

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**EDUARDO ZANELA**

**REGINA DONADUZZI**

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR DA BORRA DE  
CAFÉ**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2015**

EDUARDO ZANELLA

REGINA DONADUZZI

## **OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel.

Professor Orientador: Me. Pedro Paulo Pereira

Co-orientador: Dr. Mário Antônio Alves da Cunha

PATOBranco

2015

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora **Nº 9.2.2015-B** de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.

Pedro Paulo Pereira (orientador)

Sirlei Dias Teixeira (membro)

Cíntia Kruger (membro)

Obs.: O original encontra-se assinado no Departamento de Química

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos nossos pais José e Faustina Zanella, Adelar e Clarice Donaduzzi, que sempre nos ajudaram e apoiaram durante a realização deste trabalho, bem como em todo o curso.

Aos nossos irmãos: Gabriela Izidro, Lucas, Gabriel e Leticia Donaduzzi.

Ao nosso orientador Me. Pedro Paulo Pereira por acreditar no potencial do nosso projeto, pela paciência, pelos ensinamentos e pelo incansável apoio quando solicitado. Muito obrigado PP.

Ao nosso co-orientador Dr. Mário Antônio Alves da Cunha por também acreditar no potencial do nosso projeto, paciência, auxílio e pronto atendimento quando necessário, frisamos aqui nossa admiração e agradecimentos.

À professora Dr<sup>a</sup>. Sirlei Dias Teixeira pela disposição, tempo e auxílio nos dado em alguns momentos da realização deste trabalho ♥.

Ao Laboratório de Qualidade Agroindustrial (LAQUA) da UTFPR – Pato Branco, especialmente à Roberta Roncatti pelo espaço cedido e auxílio na realização das análises.

À Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, especialmente ao Diego Henrique da Silva, pelo espaço cedido e auxílio na realização das análises cromatográficas.

À UTFPR, por meio do Governo Federal, por nos proporcionar um ensino gratuito e de qualidade assim como pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Por fim e não menos importante, aos nossos amigos pelo apoio e paciência.

*“Nada no mundo se compara à persistência. Nem o talento; não há nada mais comum do que homens mal sucedidos e com talento. Nem a genialidade; a existência de gênios não recompensados é quase um provérbio. Nem a educação; o mundo está cheio de negligenciados educados. A persistência e determinação são, por si sós, onipotentes. O slogan "não desista" já salvou e sempre salvará os problemas da raça humana.”*

*Calvin Coolidge*

## RESUMO

ZANELLA, Eduardo.; DONADUZZI, Regina. Obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de café. 39p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

A utilização de biomassa como matriz energética tem se intensificado cada vez mais em todo o mundo. O Brasil, por se tratar de um país produtor de diversos produtos agroindustriais, é favorecido na geração de matéria prima para obtenção de biocombustíveis. Um desses produtos é o café, cujo maior produtor é o Brasil, bem como o segundo maior consumidor em termos mundiais. O preparo do café como bebida gera um resíduo conhecido como borra de café, que possui elevados teores de material lipídico, matéria prima para a produção de biodiesel. O presente estudo objetivou a obtenção de ésteres metílicos (biodiesel) a partir da borra de café. Para isso desenvolveu-se a extração da fração lipídica da biomassa utilizando-se o método Soxhlet (adaptado) e a extração a frio, utilizando ultrassom e etanol como solvente. As extrações apresentaram rendimentos de 12,04 %  $\pm$  0,04 e de 11,32 %  $\pm$  0,02 utilizando Soxhlet e ultrassom, respectivamente. Após a extração do óleo de café, fizeram-se determinações analíticas e a caracterização química dos ácidos graxos. A identificação dos ácidos graxos presentes no óleo extraído foi realizada utilizando cromatografia gasosa e o método de normalização da área dos picos do cromatograma, obtendo-se, assim, o perfil dos ácidos graxos presentes na fração lipídica da borra de café. Para a obtenção dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi realizado estudo experimental multivariado baseado em planejamento fatorial de experimentos ( $2^2$ ), variando tempo de reação e concentração do catalisador. Os rendimentos mássicos obtidos para o biodiesel foram em torno de 75% (m/m) e todas as variáveis estudadas apresentaram diferença significativa. Por fim, foram avaliados os parâmetros de qualidade do biodiesel, de acordo com a legislação vigente: teor de umidade, densidade e índice de acidez. Sendo o teor de umidade o único parâmetro em desconformidade com a legislação. Dessa forma, a borra de café comprovou ser uma matéria prima de alto potencial e baixo custo para a obtenção de um biocombustível.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Biocombustível; Energia Renovável; Biomassa.

