste (SANTOS, 2008).

## 2.3 Óleos e Gorduras

O biodiesel é obtido de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (BALAT; BALAT, 2010). Os óleos e gorduras são denominados lipídios de reserva, pois são as principais formas de armazenagem de energia pelos organismos vivos (LEHNINGER, 1986). Os compostos lipídicos (Figura 1) são de origem biológica e dissolvem-se em solventes apolares, assim são definidos pela operação física que os isola, desta forma podem apresentar diferentes tipos estruturais (SOLOMOS, 1996).

Figura 1- Exemplos de compostos lipídicos



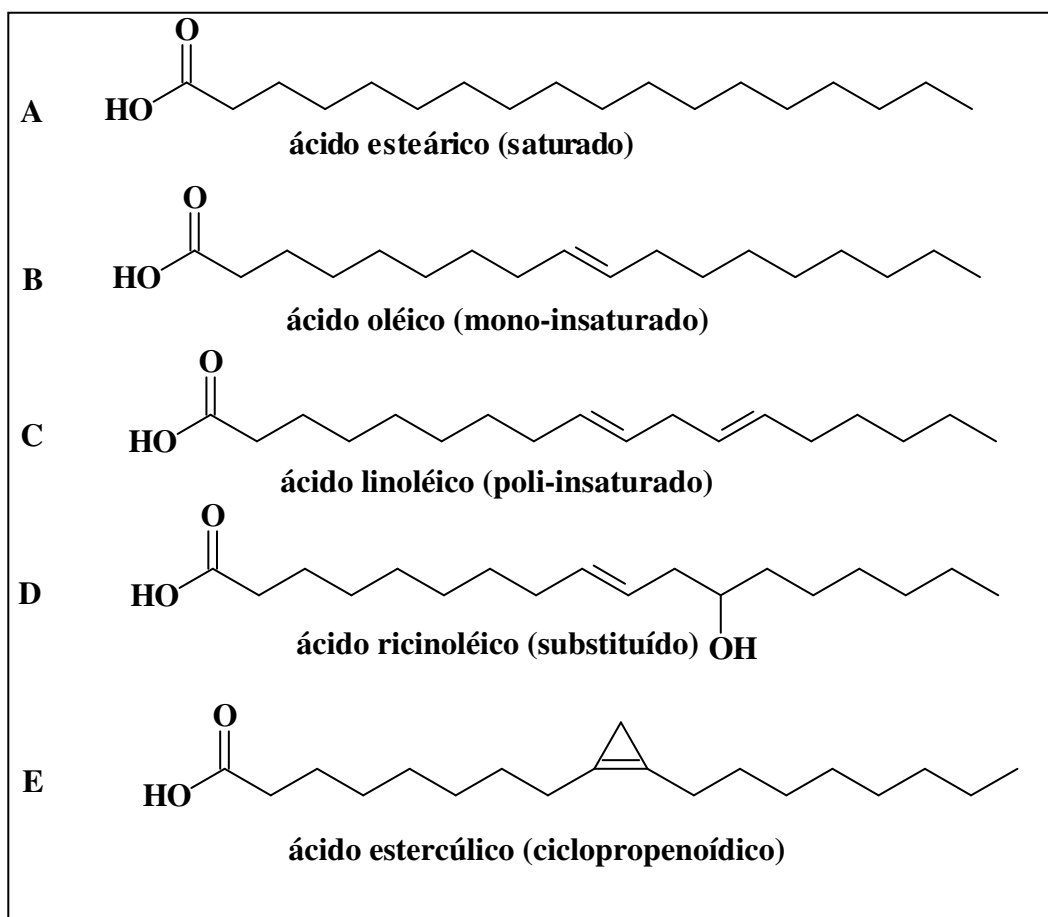
R1 e R2 – cadeia hidrocarbônica, que podem ser iguais ou diferentes.

Fonte: Solomos, 1996

Os lipídios constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa encontram-se principalmente na forma de triglicerídeos (SOLOMOS, 1996). Os ácidos graxos que constituem os triglicerídeos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbônicas entre 4 e 36 carbonos, estas cadeias podem ser saturadas ou insaturadas. Os ácidos graxos naturais

apresentam cadeias que são geralmente saturadas (Figura 2A) ou insaturadas (Figura 2B e C) não substituídas, e dificilmente contêm grupos hidroxilas (Figura 2D) e anéis de três carbonos (Figura 2E). As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos constituídos por ácidos graxos são influenciadas pelo comprimento e grau de insaturação das cadeias hidrocarbônicas. Desta forma os triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados são líquidos a temperatura ambiente, e são chamados de óleos, que são obtidos principalmente de fontes vegetais. Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são denominados de gorduras obtidos geralmente de fonte animal (LEHNINGER, 1986).

Figura 2 – Ácidos graxos naturais. A) Cadeia saturada; B) Cadeia mono-insaturada; C) Cadeia poli-insaturada; D) Cadeia substituída; e E) Cadeia com anel de três carbonos.



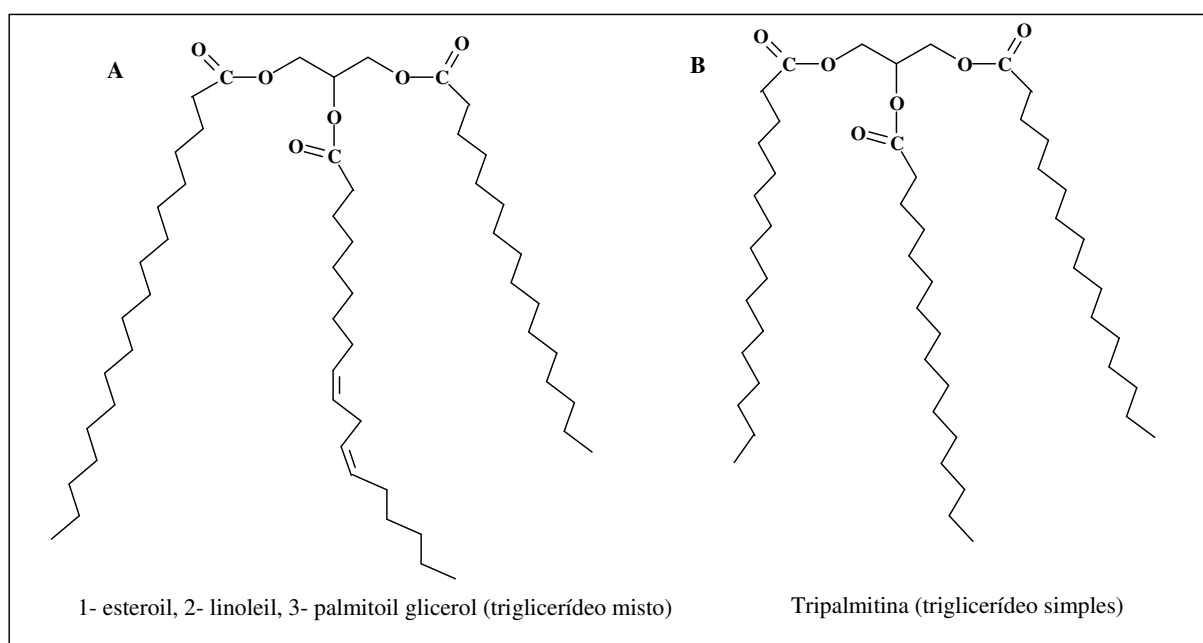
Fonte: Luciana Araújo Xavier

Os triglicerídeos são constituintes majoritários dos óleos e gorduras, podendo ultrapassar 95% de sua constituição (FARIA, et al. 2002). Os óleos e gorduras, embora diferentes na aparência física, apresentam substâncias bastante semelhantes na sua composição química (PATON, 2005). Os triglicerídeos podem ser obtidos de fontes vegetais,

sendo encontrados principalmente na semente das plantas, pois fornecem energia e são precursores biossintéticos durante a germinação das sementes. E também podem ser obtidos de fonte animal, onde são armazenados sob a pele, servindo de reserva de energia e também como isolantes de ambientes a baixas temperaturas (LEHNINGER, 1986).

Os triglicerídeos são triésteres compostos por três moléculas de ácidos graxos, ligadas a uma molécula de glicerol. Os triglicerídeos podem ser mistos (Figura 3A) quando apresenta três ácidos graxos diferentes ou triglicerídeos simples (Figura 3B), quando contêm ácidos graxos iguais nas três posições do glicerol, (LEHNINGER, 1986).

Figura 3 – Triglicerídeos. A) misto; B) simples.



Fonte: Lehninger, 1986

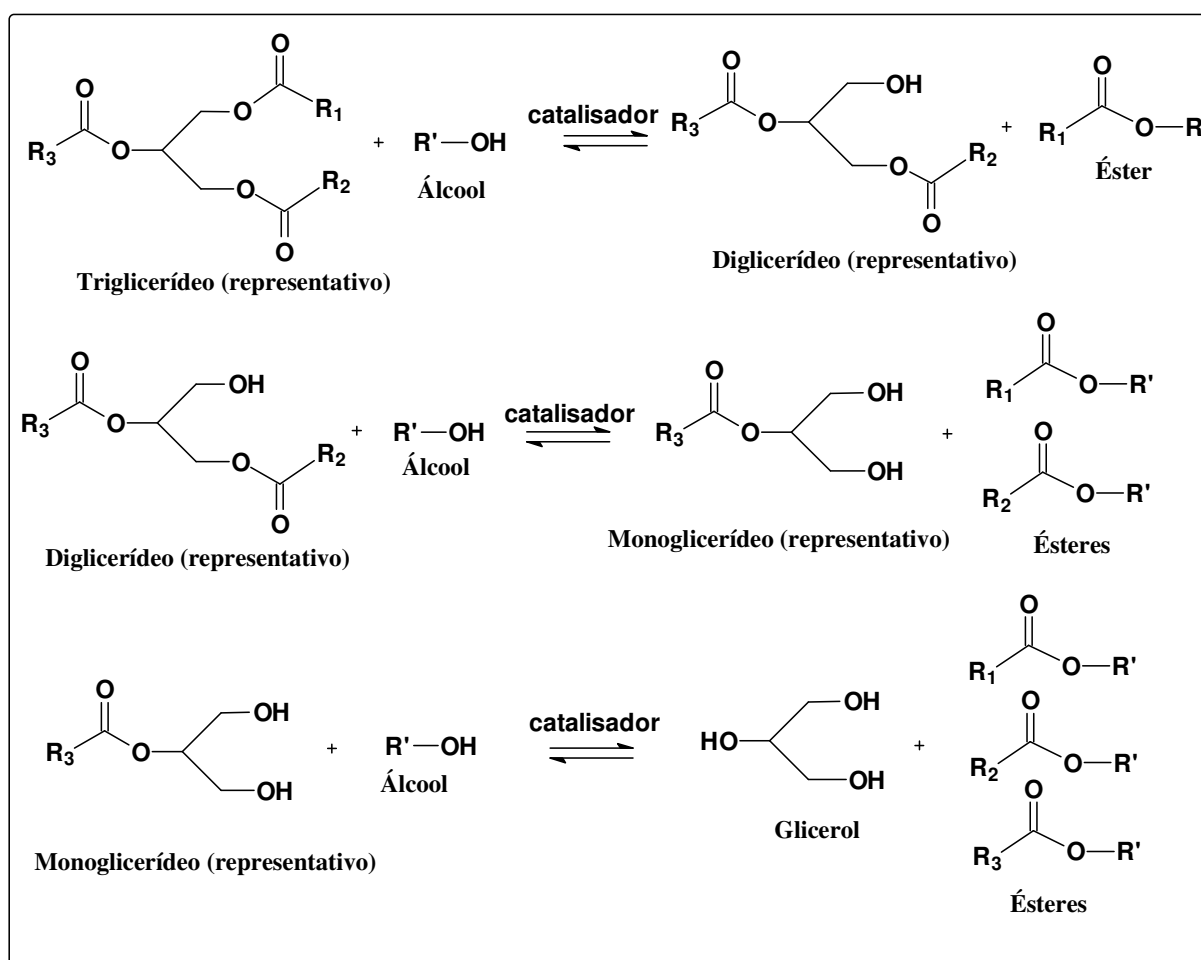
## 2.4 Produção de biodiesel

A limitação do uso de óleos e gorduras puros em motores de ciclo-diesel é decorrente da superior viscosidade, que ocasiona problemas nos motores, como a obstrução dos injetores, incompleta combustão, acumulação de combustível no óleo lubrificante (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987). Algumas técnicas são empregadas para resolver o problema da alta viscosidade apresentada pelos óleos e gorduras, que são diluição/blendas, micro-emulsificação, pirólise e transesterificação, dentre a quais a transesterificação é a mais empregada, pois, além de ser um processo relativamente simples, os ésteres alquílicos obtidos

a partir desta técnica, apresentam características muito semelhantes ao diesel (BALAT; BALAT, 2010).

A transesterificação é uma reação reversível, que requer estequiometricamente três mols de álcool para cada triglicerídeo, entretanto é preferível o uso de álcool em excesso, para obtenção de um maior rendimento de ésteres. Esta reação se procede em três etapas (Figura 4), onde o triglicerídeo converte-se sequencialmente em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol, onde em cada etapa ocorre à liberação de um mol de éster (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987).

Figura 4 - Esquema representativo da reação de transesterificação.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>- Cadeia hidrocarbônica, que podem ser iguais ou diferentes; R'- Grupo alquila do álcool.  
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

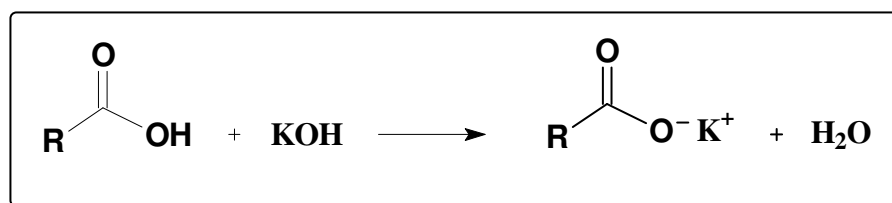
A reação de transesterificação pode ser realizada sob diferentes condições, além de variados reagentes e catalisadores. Em relação ao álcool, prefere-se empregar os de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol. Sendo comercialmente o metanol o álcool



mais empregado devido, as vantagens físicas e químicas como, a polaridade e a cadeia curta, já o etanol é o segundo álcool mais usado, é menos tóxico que o metanol e obtido de produtos agrícolas, sendo renovável (DEMIRBAS, 2008; ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005).

Diferentes catalisadores podem ser usados na reação de transesterificação, entre eles, têm-se os alcalinos, ácidos e biológicos (PATIL; GUDE; DENG, 2009). Catalisadores alcalinos incluem hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e alcóxidos de potássio ou sódio. Para os ácidos tem-se, ácido sulfúrico, sulfônico, clorídrico e para os biológicos, temos as enzimas do grupo das lipases (MA; HANNA, 1999). Apesar desta variedade de catalisadores, o catalisador alcalino é o mais empregado, pois proporciona uma maior velocidade da reação, sendo o KOH um bom catalisador, pois facilita a separação das fases glicerol e éster (LEUNG; GUO, 2006). A quantidade de catalisador pode variar entre 0,5 e 1,5%, e esta variável pode influenciar no rendimento dos ésteres obtidos na reação, ou seja, sua eficiência (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005; LEUNG; GUO, 2006). Entretanto, segundo Leung e Guo (2006), uma das maiores desvantagens do catalisador alcalino é a ocorrência da reação de saponificação (Figura 5) em matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres e água, fato que interfere no rendimento da reação.

Figura 5 – Esquema representativo da reação de saponificação.



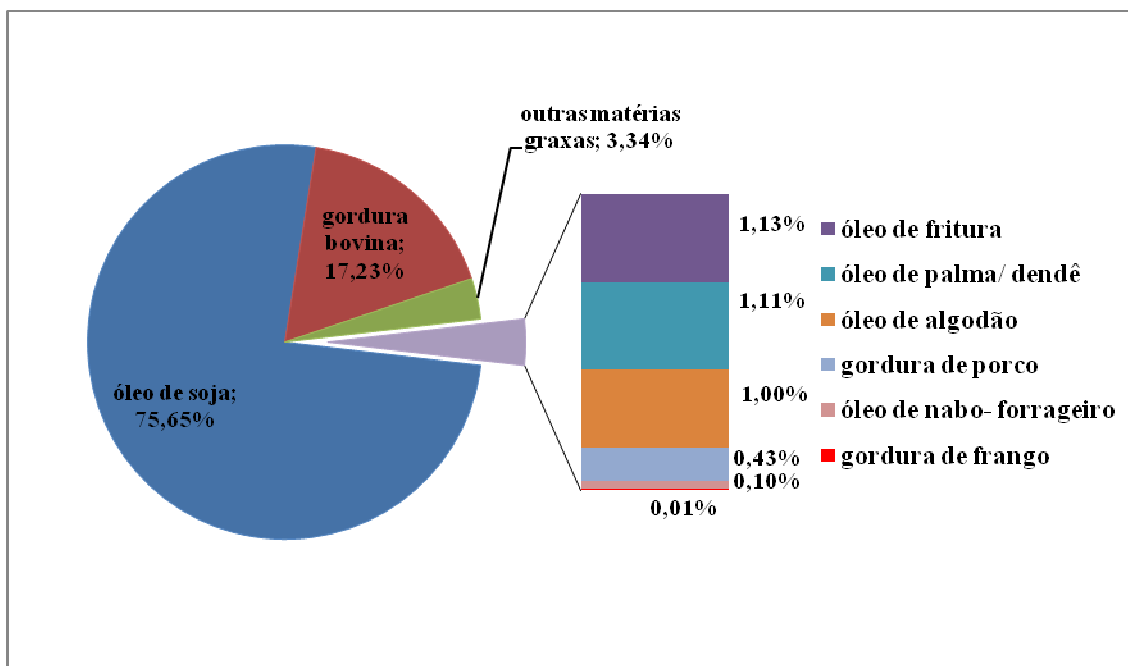
R- Cadeia hidrocarbônica  
Fonte: Luciana Araújo Xavier

## 2.5 Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil

Segundo boletim mensal de biodiesel - SRP divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em maio de 2013, existem 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, destas 63 possuem também autorização para comercialização do biodiesel produzido, o que corresponde a uma capacidade de mais de 20.000 m<sup>3</sup>/dia. Deste mesmo boletim é possível obter o perfil nacional

das matérias-primas usadas para a produção de biodiesel no Brasil no mês de abril de 2013 (Figura 6).

Figura 6 – Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.



Fonte: ANP, 2013

Cada região apresenta diferentes matérias-primas usadas para a produção de biodiesel, com a predominância em todas as regiões para o óleo de soja e gordura bovina. Para a região centro-oeste, maior produtora mensal de biodiesel do Brasil, aproximadamente 5% de sua produção é oriunda de matérias-primas como, óleo de algodão e óleo de fritura. A região sul com a segunda maior produção mensal de biodiesel usa matérias-primas como, gordura de frango e porco, óleo de nabo-forrageiro e óleo de fritura, que representam aproximadamente 2% do total de matérias-primas utilizadas. A região sudeste, utiliza óleo de fritura com percentual acima de 4% e óleo de macaúba com percentual abaixo de 0,5%. O nordeste utiliza um percentual de 9,25% de óleo de palma/dendê. O norte usa prioritariamente o óleo de soja como matéria-prima, e tem a menor produção mensal de biodiesel, sendo insuficiente para atender a demanda da região (ANP, 2013).

O óleo de soja é a matéria-prima mais usada por ser a única que é cultivada em escala satisfatória para a produção comercial de biodiesel, representando cerca de 90% da produção atual de óleos vegetais no Brasil (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008). Entretanto, a soja apresenta algumas desvantagens, como, seu baixo teor de óleo, chegando apenas a 18%, baixa

produtividade, aproximadamente 413 Kg/ha e a utilização do óleo, é destinado preferencialmente para fins alimentícios (NUNES, 2007). Além destes fatores, o óleo de soja é rico em ácido linoléico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3), que são ácidos graxos poli-insaturados e representam mais de 50% do total da composição do óleo (BARBOSA et al., 2010). A presença destes ácidos graxos diminui a estabilidade do óleo e conseqüentemente do biodiesel obtido deste óleo ((BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

## **2.6 Fontes alternativas**

Diferentes matérias-primas estão sendo estudadas para o possível uso na produção de biodiesel, dentre elas tem-se oleaginosas como, o algodão, milho, nabo forrageiro entre outras, além de microalgas. Segundo Teixeira e Morales (2008), alguns critérios devem ser considerados para avaliar o potencial de uma matéria-prima para a produção de biodiesel. Dentre alguns destes critérios, pode-se citar o grande teor de óleo por área e por cultivo, um baixo custo da matéria-prima, já que o custo da mesma pode representar até 80% do custo do produto final, e o biodiesel deve atender as especificações para um biocombustível de qualidade.

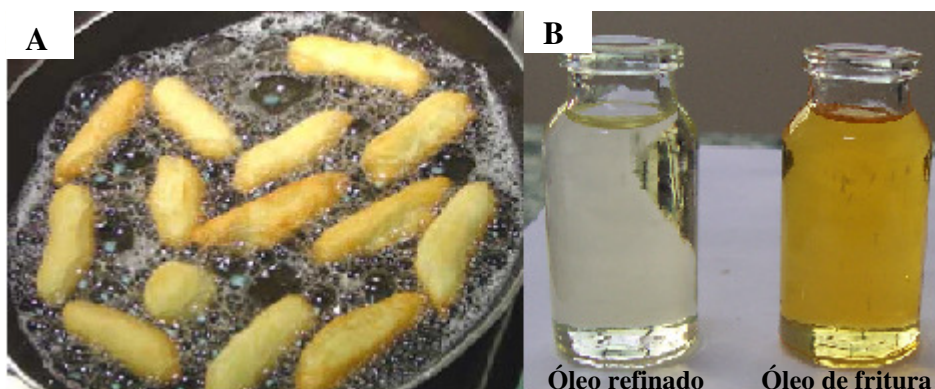
### **2.6.1 Óleo usado de fritura (OUF)**

Devido ao elevado custo apresentado pelo biodiesel, que é decorrente principalmente da matéria-prima, estudos buscam uma fonte alternativa mais econômica, que possibilite a redução do preço do biodiesel. Neste contexto, as atenções se voltaram para óleos usados em processos de fritura, fato que acarretou em um grande número de estudos sobre esta matéria-prima e o biodiesel obtido a partir da mesma.

No Brasil cerca de 3 bilhões de litros de óleo usado de fritura (OUF) são produzidos por ano, dos quais aproximadamente 6 milhões têm a destinação correta, o que corresponde a menos de 1% (ECÓLEO, 2013). O processo de fritura é um procedimento comum para o consumo de óleo e gorduras, pois é um processo mais eficiente que o cozimento por ar quente ou água, isto devido à possibilidade de se trabalhar com elevadas temperaturas, que são atingidas pelos óleos ou gorduras (LIMA; GONÇALVES, 1994). As altas temperaturas que podem chegar a ultrapassar os 180°C, o contato com ar e com os alimentos, provocam modificações físico-químicas nos óleos, sendo algumas visíveis, como o aumento da

viscosidade, formação de espuma (Figura 7A), o escurecimento (Figura 7B) e produção de fumaça durante a fritura (REDA; CARNEIRO, 2007). Estes fatores modificam as qualidades sensoriais, funcionais e nutricionais, diminuindo a qualidade do alimento submetido à fritura e conseqüentemente resulta no descarte deste resíduo (LIMA; GONÇALVES, 1994). O descarte de OUF de forma inadequada gera uma série de problemas ambientais, estima-se que um litro de óleo pode contaminar 20 mil litros de água, outro problema é o entupimento das redes de esgotos, devido ao despejo deste resíduo no ralo da pia (ECÓLEO, 2013).

Figura 7 – Modificações físico-químicas nos óleos usados de fritura. A) Formação de espuma durante o processo de fritura; B) Escurecimento.