## ABSTRACT

ZANELLA, Eduardo.; DONADUZZI, Regina. OBTAINING METHYL ESTERS FROM THE COFFEE GROUNDS. 39p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015

The use of biomass as energy matrix have intensified increasingly around the world. Brazil, because it is a producer country of several agrobusiness products, is favored in the generation of feedstock to achievement of biofuel. One of this products is the coffee, which Brasil is the major producer and the second main consumer. The preparing of coffee as drink generates a residue known as coffee grounds, that holds elevated content of lipid material, feedstock to producing of biodiesel. The present searching aimed the obtainment of methyl ester (biodiesel) from coffee grounds. For this it was developed the extraction, of lipid material of the biomass, using the Soxhlet method (adapted) and the extraction to cold using ultrasound and etanol as solvent. The extractions presented results of  $12,04\% \pm 0,04$  and of  $11,32\% \pm 0,02$  using Soxhlet and ultrasound, respectively. After extraction of coffee oil, it was made analytical determinations and the chemical description of fatty acids. The identification of fatty acids presente in the oil extracted was realized through of use of gas chromatography and the method of normalization of the área of the peaks of the chromatogram, getting up, thus, the profile of the fatty acids present in the lipid fraction of coffee grounds. For achievement of the methyl esters of fatty acids it was realized a multivariate experimental study based on factorial planning of experiments ( $2^2$ ), ranging the reaction time and catalyst concentration. The mass results obtained to biodiesel were about 75% (m/m) and all the variables studied present significant difference. Lastly, it were evaluated the parameter of biodiesel quality, according current legislation: humidity content, density and acidity index. The humidity content was the only parameter in disaccord to legislation. In this way, the coffee ground proved to be a feedstock of high potencial and low costs to achievement of a biofuel.

**Key-words:** Biodiesel; Biofuel; renewable energy, biomass.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1– Transesterificação metílica.....	18
Figura 2 – Proposição de mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo utilizando NaOH como catalisador.....	18
Figura 3 – Reação genérica de saponificação .....	25
Figura 4 – Cálculo da MMM do material lipídico.....	25
Figura 5 – Determinação da quantidade de metanol para a reação de transesterificação .....	26
Figura 6 – Cromatograma dos ácidos graxos presentes no material lipídico da borra de café:.....	31
Figura 7 - Efeitos estimados da concentração do catalisador (A) e tempo de reação (B). A, B efeitos principais; AB: interação de dois fatores. A linha vertical define 95% do intervalo do intervalo de confiança (p= 0,05).....	33



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Indicadores de Produção e consumo de café no Brasil.....	14
Tabela 2 – Minerais presentes no café (mineral por litro).....	15
Tabela 3 - Composição Química do Café Verde .....	16
Tabela 4 - Substâncias Presentes no Grão de Café (conforme torra) e na Bebida...	17
Tabela 5 – Condições de análises por CG dos ácidos graxos da borra de café. ....	25
Tabela 6 – Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para a transesterificação.....	26
Tabela 7– Rendimento mássico da extração do material lipídico da borra de café...	28
Tabela 8– Caracterização físico-química do material lipídico da borra de café.....	29
Tabela 9 – Teor dos ácidos graxos presentes no material lipídico da borra de café.	31
Tabela 10 – Resultados do planejamento experimental para o rendimento da transesterificação .....	32
Tabela 11 – Parâmetros de qualidade do biodiesel da borra de café analisados. ....	34

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>6</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 Objetivo geral .....	13
4.2 Objetivos específicos.....	13
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>14</b>
3.1 Café.....	14
3.2 Caracterização química do café .....	15
3.3 Biodiesel.....	17
3.4 Catalisadores .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
4.1 OBTENÇÃO DA BORRA.....	21
4.1.1 Extração via método Soxhlet.....	21
4.1.2 Extração utilizando ultrassom.....	21
4.2 Determinações Analíticas.....	22
4.2.1 Índice de acidez (IS).....	22
4.2.2 Índice de Saponificação (IS).....	22
4.2.3 Densidade .....	23
4.2.4 Teor de umidade .....	23
4.2.5 Composição química dos ácidos graxos .....	24
4.3 Determinações pré transesterificação .....	25
4.3.1 Determinação da massa molar média .....	25
4.3.2 Determinação da razão molar óleo:álcool .....	26
4.4 Transesterificação .....	26
4.5 Parâmetros de qualidade do biodiesel .....	27
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 Extração do material Lipídico .....	28
5.2 Caracterização físico-química do material lipídico .....	29
5.3 Composição química dos ácidos graxos DA FRAÇÃO LIPÍDICA .....	30
5.4 RENDIMENTO MÁSSICO .....	32
5.5 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL.....	34
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>36</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>37</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas grande destaque tem sido dado à produção de combustíveis provenientes de fontes alternativas renováveis como biomassas e resíduos agroindustriais, na perspectiva de contribuir para a redução da liberação de gases do efeito estufa (GEE) e outros poluentes. As variações esperadas no clima, algumas já evidentes, como mudança na intensidade e localização das precipitações, aumento do nível dos oceanos, têm estimulado pesquisas com a utilização de biomassas para produção de biocombustíveis (PALÁCIO, 2012).