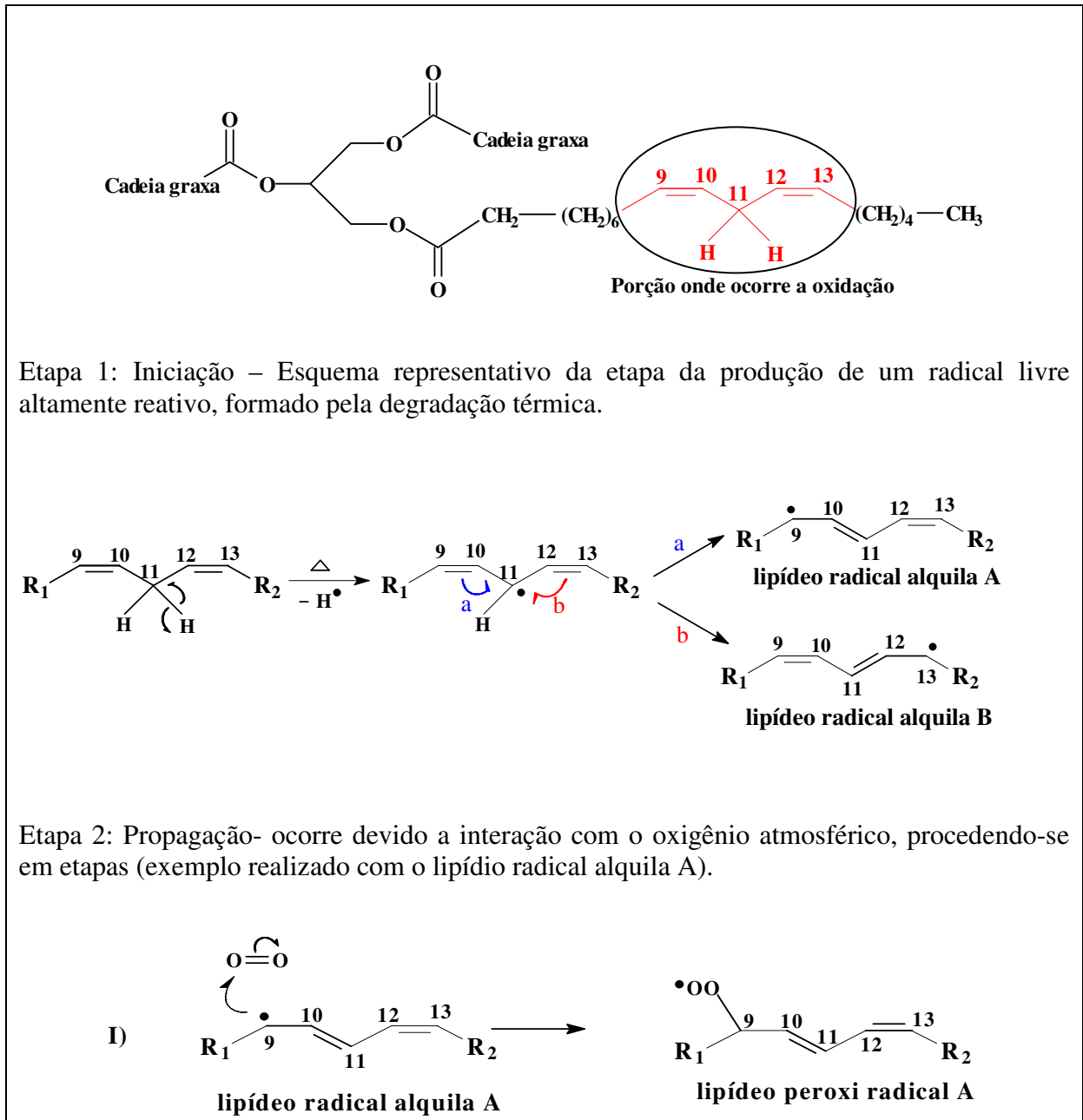


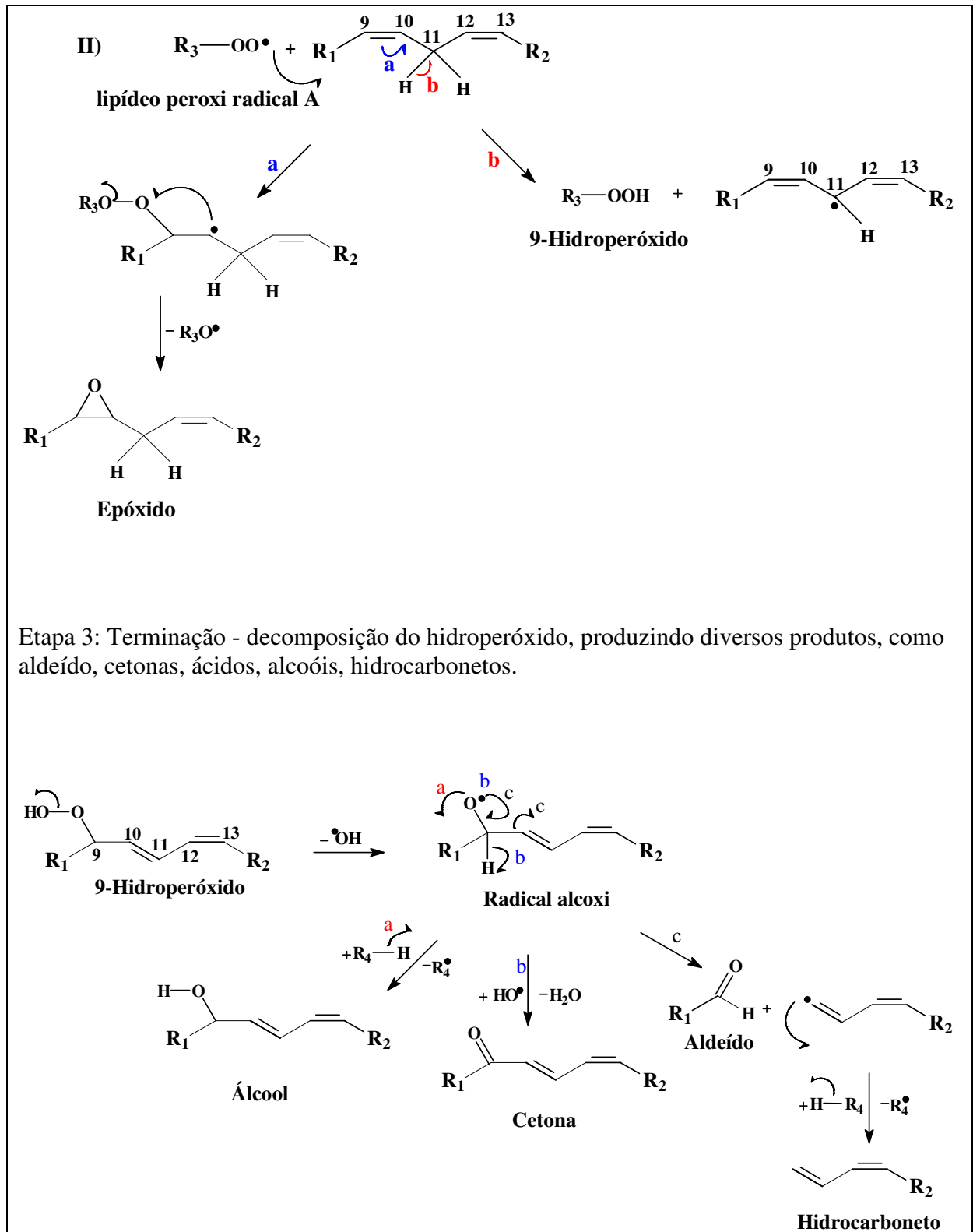
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

As modificações observadas nos óleos submetidos à fritura são resultado das diversas reações que ocorrem durante a fritura, resultando na formação de compostos de degradação (LIMA; GONÇALVES, 1994). Os lipídeos são principalmente suscetíveis a oxidação, pela presença de luz, calor, metais, micro-organismos, que resultam na perda da qualidade nutricional do óleo (SHAHIDI; ZHONG, 2005) e na formação de produtos tóxicos e polímeros oxidados (CHOE; MIN, 2006). Segundo Frankel (1980), a oxidação térmica (Figura 8) ocorre em três etapas, à primeira etapa de iniciação, ocorre à formação de um radical livre decorrente da dissociação térmica, onde um hidrogênio é retirado da cadeia hidrocarbônica de um ácido graxo livre ou ligado a cadeia triglicérida. Na segunda etapa denominada de propagação, o radical livre formado reage com o oxigênio atmosférico, formando um radical peróxido que reagirá com outro ácido graxo ligado ou livre que forma um epóxido a baixas temperaturas (DOBARGANES, 2009) e a temperaturas mais elevadas forma hidroperóxido e outro radical. Na terceira etapa denominada terminação, ocorre à decomposição do hidroperóxido, produzindo diversos produtos, como aldeído, cetonas,

ácidos, alcoóis, hidrocarbonetos. E segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2008), em meios com a presença de pouco oxigênio pode ocorrer à formação de dímeros de ácidos graxos.

Figura 8 – Esquema representativo da oxidação térmica de um triglicerídeo poli-insaturado.



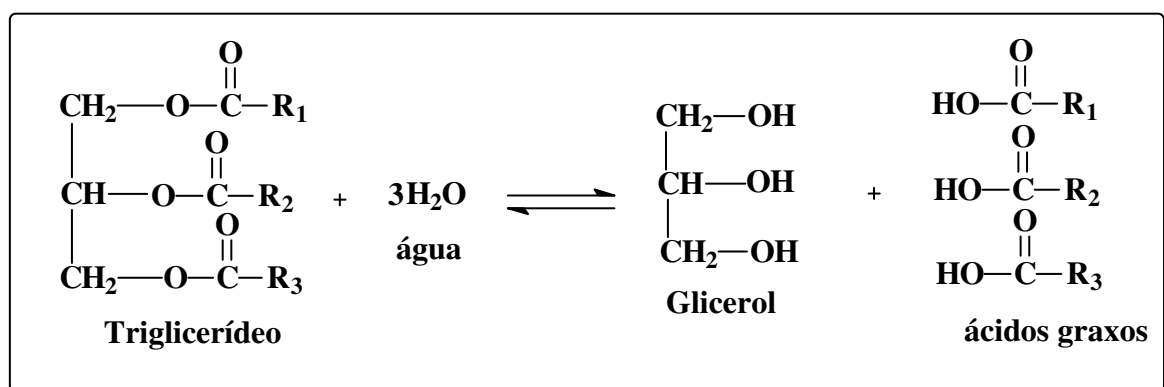


$R_1$ - Porção triglicerídica;  $R_2$ - Grupo alquila;  $R_3$ - porção alquílica do lipídeo peroxi radical A.  $R_4$ - Porção oxidável.  
 Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Dependendo da composição em ácidos graxos do óleo, este pode apresentar maior facilidade para a oxidação, estudos indicam que ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis a reações de oxidação (KIVEVELE et al., 2011; MCCORMICK et al., 2007; MITTELBAACH; GANGL, 2001). Esta facilidade a oxidação dos ácidos graxos insaturados segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2008), se deve a baixa energia de dissociação da ligação carbono-hidrogênio do átomo adjacente a dupla, que é 9,0 kcal/mol mais fraca que a energia dissociação da ligação carbono-hidrogênio do átomo não adjacente a dupla. E entre duas dupla é 18 kcal/mol ainda mais fraca. Assim devido a esta menor energia, a remoção do hidrogênio e conseqüentemente a formação do radical na etapa inicial é facilitada, o que torna a oxidação mais rápida para os ácidos graxos insaturados.

Apesar do baixo custo que pode ser atribuído ao biodiesel produzido a partir de OUF, a presença dos compostos de degradação, o aumento da acidez do óleo que é provocada por reações hidrólise (Figura 9), a presença de água proveniente dos alimentos fritos, ou seja, as impurezas resultantes do processo de fritura, estes fatores podem diminuir a qualidade do biodiesel (COSTA NETO et al., 2000). Assim para solucionar estes problemas, muitos trabalhos estudaram a realização de um pré-tratamento do OUF antes da produção de biodiesel, este pré-tratamento visa à redução de acidez, teor de água e partículas em suspensão (BERRIOS et al., 2011; FELIZARDO et al., 2006; LEUNG; GUO, 2006; PATIL; GUDE; DENG, 2009).

Figura 9 – Esquema da reação de hidrólise.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>- Cadeia hidrocarbônica.  
 Fonte: Luciana Araújo Xavier

As alterações sofridas nos óleos durante a fritura podem apresentar vantagens para o biodiesel obtido a partir desta matéria-prima. Um estudo realizado por Knothe e Steidley

(2009), sobre o perfil em ácidos graxos de 16 óleos antes e após serem submetidos ao processo de fritura, constatou que os óleos submetidos à fritura, apresentaram uma redução dos ácidos graxos insaturados, em consequência das reações de oxidação sofridas por estes ácidos, e um aumento no percentual de ácidos graxos saturados. A redução do percentual de insaturados no OUF pode conferir uma maior estabilidade à oxidação ao biodiesel produzido a partir desta matéria-prima, em relação ao biodiesel obtido do óleo “novo”. Portanto, apesar das impurezas presentes no OUF, estudos apontam que o biodiesel obtido desta matéria-prima, apresenta características semelhantes ao biodiesel obtido de óleos que não foram submetidos ao processo de fritura e tem qualidade requerida para ser substituto ou usado em blendas com o diesel (COSTA NETO et al., 2000).

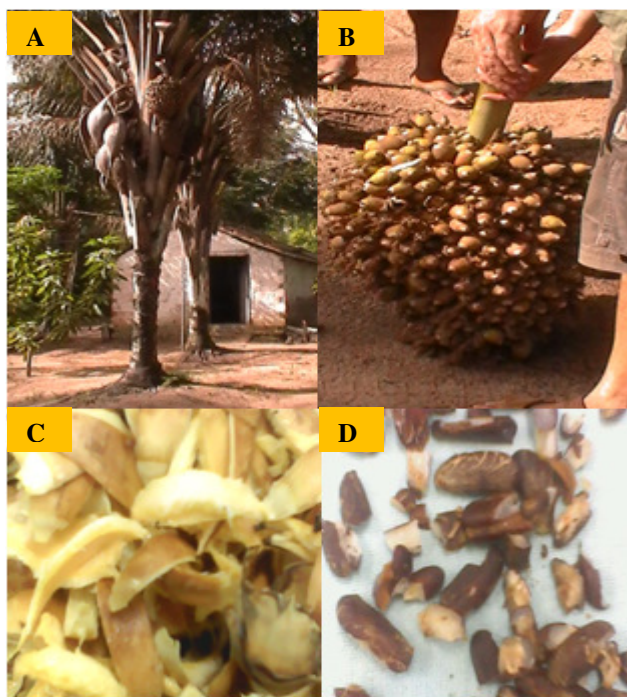
### 2.6.2 Óleo de inajá (*Attalea maripa* (Aubl.) Mart.)

A palmeira *Attalea maripa* é nativa do Brasil, podendo ser encontrada em todo o norte da América do Sul, incluindo países como Bolívia, Venezuela, Colômbia e Brasil (HENDERSON; GALEANO; BERNAL, 1995 apud Matos, 2010). O primeiro a descrever a espécie foi o botânico francês Jean Baptiste Christophore Fusée Aublet em 1775, já o gênero *Attalea*, foi transferido em 1844 pelo Alemão Carl Friedrich Philipp von Martius (PALMPEDIA, 2013). Apresenta diversos sinônimos, dos quais o mais usado é *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drud., entretanto atualmente observa-se nos trabalhos publicados uma predominância do termo *Attalea maripa* (Aubl.) Mart (ARAÚJO; LEITÃO; MENDONÇA, 2000; MATOS, 2010; SALM, 2005;).

A palmeira *A. maripa* (Figura 10A) cresce em locais de área seca, aberta e tem uma boa adaptação em solos pobres quimicamente, pode atingir até 20 metros de altura (DUARTE, 2009). Os cachos (Figura 10B) contêm em média 2.117 frutos (DUARTE, 2009), seus frutos são compostos por mesocarpo fibroso e viscoso (Figura 10C) quando maduro, uma semente marrom-amarelada (Figura 10D), ocorrendo no período de janeiro a junho ou também podem ser apresentar entre os meses de outubro a dezembro (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001). Suas sementes apresentam um alto percentual de óleo, que pode ultrapassar os 60%, fato que enquadra esta oleaginosa como palmeira promissora para o seu aproveitamento sustentável no estado de Roraima (DUARTE, 2009).



Figura 10 - *Attalea maripa* (Aubl.) Mart. A) Palmeira; B) Cachos; C) Mesocarpo e epicarpo; D) Amêndoa.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Em Roraima a palmeira do inajá pode ser observada nas áreas de mata de todo o estado, durante o ano inteiro, e devido a sua produtividade, distribuição e abundância, se mostra como uma fonte promissora de energia renovável. No estado de Roraima, a palmeira do inajá é a de maior ocorrência, sendo encontrada principalmente nos municípios de Mucajaí, Iracema, Cantá, Caracará, Bonfim, Alto Alegre e Amajari (DUARTE, 2008) e apresenta um grande potencial para a produção de óleos, podendo gerar 3.690 litros de óleo por hectare ao ano (DUARTE, 2012), o que representa um alto potencial quando comparado com a soja (400L/ha), o girassol (800L/ha), o milho (160L/ha), ou o algodão (280L/ha) (PETROBIO, 2013). Estes fatores despertaram muito interesse na viabilização econômica do inajá para a produção energética (DUARTE, 2012).

Devido ao grande interesse no potencial oleaginoso, é possível encontrar na literatura a composição química em ácidos graxos do óleo da amêndoa e polpa do inajá (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001; BEREAU et al., 2003; CORRÊA, 2011; FABRÍCIO, 2010), sendo a polpa a parte que apresenta menor percentual de óleo, que pode variar entre 2-8% (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001; CORRÊA et al., 2005). O perfil em ácidos graxos para o óleo da polpa e amêndoa é apresentado na Tabela 1, observa-se uma diferença significativa na composição química destes óleos, o óleo da polpa

apresenta como ácido graxo principal o ácido oléico (C18:1), entretanto o óleo da amêndoa tem como majoritários o ácido láurico (C12:0) e mirístico (C14:0).

Tabela 1- Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de *A. maripa*.

Ácido graxo	<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.	
	Óleo da polpa	Óleo da amêndoa
caprílico (C:8:0)	-	3,8±0,9
capríco (C:10:0)	-	4,0±0,7
láurico (C12:0)	13 ± 0.3	40,5±8,2
mirístico (C14:0)	18.7 ± 0.8	25,4±0,8
palmítico (C16:0)	18.6 ± 0.7	9,0±0,4
esteárico (C18:0)	1.8 ± 0.8	2,4±0,
oléico (C18:1)	41.5 ± 1.5	10,8±2,0
linoléico (C18:2)	5.8 ± 0.2	2,4±2,3

Fonte: BERAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001

O estudo da *A. maripa* para a produção de biodiesel é frequentemente focado na avaliação de produtividade, propagação e mecanização da produção de mudas (COLLARES, 2012). Entretanto é necessário o estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel produzido a partir do óleo da amêndoa de inajá, pois de acordo com Beltrão e Oliveira (2008), as características dos ácidos graxos que compõem a matéria-prima, como comprimento da cadeia hidrocarbônica e número de insaturações, afetam nas propriedades do biodiesel obtido a partir desta matéria-prima, resultando em um biodiesel com propriedades diferentes.

Corrêa (2011) realizou as análises de alguns parâmetros do biodiesel obtido do óleo da amêndoa do inajá, estas propriedades foram ponto de fulgor, massa específica, viscosidade e índice de acidez, e comparou seus resultados com os limites estipulados pela ANP. Este trabalho mostrou um biodiesel que está fora do estabelecido para dois parâmetros, que foram viscosidade com 2,4 mm/s<sup>2</sup>, com valor abaixo do estipulado (3,0-6,0 mm/s<sup>2</sup>) e para massa específica obteve-se 846,73, também fora do estipulado (850-950 °C). As propriedades do biodiesel que não atendem a resolução da ANP diminuem a qualidade do biodiesel, podendo ocasionar problemas com o uso de biodiesel em motores de ciclo diesel.

## 2.7 Propriedades das matérias-primas que afetam na qualidade do biodiesel

Em 2010 a mistura de biodiesel ao diesel passou a ser 5% e o governo estuda o aumento deste percentual para 7% até o final de 2013 (BRASILAGRO, 2013). Entretanto

apesar da tentativa do governo para a elevação do percentual do biodiesel adicionado ao diesel, a Federação Nacional do Comércio de combustíveis e de lubrificantes (Fecombustíveis), é contra este aumento. Desde o acréscimo de 5% (B5) em janeiro de 2010, houve um aumento dos relatos de clientes de postos, sobre casos de formação de borra, entupimento de filtros e necessidade mais frequente de manutenção, problemas supostamente causados pela má qualidade do combustível. Diante destes relatos a Fecombustível defende a elevação do percentual, apenas quando os problemas associados ao biodiesel sejam solucionados (BRASILAGRO, 2011).

Os problemas relatados com o uso de biodiesel em motores de ciclo diesel são decorrentes das propriedades do biodiesel, que são afetadas pela composição química da matéria-prima. O biodiesel deve atender alguns parâmetros de qualidade que no Brasil, os seus limites são estipulados pela ANP, dentre estes parâmetros de acordo com Beltrão e Oliveira (2008), alguns são afetados pela composição química da matéria-prima e estão relacionados ao comprimento da cadeia hidrocarbônica e número de insaturações.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que tratam sobre a variação dos parâmetros do biodiesel em relação à diferença na composição em ácidos graxos dos óleos e gorduras. Yuan, Yang e Yang (2009), estudaram a massa específica, viscosidade e ponto de fulgor do biodiesel e correlacionaram estas propriedades com as estruturas moleculares dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Neste estudo verificou-se que o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica dos ésteres, diminui a massa específica do biodiesel e aumenta os valores da viscosidade e do ponto de fulgor. A presença de duplas ligações nos ésteres, também afeta nestas propriedades, sendo que o aumento de compostos insaturados diminui a viscosidade e o ponto de fulgor e aumenta a massa específica (DEMIRBAS, 2008; VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012), entretanto a insaturação dos compostos, exerce um efeito menor em comparação ao comprimento da cadeia (YUAN; YANG; YANG, 2009). A estabilidade a oxidação do biodiesel é fortemente afetada pelo grau de insaturação dos ésteres de ácidos graxos, sendo os poli-insaturados os que conferem ao biodiesel uma menor estabilidade a oxidação (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; KIVEVELE et al., 2011; MCCORMICK et al., 2007; MITTELBAACH; GANGL, 2001).

Todas as propriedades do biodiesel têm valores limites, estes valores no Brasil são estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e o não atendimento destas exigências podem acarretar em problemas com o uso de biodiesel nos motores de ciclo diesel, mesmo quando usados como blendas com o diesel do petróleo.

Para a massa específica a ANP estipula valores entre 850 a 900 Kg/m<sup>3</sup>, valores elevados para este parâmetro podem aumentar o consumo do combustível, de emissão de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (VALENTE et al., 2011). A viscosidade do biodiesel deve estar situada entre 3 mm<sup>2</sup>/s e 6 mm<sup>2</sup>/s, valores fora do especificado podem ocasionar problemas com a operação do equipamento de injeção do combustível, a fluidez e distribuição do combustível, o sistema de lubrificação, combustão e desempenho do motor (DEMIRBAS, 2008; PREDOJEVIC, 2008; VALENTE, et al. 2011). A medida da inflamabilidade é um importante para a segurança no transporte, manipulação e armazenamento do combustível (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005), este parâmetro é determinado pelo o ponto de fulgor, que deve apresentar valor no mínimo de 100°C. A estabilidade a oxidação, é um parâmetro importante, pois o biodiesel é submetido a condições de armazenamento por longos períodos e do sistema de combustão, estas condições apresentam ambiente favorável a ocorrência de reações de oxidação, e os produtos resultantes apresentam compostos insolúveis e não totalmente combustíveis, que se depositam e provocam o entupimento do sistema de injeção do combustível do motor (DANTAS, 2010; MA; HANNA, 1999; MITTELBAACH; GANGL, 2001).

Assim, diante das dificuldades apresentadas, o ideal seria uma matéria-prima que contenha a presença de todas estas variáveis, em proporções intermediárias, evitando-se que os problemas decorrentes com elevadas proporções de apenas uma das propriedades citadas acima, estejam presentes no combustível final. Portanto, estudos sobre fontes alternativas para a produção de biodiesel, se intensificam.

## **2.8 Blendas de óleos vegetais**

Como relatado no subitem anterior, à composição química das matérias-primas afetam as propriedades do biodiesel, estas interferências estão relacionadas com as características dos ácidos graxos que compõem a matéria-prima e conseqüentemente o biodiesel obtido a partir desta.

Estudos sobre os parâmetros de biodieseis obtidos de diferentes fontes mostram uma significativa variação nos resultados obtidos para propriedades específicas, quando se modifica apenas as fontes de produção de biodiesel. Estas variações geram uma variedade de biodieseis que podem não atender em sua totalidade os valores estipulados pela ANP (Tabela

2) para um biodiesel de qualidade, ocasionando limitações na sua utilização como blends com o diesel ou como substituto.

Tabela 2 – Parâmetros do biodiesel e valores estipulados na Resolução 14/2012.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII (1)
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(4)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

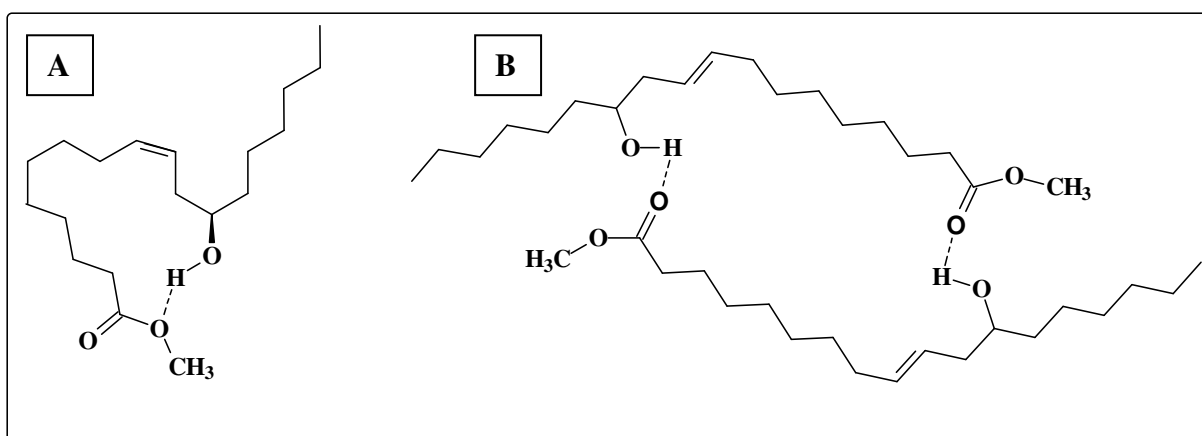
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) Limites conforme Tabela 3. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

Fonte: Resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012

Um trabalho realizado por Dantas (2010), verificou que o biodiesel etílico da mamona apresenta uma viscosidade de  $14,58 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , enquanto que o biodiesel etílico de soja tem viscosidade de  $4,50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A elevada viscosidade apresentada pelo biodiesel de mamona é atribuída à presença de hidroxila na estrutura do éster de ácido graxo, que induz ligações de hidrogênio intramolecular (Figura 11: A) e intermolecular (Figura 11: B).

Figura 11 – Éster do ácido graxo ricinoléico (óleo da mamona). A) Intramolecular; B) Intermolecular.



Fonte: Dantas, 2010.

Diferentemente do biodiesel do óleo da mamona, o biodiesel do óleo de soja apresenta uma baixa viscosidade, entretanto sua estabilidade a oxidação é de apenas 2,26 horas, um valor fora do estabelecido pela ANP que é de no mínimo 6 horas, já o biodiesel de mamona apresenta uma estabilidade de 19,74 horas (DANTAS, 2010). Como já comentado em tópicos anteriores, matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, como é o caso do óleo de soja, que contém como ácidos graxos majoritários o ácido linoléico e linolênico, proporcionam maior suscetibilidade à oxidação.

Para solucionar o problema da estabilidade sem afetar significativamente na viscosidade pode-se usar matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados, como é o caso do óleo de dendê que apresenta viscosidade de  $4,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e estabilidade a oxidação de 19 horas (CAVALCANTE et al., 2011). Apesar do biodiesel do óleo de dendê atender para ambas as propriedades os limites estabelecidos para um biodiesel de qualidade, segundo Vasconcelos (2009), os ésteres saturados são mais suscetíveis a cristalização em baixas temperaturas. Desta forma um biodiesel rico em ésteres de ácidos graxos saturados, quando usado em regiões de

climas amenos, resulta na restrição da circulação do combustível pelos filtros e sistemas de alimentação.

Diante da dificuldade de encontrar matéria-prima da qual se obtenha um biodiesel dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP, devido às restrições correspondentes a sua composição química, existe um crescente interesse em investigar as propriedades do biodiesel obtido de misturas de diferentes matérias-primas. Cavalcante et al. (2011), propuseram a blenda de óleo de palma (dendê), que é rico no ácido graxo saturado palmítico (C16:0), e o óleo de soja rico no poli-insaturado ácido linoléico (C18:2). A blenda destes dois óleos resultou em um biodiesel com estabilidade a oxidação dentro do estipulado para as blendas a partir de 50% de palma em soja, isto ocorreu devido à redução de poli-insaturados e o aumento de saturados provenientes do óleo de palma. Entretanto, para a mesma blenda de 50%, obteve-se um elevado ponto de entupimento de filtro a frio, parâmetro que para o biodiesel de soja puro correspondia a -2°C, e para a blenda de 50% um valor de 7°C, fato que limita seu uso para alguns estados brasileiros durante alguns meses do ano, que estipulam um valor mínimo de 5°C (Tabela 3).

Tabela 3 – Ponto de entupimento de filtro a frio segundo a ANP.

Meses do ano	Unidades da Federação		
	SP - MG - MS	GO-DF - MT -ES - RJ	PR - SC - RS
jan/fev/mar	14°C	14°C	14°C
Abr	12°C	14°C	10°C
mai/jun/jul/ago/set	8°C	10°C	5°C
Out	12°C	14°C	10°C
Nov	14°C	14°C	14°C
Dez	14°C	14°C	14°C

SP – São Paulo; MG- Minas Gerais; MS- Mato Grosso do Sul; GO- Goiás; DF- Distrito Federal; MT- Mato Grosso; ES- Espírito Santo; RJ- Rio de Janeiro; PR- Paraná SC- Santa Catarina; RS- Rio Grande do Sul; jan- janeiro; fev- fevereiro; mar- março; abr- abril; mai- maio; jun- junho; jul- julho; ago- agosto; set- setembro; out- outubro; nov- novembro; dez- dezembro.

Fonte: ANP, 2012.

Dantas (2010), também realizou um estudo sobre blendas de diferentes óleos, utilizando diferentes misturas de óleo de mamona e óleo de soja, entretanto não obteve sucesso, sendo que nenhuma das diferentes proporções usadas resultou em um biodiesel que atenda todas as

especificações. Blendas de sebo bovino e óleo de girassol foram feitas e avaliadas no trabalho realizado por Taravus, Temur e Yartasi (2009), que encontrou bons resultados para a blenda de 60% de óleo de girassol e 40% de sebo bovino, sendo as propriedades de viscosidade cinemática com  $4,5\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ , ponto de entupimento de filtro a frio de  $-2^\circ\text{C}$ , ponto de fulgor foi  $150^\circ\text{C}$  e massa específica  $883\text{Kg.m}^3$ , todas apresentaram-se dentro do estipulado pela ANP.

As blendas de diferentes óleos, para sanar as deficiências encontradas em seus biodieseis puros, podem ir além de simples misturas de dois tipos de óleos, podendo ser avaliado a mistura de uma variedade de matérias-primas. Freire et al. (2012) realizaram misturas de quatro tipos de matérias-primas, que são óleo de soja, de algodão, de babaçu e de pinhão-manso, obtendo resultados satisfatórios para estabilidade a oxidação e propriedades de fluxo, da mistura correspondente ao percentual de massa/massa de 14,29 pinhão-manso: 42,86 soja: 14,29 algodão: 28,56 babaçu.

Apesar de resultados satisfatórios para o biodiesel obtido de blendas de diferentes matérias-primas, observa-se a necessidade de estudos mais extensos destas blendas, pois as alterações afetam muitas propriedades do biodiesel. Assim, propriedades que em biodiesel puro não atendia as especificações podem ser melhoradas a partir das blendas, mas também, parâmetros que se apresentavam dentro do regulamentado, podem ser afetados negativamente, levando estas propriedades para fora do padrão de qualidade.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

Este trabalho teve como finalidade estudar as propriedades do biodiesel obtido de diferentes óleos usados de fritura e do biodiesel obtido de óleo da amêndoa de inajá. Além de avaliar a eficiência das misturas destes dois biodieseis em diferentes proporções, com ênfase nas análises das propriedades que são afetadas diretamente pela composição química das matérias-primas.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar biodiesel de diferentes óleos usados de fritura e biodiesel do óleo da amêndoa do inajá por meio da reação de transesterificação alcalina por rota metílica.
- II. Preparar blendas de diferentes proporções do biodiesel de óleo de fritura e óleo da amêndoa de inajá.
- III. Determinar a composição química em ácidos graxos do biodiesel dos óleos usados de fritura e do biodiesel do óleo da amêndoa do inajá através da cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chama (CG-DIC).
- IV. Avaliar as propriedades do biodiesel de diferentes óleos usados de fritura e correlacionar com sua composição em ácidos graxos.
- V. Determinar o teor em ésteres, glicerina, glicerídeos e o índice de oxidação das blendas de diferentes proporções do biodiesel de óleo de fritura com o do óleo da amêndoa de inajá.
- VI. Avaliar as propriedades do biodiesel de óleo da amêndoa do inajá, do óleo de fritura e da blenda que apresentar melhores resultados para o índice de oxidação.
- VII. Analisar as diferenças obtidas dos biodieseis puros e da mistura dos mesmos e correlacionar com sua composição em ácidos graxos.

## 6 CONCLUSÕES

As análises cromatográficas da composição em ácidos graxos de 10 óleos usados de fritura (OUF) apresentaram em sua composição majoritariamente os ésteres, linoleato de metila e oleato de metila. Os perfis em ácidos graxos destas amostras indicam que estes óleos podem ser oriundos de óleos de soja refinados. Uma das amostras de OUF apresentou como ésteres majoritários, o oleato de metila e palmitato de metila. Este óleo apresenta constituição química semelhante ao do óleo de palma. Assim apesar da predominância do uso de óleo de soja refinado, o óleo de palma apresenta-se como um óleo alternativo para o processo de fritura, devido principalmente sua alta estabilidade.

As alterações nos OUF são facilmente perceptíveis, em suas características físicas e composição química. Estas mudanças são atribuídas a reações termo-oxidativas ocorridas nos óleos durante o processo de fritura e são caracteristicamente: a redução de poli-insaturados, o aumento de saturados e formação de produtos de degradação.

Ao relacionar as propriedades do biodiesel de óleo usado de fritura (BOUF) com sua composição em ésteres, verificou-se a importância de considerar a possibilidade dos compostos de degradação térmica dos OUF, exercerem influência de maior ou menor grau nas propriedades do biodiesel. O grau destas influências dependerá da propriedade estudada, do tipo e quantidade do produto de degradação.

Assim diante das variações, principalmente nas proporções dos ésteres, o BOUF poderia apresentar propriedades bem diferentes em relação aos seus respectivos óleos refinados e entre si. Entretanto apesar destas alterações, os óleos usados de fritura coletados em Boa Vista apresentaram bons resultados para as propriedades do biodiesel, que se aproximam as do biodiesel obtido do óleo refinado correspondente. O que torna esta matéria-prima uma fonte viável para a produção de biodiesel.

A escassez de estudos na literatura sobre o biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) nos levou a realização do estudo de suas propriedades. O BOAI apresenta como ésteres majoritários, o laureato de metila e miristato de metila, além de elevadas proporções de ésteres de cadeia curta, como o caprílico e cáprico. Esta composição resulta em uma baixa viscosidade, massa específica e ponto de fulgor. O baixo teor de insaturados no BOAI poderia proporcionar uma alta estabilidade à oxidação, no entanto não foi o observado diante dos resultados. O elevado teor de ésteres de cadeia curta pode ter contribuído para a redução de sua estabilidade. Assim observa-se que apesar do grande interesse despertado pelo óleo da amêndoa de inajá para a produção de biodiesel. Este apresenta desvantagens, enquanto suas

propriedades, que devem ser solucionadas antes do uso deste biodiesel em motores de ciclo diesel.

Como observado ambas as matérias-primas estudadas neste trabalho apresentam parâmetros fora do padrão de qualidade do biodiesel. O estudo da produção de biodiesel a partir das blendas de diferentes fontes pode ser uma alternativa para solucionar este problema. A blenda de biodiesel de óleo usado de fritura e de óleo de inajá apresentou uma maior estabilidade à oxidação em relação aos seus biodieseis puros. Uma melhor massa específica e índice de acidez em relação ao biodiesel de inajá puro. Apresentou uma elevação na viscosidade e ponto de fulgor, em comparação ao biodiesel de inajá puro, porém, não foi o suficiente para levar estas propriedades para dentro do padrão da ANP.

Diante dos resultados obtidos neste estudo, verifica-se a necessidade de um estudo sobre as propriedades do biodiesel de inajá puro e de suas blendas com outra matéria-prima, com o intuito de solucionar os problemas de suas propriedades aqui relatadas. Com estes estudos espera-se que o inajá apresente-se futuramente como mais uma fonte alternativa para a produção de biodiesel no Brasil. E devido sua grande abundância no estado de Roraima, possa então contribuir para a potencialização da produção de biodiesel, com o desenvolvimento econômico e energético do estado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. **Fuel**, v.95, p. 214–220, 2012.

ARAÚJO, M. G. P.; LEITÃO, A. M.; MENDONÇA, M. S. Morfologia do fruto e da semente de inajá (*attalea maripa* (aubl.) mart.) - PALMAE. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 22, n. 2, p.31-38, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA SENSIBILIZAÇÃO, COLETA E RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ÓLEO COMESTÍVEL (ECÓLEO). **Descarte inadequado do óleo contamina o meio ambiente. Recicle-o!**. Disponível em: <<http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>>. Acesso em: 17 julho 2013.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, p. 1815–1835, 2010.

BARBOSA, D. C. et al. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v. 89, p. 3791–3794, 2010.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (EMBRAPA)**. 1º ed., 28p, 2008.

BEREAU, D.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. *Maximiliana maripa* Drude Mesocarp and Kernel Oils: Fatty Acid and Total Tocopherol Compositions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n.2, 2001.

BEREAU, D. et al. FA and Unsaponifiable Composition of Five Amazonian Palm Kernel Oils. . **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, n. 1, 2003.

BERRIOS, M. et al. Obtaining biodiesel from spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 312 – 318, 2010.

\_\_\_\_\_. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v. 88, p. 3625–3631, 2011.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. 2013. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Companhia brasileira de propriedades agrícolas (BRASILAGRO). **Fecombustíveis repudia pressão por maior percentual de biodiesel**. 2011. Disponível em: <[www.brasilagro.com.br](http://www.brasilagro.com.br)>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Companhia brasileira de propriedades agrícolas (BRASILAGRO). **Ministros falam em nova lei e aumento da mistura do biodiesel**. 2013. Disponível em: <[www.brasilagro.com.br](http://www.brasilagro.com.br)>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. (MMA). **Biomassa**. 2013. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 18 junho 2013.

BRASIL. Petrobrás. **Biocombustíveis. 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2007, 46p.

CAVALCANTE, M. S. et al. Avaliação de propriedades em blendas de biodiesel de palma/soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011, São Luís. **51º Congresso Brasileiro de Química: Meio Ambiente e Energia**.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A.G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gordura saturada e de ácidos graxos *trans*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 363-369, 2005.

ÇAYLI, G.; KÜSEFOGLU, S. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. **Fuel processing technology**, v. 89, p. 118–122, 2008.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, 2006

CHRISLOPOULOU, C.N.; PERKINS, E.G. Isolation and Characterization of Dimers Formed in Used Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 9, 1989.

COLLARES, D. G. Embrapa investe em pesquisas com palmeiras nativas. **Embrapa Agroenergia**. 2012. Disponível em: <[www.cnpae.embrapa.br](http://www.cnpae.embrapa.br)>. Acesso em: 15 julho 2013.

CORRÊA, A. B. **Estudo químico dos frutos de *Attalea maripa* (Aubl.) Mart. (Inajá) e obtenção de biodiesel do óleo da amêndoa.** 2011. 91p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

CORRÊA, A. B. et al. Estudo do potencial oleaginoso de *Maximiliana maripa* (Correa) Drode como fonte de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28º, 2005, Poços de Caldas. **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**

COSTA NETO, P. R. et al. 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.

CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. Gas Liquid Chromatography Analysis of the Fatty Acid Composition of Fats and Oils: A Total System for High Accuracy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 64, n. 10, p.1413-1417, 1987.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos da Fennema.** 4. ed. São Paulo: ARTMED, editora S.A., 2010. 900 p.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento.** 2010. 118p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 87, p.1743–1748, 2008.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3889–3893, 2008.

DOBARGANES, M. C. Formation of Epoxy-, Ketoand Hydroxy-Fatty Acids. **The AOCS Lipid Library.** 4p. 2009.

DUARTE, O. R. **Avaliação quantitativa e análise dos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drude (inajá) como subsídio ao estudo do potencial oleífero de populações promissoras para o estado de Roraima.** 2008. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia)- Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia -Universidade federal do Amazonas, Manaus, 2008.

DUARTE, O. R. Pesquisa aposta no Inajá como fonte de biocombustível. **Embrapa**. 2012. Disponível em: <http://www.cpafr.embrapa.br/Embrapa>>. Acesso em: 26 julho 2013. Entrevista concedida a Clarice Monteiro.

\_\_\_\_\_. Pesquisa avalia potencial oleaginoso da Palmeira Inajá. **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)**. 2009. Disponível em: <[http://www.inpa.gov.br/labpalm/arq\\_pdf/Pesquisa\\_avalua\\_potencial\\_oleagenoso\\_da\\_Palmeira\\_Inaja.pdf](http://www.inpa.gov.br/labpalm/arq_pdf/Pesquisa_avalua_potencial_oleagenoso_da_Palmeira_Inaja.pdf)>. Acesso em: 3 abril 2013. Entrevista concedida a Janaina Karla.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; REINARES, A. R. Biodiesel from used frying oil variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5491-5499, 2005.

FABRÍCIO, C. B. C. **Aspectos fisiológicos e bioquímicos da germinação de sementes de inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude)**. 2010. 34 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências biológicas) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, 2010.

FARIA, E. A. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por tg/dtg e dta. **Ecletica Química**, v.27, 2002.

FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19. p. 1-22, 1980.

FREITAS, V. A. A. et al. Avaliação da transesterificação de três amostras de óleos vegetais para obtenção de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32, 2009, Fortaleza. **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**.

FREIRE, L. M. S. et al. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel**, v. 95, p. 126-130, 2012.

FRITSCH, C.W. Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 272-274, 1981.

GAZZONI, D. L. Mercado de Biocombustíveis: Uma análise. **BiodieselBR**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 21 junho 2013.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1995. 351p

KIVEVELE, T. T. et al. Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Moringa oleifera Oil. **Energy Fuels**, v. 25, p. 5416–5421, 2011.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5796–5801, 2009

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 975 p.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no brasil. **Novos Estudos**, v. 78, 2007.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883–890, 2006.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, O. C. **Novos catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais**. 1983. 110p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.5353-5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p. 1-15, 1999.



MATOS, A. K. M. G. **Biometria e morfologia de attalea maripa (aubl.) mart. (inajá) em sistema silvipastoril no nordeste paraense.** 2010. 90p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2010.

MAZIERO, J. V. G. et al. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. **Engenharia na Agricultura**, v.14, n.4, p. 287-292, 2006.

McCORMICK, R. L. et al. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651–657, 2007.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** 2009. 95p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MENDONÇA, M. A. et al. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no distrito federal. **Comunicação em Ciências da Saúde**.v. 19, n.2, p. 115-122, 2008.

MITTELBAACH, M.; GANGL, S. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and used Frying Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 6, p. 573-577, 2001.

MOURA, M. C. O. **Estudo de Cromatografia em Camada Delgada para Aplicação na Pesquisa de Biodiesel.** 2007. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2007.

MOURA, M. C. O. et al. Estudo do óleo de duas palmeiras do gênero *Attalea* no estado de Roraima. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33., 2010, Águas de Lindóia. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**

NELF, W. E. et al. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 2, p. 111-118, 1992.

NOGUEIRA, D. Brasil já é o 3º maior produtor mundial de biodiesel. **Jornal o Globo.** 2012. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/economia/brasil>>. Acesso em: 21 junho 2013.

NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de estudos sócio-econômicos rurais**. n. 159, 2007.

**Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, ed. 5, AOCS: Champaign, 1998.

OLIVEIRA, D. et al. Optimization of Alkaline Transesterification of Soybean Oil and Castor Oil for Biodiesel Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 553, p. 121–124, 2005.

OSAWA, C. C. **Estudo analítico e olfatométrico de óleo de algodão e oleína de palma utilizados em fritura de produtos cárneos**. 2009. 202p. Tese de doutorado (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M. The emission analysis of an IDI diesel engine fueled with methyl ester of waste frying palm oil and its blends. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1870–1878, 2010.

PALMPEDIA. *Attalea maripa*. Disponível em: [www.palmpedia.net/](http://www.palmpedia.net/). Acesso em: 25 julho 2013.

PATIL, P. D.; GUDE, V. G.; DENG, S. Biodiesel Production from Jatropha Curcas, Waste Cooking, and Camelina Sativa Oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10850–10856, 2009.

PATON, J. Oils. **1902 Encyclopedia**. 2005. Disponível em: <http://www.1902encyclopedia.com/>. Acesso em: 4 julho 2013.

Indústria e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA (PETROBIO). **Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação**. Disponível em: [www.petrobio.com.br](http://www.petrobio.com.br). Acesso em: 20 maio 2013.

PRADOS, C. P. et al. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476–481, 2012.

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, p. 3522–3528, 2008.

QIU, F. et al. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, v. 88 p. 2050–2055, 2011.

RAMOS, R. A. V. Biocombustíveis. In: REUNIÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2006. Ilha Solteira. **Reunião de iniciação científica UNESP**.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n.27, p. 60-67, 2007.

ROMERO, A.; CUESTA, C.; MUNIZ, F. J. S. *Trans* fatty acid production in deep fat frying of frozen foods with different oils and frying modalities. **Nutrition Research**, v. 20, n. 4, p. 599-608, 2000.

ROSSETO, M. Rossetto diz que Brasil será, ano que vem, o maior produtor mundial de biodiesel. **BiodieselBR**. 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 21 junho 2013. Entrevista concedida a Sabrina Craide.

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina livre e total em biodiesel b100 por cromatografia a gás. **Revista Analytica**, n.30, p. 90-95, 2007.

SALM, R. Arborescent Palm Seed Morphology and Seedling Distribution. **Brazilian Journal of Biology**, v.65, n.4, p.711-716, 2005.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24 n.1, Jan./Mar. 2004.

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*orbignya phalerata*)**. 2008. 131p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SCHOBER, S.; SEIDL, I.; MITTELBACH, M. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.108, p. 309–314, 2006.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. **Lipid Oxidation: Measurement Methods**. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, ed. 6, v.6, editor: Copyright, p. 357-358, 2005.

SHIMADZU EUROPA. **Application Book Volume 4 Biodiesel Quality Control**. Disponível em: <<http://www.shimadzu.eu>>. Acesso em: 25 março 2012.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SOUSA, S. C. **Estudo da gordura do tambaqui (*colossoma macropomum*) comercializado em boa vista Roraima**. 2011. 45p. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

SOLOMOS, T. W. G. **Química Orgânica 2**. 6 ed. Rio de Janeiro: Copyright, 1996. 554 p.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Bicombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TARAVUS, S.; TEMUR, H.; YARTASI, A. Alkali-Catalyzed Biodiesel Production from Mixtures of Sunflower Oil and Beef Tallow. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4112–4115, 2009.

TEIXEIRA, C. M.; MORALES, M. E. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. **Biodiesel o novo combustível do Brasil**, 2008.

TRZECIAK, M. B. et al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo ABRATES**, v.18, n. 1, 2, 3, p.030-038, 2008.

VALENTE, O. S. et al. Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 90, p.1700–1702, 2011.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**. 2009. 119 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

VERDUZCO, L. F. R.; RODRÍGUEZ, J. E. R.; JACOB, A. R. J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, p. 102–111, 2012.

WINTER, C. M. G. **Avaliação dos teores de ácidos graxos trans em batata palha comercializada na cidade de Curitiba-PR.** 2006. 103 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia de alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

XAVIER, L. A. **Avaliação de óleos usados em fritura coletados na cidade de boa vista, como matéria prima para a produção de biodiesel.** 2011. 38 p. Monografia de conclusão de curso (Graduação em química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

YUAN, H.; YANG, B.; YANG, J. Predicting properties of biodiesel fuels using mixture topological index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 375-382, 2009.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1–16, 2003.

**ANEXOS**

ANEXO A – Relação dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos 37 FAMES da Supelco

**SIGMA – ALDRICH**

**FAME Mix Omegawax 250**

37-Componentes FAME Mix na Omegawax 250

**Condições**

Coluna:

Omegawax 250, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (24136)

Forno: 50 °C (2 min.), 4 °C/min. to 220 °C (15 min.)

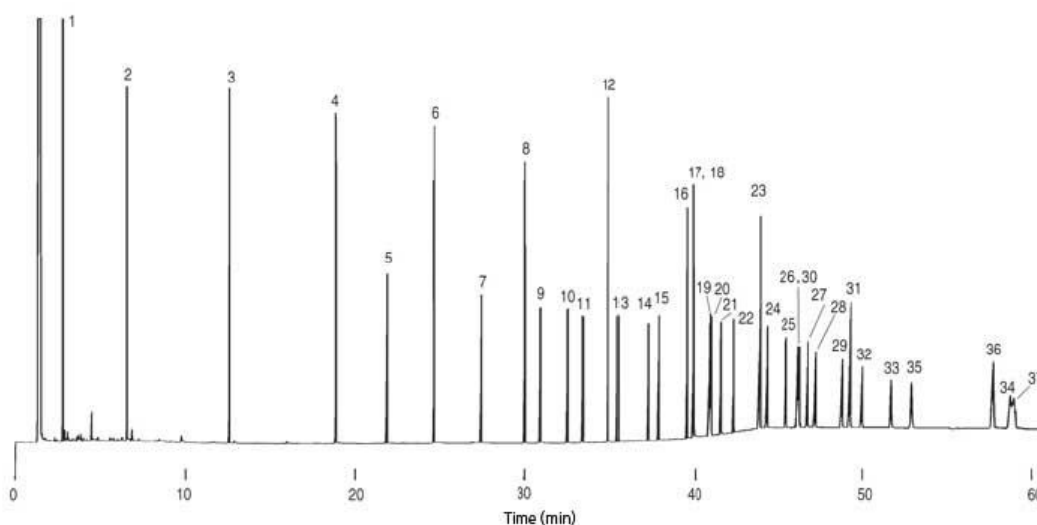
Inj.: 250 °C

Det.: FID, 260 °C

Gás de arraste: hélio, 30 cm/sec @ 205 °C

Injeção: 1 µL, 100:1 split

Amostra: Supelco 37-Componentes FAME Mix (47885-U), analitos com concentrações indicadas em cloreto de metileno.



**Picos**

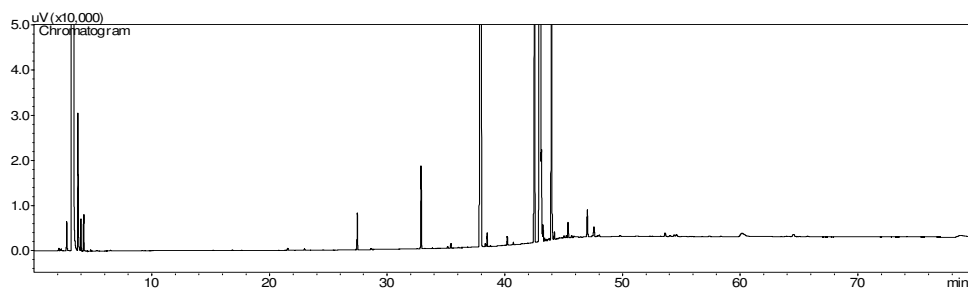
1. Éster metílico do ácido butírico (C4:0) com 4 wt %
2. Éster metílico do ácido capróico (C6:0) com 4 wt %
3. Éster metílico do ácido caprílico (C8:0) com 4 wt %
4. Éster metílico do ácido cáprico (C10:0) com 4 wt %
5. Éster metílico do ácido undecanoico (C11:0) com 2 wt %
6. Éster metílico do ácido láurico (C12:0) com 4 wt %
7. Éster metílico do ácido tridecanóico (C13:0) com 2 wt %
8. Éster metílico do ácido mirístico (C14:0) com 4 wt %

9. Éster metílico do ácido miristoléico (C14:1) com 2 wt %
10. Éster metílico do ácido pentadecanóico (C15:0) com 2 wt %
11. Éster metílico do ácido cis-10-pentadecenóico (C15:1) com 2 wt %
12. Éster metílico do ácido palmítico (C16:0) com 6 wt %
13. Éster metílico do ácido palmitoléico (C16:1) com 2 wt %
14. Éster metílico do ácido heptadecanóico (C17:0) com 2 wt %
15. Éster metílico do ácido cis-10-heptadecenóico (C17:1) com 2 wt %
16. Éster metílico do ácido esteárico (C18:0) com 4 wt %
17. Éster metílico do ácido oléico (C18:1n9c) com 4 wt %
18. Éster metílico do ácido elaídico (C18:1n9t) com 2 wt %
19. Éster metílico do ácido linoléico (C18:2n6c) com 2 wt %
20. Éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2n6t) com 2 wt %
21. Éster metílico do ácido  $\gamma$ -linolênico (C18:3n6) com 2 wt %
22. Éster metílico do ácido  $\alpha$ -linolênico (C18:3n3) com 2 wt %
23. Éster metílico do ácido araquídico (C20:0) com 4 wt %
24. Éster metílico do ácido cis-11-eicosenóico (C20:1n9) com 2 wt %
25. Éster metílico do ácido cis-11,14-eicosadienóico (C20:2) com 2 wt %
26. Éster metílico do ácido cis-8,11,14-ecosatrienóico (C20:3n6) com 2 wt %
27. Éster metílico do ácido cis-11,14,17-eicosatrienóico (C20:3n3) com 2 wt %
28. Éster metílico do ácido araquidônico (C20:4n6) com 2 wt %
29. Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico (C20:5n3) com 2 wt %
30. Éster metílico do ácido heneicosanóico (C21:0) com 2 wt %
31. Éster metílico do ácido behênico (C22:0) com 4 wt %
32. Éster metílico do ácido erúico (C22:1n9) com 2 wt %
33. Éster metílico do ácido cis-13,16-docosadienóico (C22:2) com 2 wt %
34. Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19-docosaheptaenóico (C22:6n3) com 2 wt %
35. Éster metílico do ácido tricosanóico (C23:0) com 2 wt %
36. Éster metílico do ácido lignocérico (C24:0) com 4 wt %
37. Éster metílico do ácido nervônico (C24:1n9) com 2 wt %

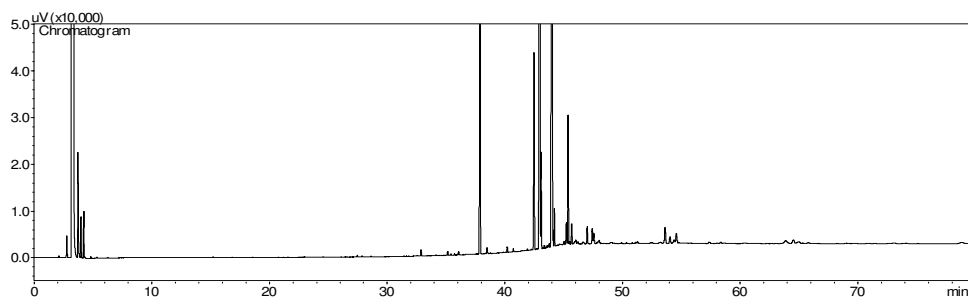


## ANEXO B - Cromatogramas obtidos por CG-DIC das 11 amostras de biodiesel do óleo usado de fritura

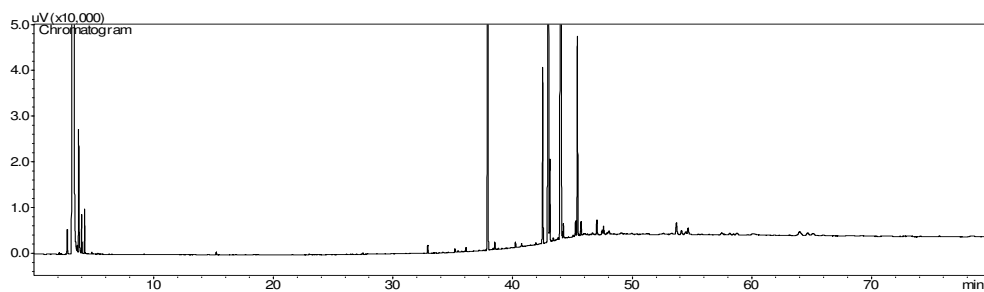
Cromatograma 1 - Ésteres metílicos do óleo obtido de frituras de batatas (A).



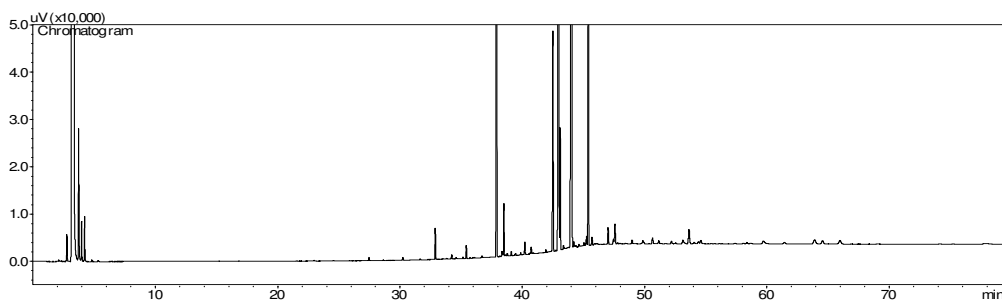
Cromatograma 2 - Ésteres metílicos do óleo obtido em pastelaria (B).



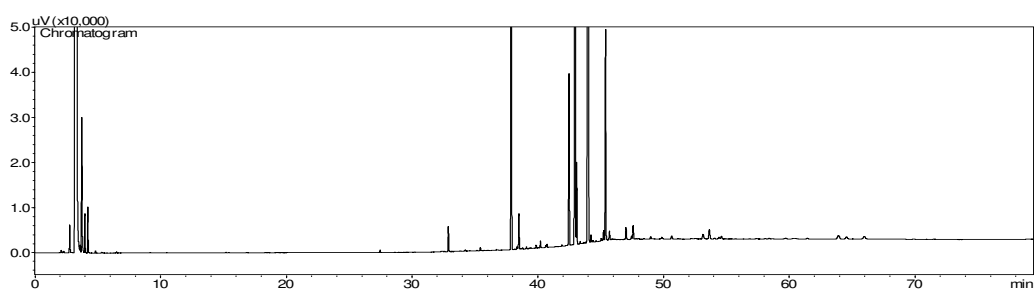
Cromatograma 3 - Ésteres metílicos do óleo obtido de fritura de salgados (C).



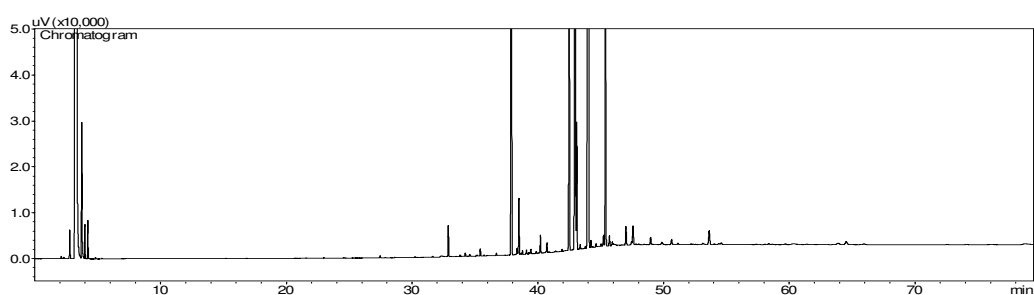
Cromatograma 4 - Ésteres metílicos do óleo obtido de restaurante Self-Service (D).



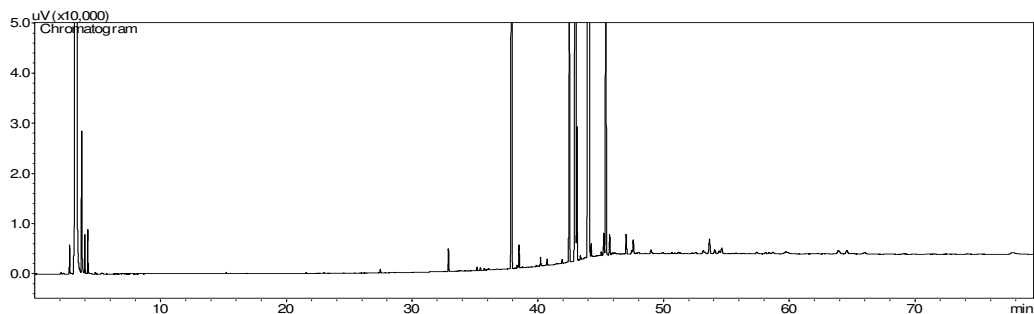
Cromatograma 5 - Ésteres metílicos do óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe (E).



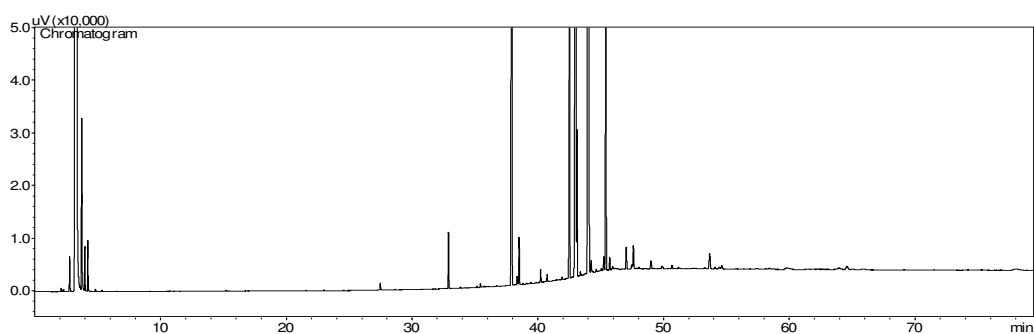
Cromatograma 6 - Ésteres metílicos do óleo obtido de fritura de porco (F).



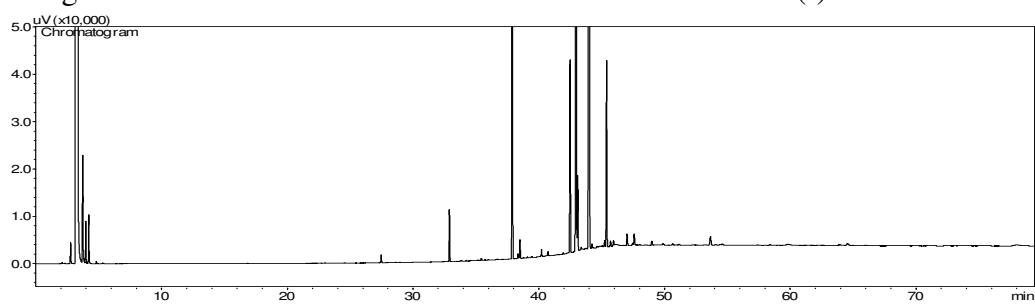
Cromatograma 7 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (G).



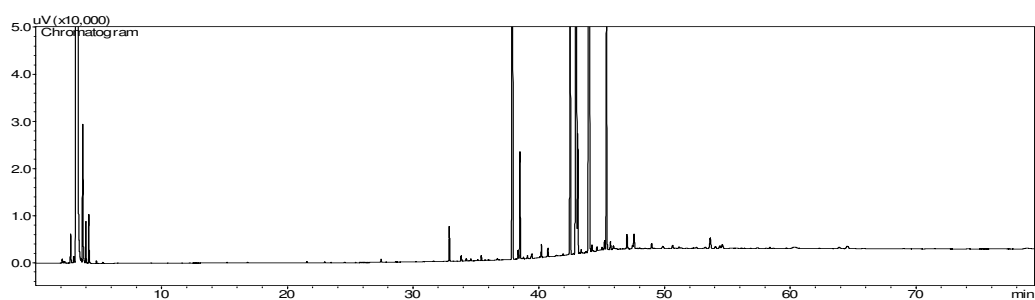
Cromatograma 8 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (H).



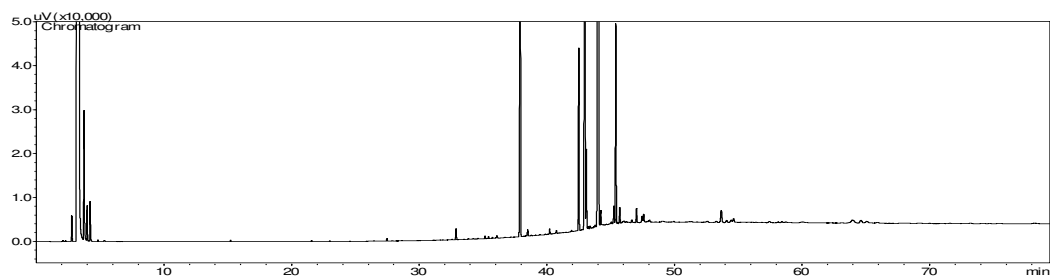
Cromatograma 9 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (I).



Cromatograma 10 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (J).

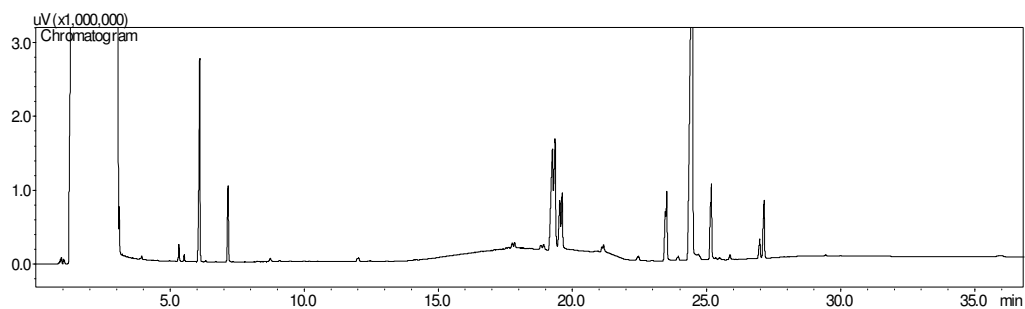


Cromatograma 11- Ésteres metílicos do óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados (K).

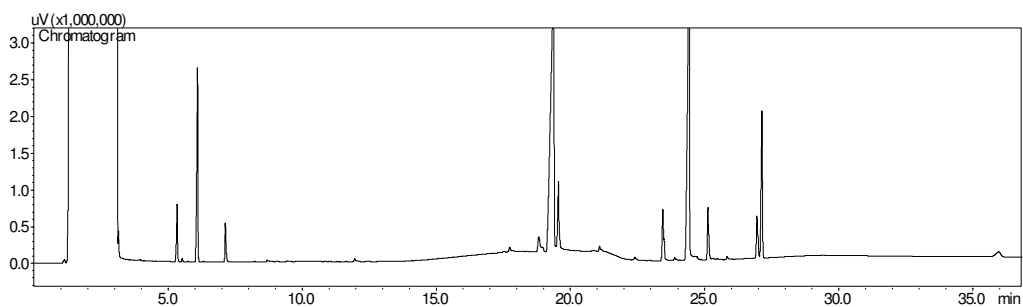


## ANEXO C – Cromatogramas obtidos da quantificação de glicerina e glicerídeos (EN14105)

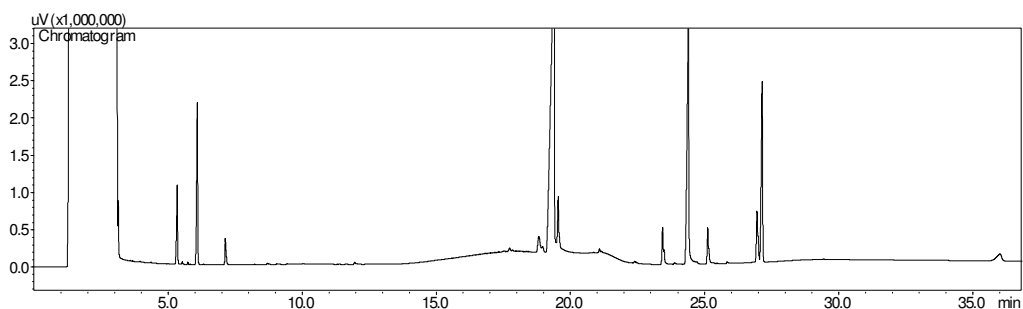
Cromatograma 1 – Solução padrão número 1, de menor concentração dos componentes.



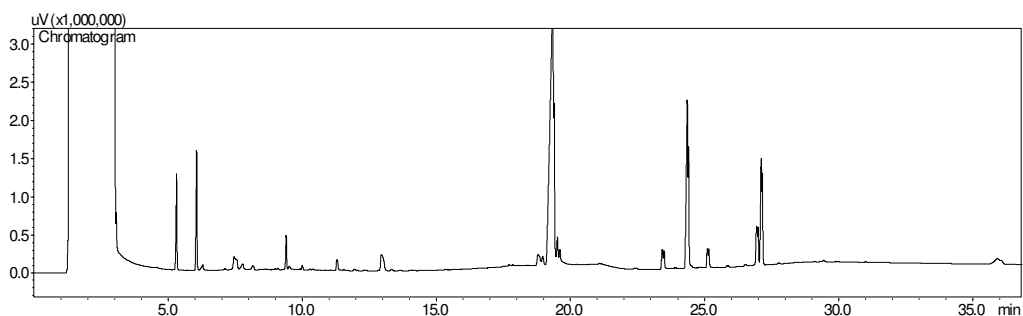
Cromatograma 2 – Solução padrão número 2, de concentração intermediária dos componentes.



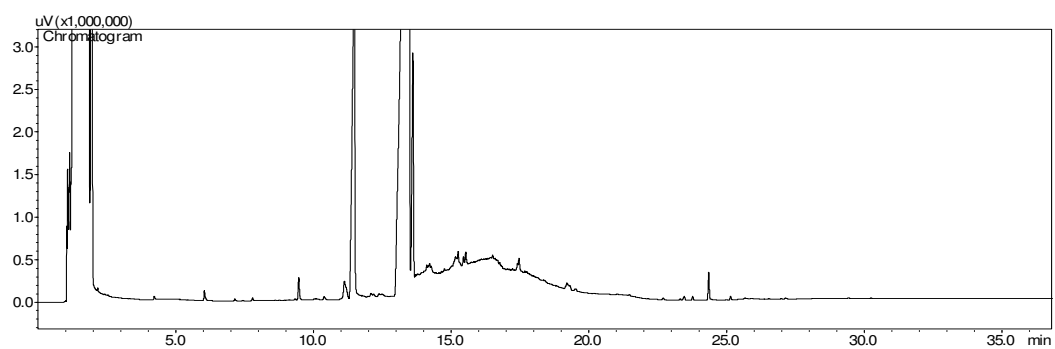
Cromatograma 3 – Solução padrão número 3, de concentração intermediária dos componentes.



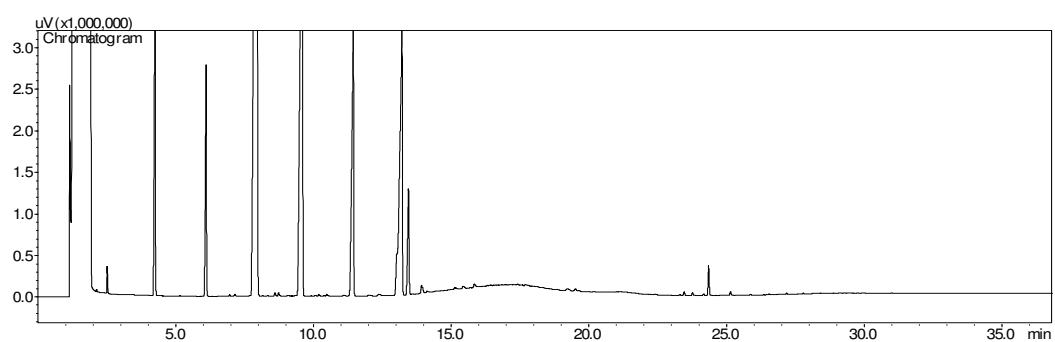
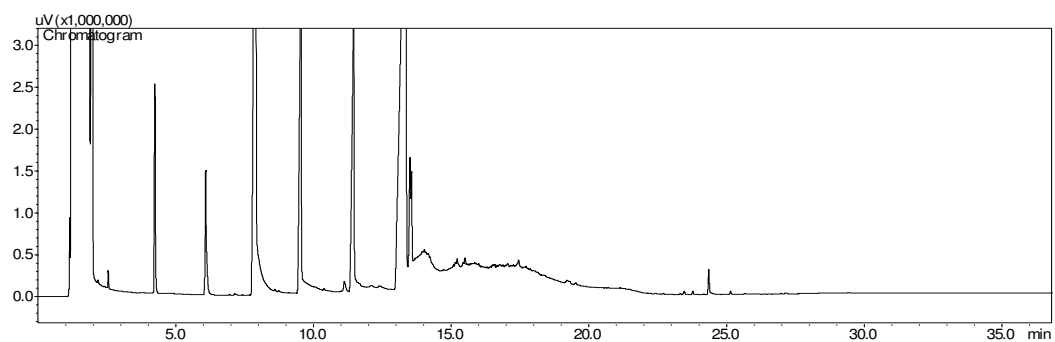
Cromatograma 4 – Solução padrão número 4, de maior concentração dos componentes.



Cromatograma 5 – Biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF).



Cromatograma 6 – Biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI).

Cromatograma 7 – Blenda do biodiesel de fritura e de inajá 50% (BFI<sub>50</sub>).

## APÊNDICES

APÊNDICE A- Composição total em ésteres de ácidos graxos das 11 amostras de óleos usados de fritura.

Ésteres metílicos de ácido graxos	Amostras (Percentual em área)										
Ácidos graxos saturados	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Caprílico (C8:0)	-	-	0,05	-	-	-	0,02	-	-	-	0,03
Cáprico (C10:0)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Láurico (C12:0)	0,36	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,07	0,16	0,05	0,05
Tridecanóico (C13:0)	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico (C14:0)	0,83	0,11	0,14	0,42	0,50	0,41	0,23	0,60	1,08	0,47	0,21
Pentadecanóico (C15:0)	0,05	-	0,03	0,18	0,06	0,10	0,02	0,03	0,04	0,07	0,04
Palmítico (C16:0)	39,10	13,22	12,45	12,02	13,53	13,34	11,56	14,73	12,76	14,90	12,14
Heptadecanoico (C17:0)	0,09	0,10	0,10	0,18	0,14	0,24	0,09	0,14	0,15	0,18	0,11
Esteárico (C18:0)	4,60	3,70	3,41	3,37	3,62	5,31	3,13	4,54	4,39	4,84	3,70
Araquídico (C20:0)	0,34	0,38	0,33	0,29	0,30	0,31	0,24	0,30	0,31	0,25	0,34
Heneicosanóico (C21:0)	-	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Behênico (C22:0)	0,07	0,54	0,42	0,39	0,38	0,37	0,29	0,34	0,37	0,30	0,45
Tricosanóico (C23:0)	-	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Lignocérico (C24:0)	0,07	0,21	0,18	0,13	0,13	0,12	0,09	0,12	0,13	0,11	0,16
<b>Total</b>	<b>45,53</b>	<b>18,37</b>	<b>17,21</b>	<b>17,10</b>	<b>18,75</b>	<b>20,26</b>	<b>15,73</b>	<b>20,90</b>	<b>19,42</b>	<b>21,20</b>	<b>17,30</b>
<b>Ácidos graxos monos-insaturados</b>											
Miristoléico (C14:1)	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	0,07	-
10-Pentadecenóico (C15:1c)	-	0,06	0,08	-	-	-	0,02	-	-	-	0,05
Palmitoléico (C16:1)	0,14	0,12	0,14	0,75	0,72	0,77	0,23	0,52	0,41	1,47	0,13
10-Heptadecenoico (C17:1c)	0,03	0,07	0,07	0,10	0,07	0,14	0,07	0,09	0,10	0,14	0,07
Oléico e Elaídico (C18:1 n9 c e t)	44,64	26,67	22,15	22,72	23,53	25,02	21,54	26,81	27,02	29,11	23,41
11-Eicosenóico (C20:1 n9c)	0,15	0,26	0,21	0,38	0,37	0,37	0,20	0,37	0,33	0,28	0,20
Erúcido (C22:1 n9)	0,05	0,36	0,24	0,10	0,11	0,05	0,12	0,08	0,06	0,12	0,16
<b>Total</b>	<b>45,01</b>	<b>27,54</b>	<b>22,89</b>	<b>24,05</b>	<b>24,80</b>	<b>26,37</b>	<b>22,18</b>	<b>27,87</b>	<b>27,92</b>	<b>31,19</b>	<b>24,02</b>
<b>Ácidos graxos poli-insaturados</b>											
Linoléico (C18:2 n6 c)	8,26	45,62	50,56	49,04	47,55	45,16	52,44	43,85	44,84	40,46	49,87
Linolelaídico (C18:2 n6 t)	0,09	0,69	0,32	0,11	0,18	0,12	0,16	0,17	0,12	0,12	0,37
γ-Linolênico (C18:3 n6)	-	-	-	0,06	0,04	0,05	0,02	0,04	0,07	0,07	-

**Continua**

APÊNDICE A- Composição total em ésteres de ácidos graxos das 11 amostras de óleos usados de fritura

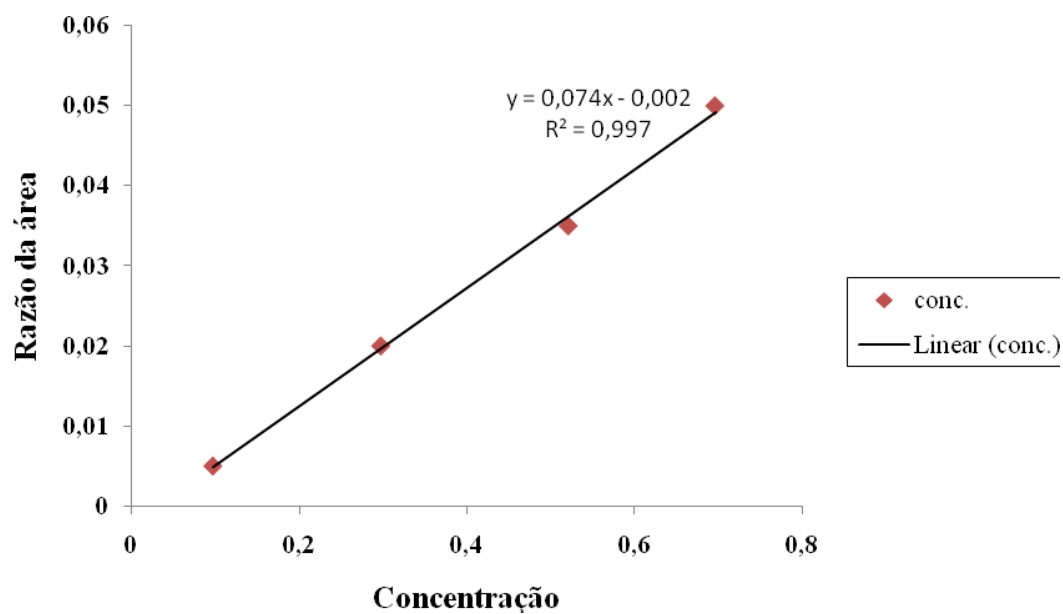
$\alpha$ -Linolênico (C18:3 n3)	0,17	2,55	4,15	5,30	4,72	4,55	6,30	4,07	4,38	3,79	4,34
11,14-Eicosadienóico (C20:2c)	-	0,03	0,03	0,08	0,06	0,14	0,07	0,14	0,13	0,10	0,03
8,11,14-Eicosatrienóico(C20:3 n6c)	0,02	-	-	0,09	0,08	0,07		0,06	0,07	0,06	-
11,14,17-Eicosatrienóico (C20:3 n3c)	-	0,03	-	0,14	0,11	0,11	0,02	0,06	0,07	0,07	-
Araquidônico (C20:4 n6)	-	0,04	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	-	0,03	0,03
5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico (C20:5 n3c)	-	0,04	0,07	0,14	0,22	0,04	0,06	0,03	-	0,03	-
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenóico (C22:6 n3c)	-	-	0,05	0,15	0,15	-	0,04	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>8,54</b>	<b>49,00</b>	<b>55,22</b>	<b>55,17</b>	<b>53,14</b>	<b>50,27</b>	<b>59,14</b>	<b>48,45</b>	<b>49,68</b>	<b>44,73</b>	<b>54,64</b>
Não determinados	0,92	5,09	4,68	3,57	3,31	3,10	2,95	2,78	2,98	2,88	4,04

A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de diversos salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

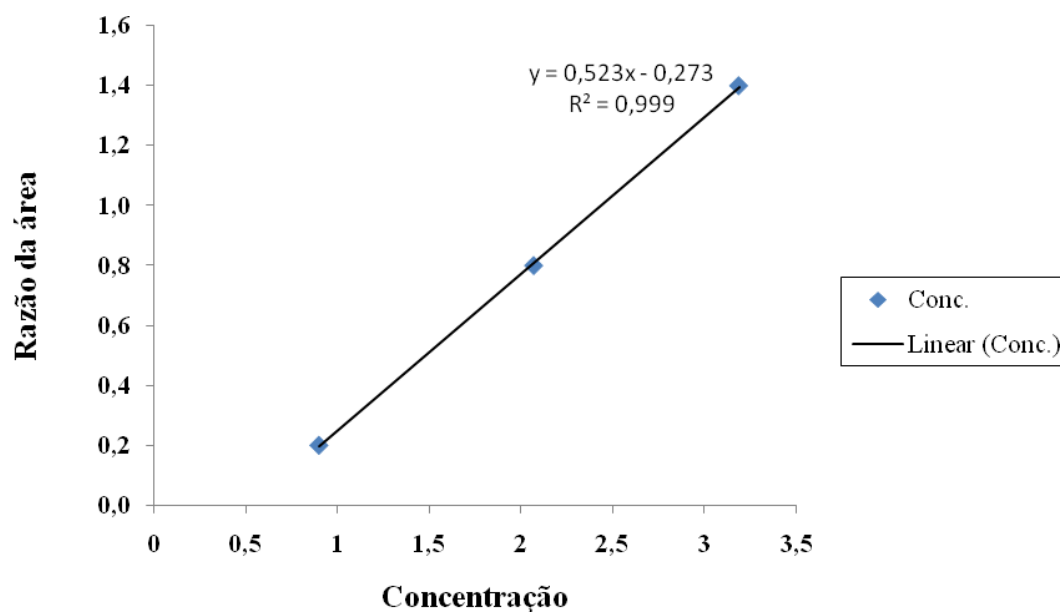


APÊNDICE B - Curvas de calibração das quatro soluções padrões usadas no método EN14105 para quantificação de glicerina e glicerídeos

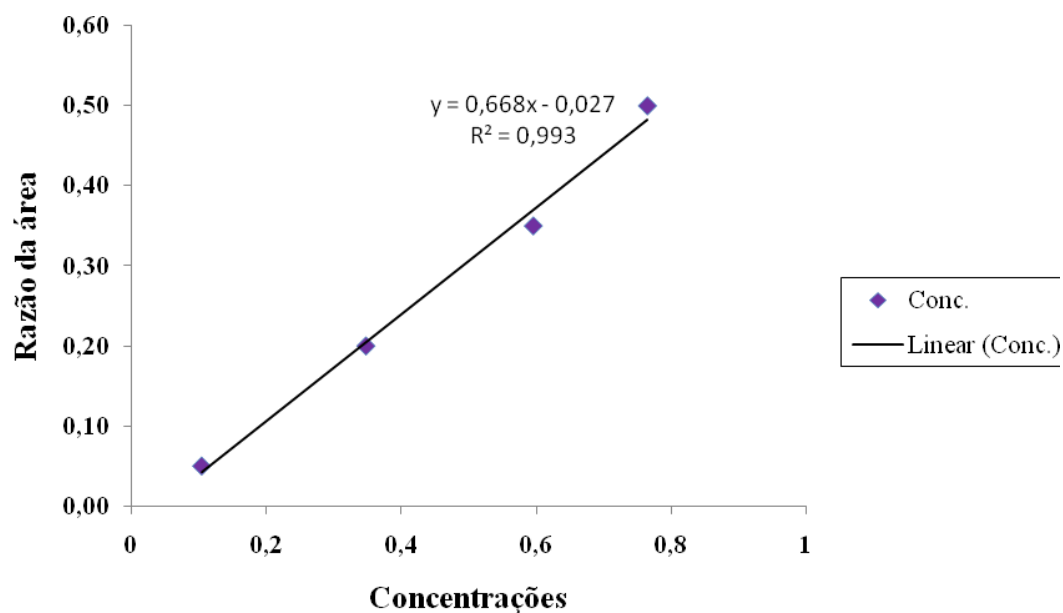
Curva de calibração 1 – Concentrações da glicerina.



Curva de calibração 2 – Concentrações da mono-oleína.



Curva de calibração 3 – Concentrações da dioleína



Curva de calibração 4 – Concentrações da trioleína