O uso de biomassas como matriz energética tem sido intensificado em diferentes países, incluindo o Brasil, este por ser um dos maiores produtores mundiais de produtos agroindustriais e, em consequência, gerar diferentes resíduos e subprodutos em grandes quantidades, os quais podem ser aproveitados como matérias primas para obtenção de biocombustíveis. Nesse sentido, o Brasil é favorecido na geração de diferentes biomassas, uma vez que possui vasta superfície de áreas cultiváveis (ANGARITA et al., 2012).

O Brasil, assim como diversos outros países, é bastante dependente do petróleo. A fim de incentivar a produção de energias oriundas de biomassa, o governo brasileiro lançou no ano de 2004 o PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. O objetivo inicial, foi introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (BRASIL, 2015). A partir daí, foi dado início à uma real política econômica e social para a produção e uso do biodiesel. Através da Lei 11097/2005 foi regulamentada a adição de biodiesel ao diesel de petróleo (petrodiesel) comercializado no Brasil.

Angarita et al. (2012), descreve que atualmente os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são produzidos de diferentes biomassas. A determinação do óleo e/ou gorduras, como matéria prima apropriada, é selecionada considerando parâmetros climáticos e econômicos. Os mesmos autores exemplificam que nos EUA se emprega principalmente o óleo de soja, na Europa o óleo de colza (canola) e nos países

tropicais se prioriza o óleo de palma. Angarita et al (2012) ainda salientam que como o Brasil é um país com vasta área cultivável, o desafio é o aproveitamento das potencialidades regionais, não descartando as biomassas tradicionais.

No cenário econômico mundial, o Brasil é o maior produtor de café e o segundo maior consumidor. Durante o preparo do café como bebida, é gerado um resíduo conhecido como borra de café (ABIC, 2015).

Essa borra possui quantidades apreciáveis de material lipídico, sendo descrito na literatura em diversos trabalhos com grande potencial para a produção de biodiesel (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008; MATOS et al, 2009; SANTOS, 2010; MARÍN, 2012; ZANELLA et al., 2015).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por foco e objetivo a extração do material lipídico da borra de café com posterior produção de biodiesel.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de ésteres metílicos (biodiesel) a partir do resíduo (borra) gerado na produção da bebida de café.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a fração lipídica da borra do café;
- Analisar os parâmetros físico-químicos da fração lipídica obtida: densidade, índice de acidez, índice de saponificação e teor de umidade do óleo obtido.
- Produzir biodiesel pela transesterificação metílica empregando catalisador alcalino NaOH.
- Avaliar o biodiesel obtido de acordo com os parâmetros: teor de umidade, massa específica à 20°C e índice de acidez.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CAFÉ

A planta do café é originária da Etiópia, região central da África. Os arábicos foram os grandes disseminadores da cultura do cultivo e consumo do café no mundo. No Brasil o café chegou em meados de 1727, oriundo da Guiana Francesa (ABIC, 2014).

Como a planta adaptou-se bem as condições climáticas do Brasil, logo se disseminou por quase todo o território e, em pouco tempo, passou de um produto de cultivo secundário na agricultura para a base da economia brasileira.

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores produtores. É também o segundo mercado consumidor, atrás somente dos Estados Unidos (ABIC, 2014).

Os indicadores econômicos no que diz respeito ao café, no Brasil, são levantados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Indicadores de Produção e consumo de café no Brasil

INDICADORES	2011	2012	2013	2014 (1)
1. Produção - milhões/sc (1)	43,5	50,8	49,2	45,1
2. Exportação - Verde, solúvel, extratos e torrado (2)				
2.1. Quantidade - milhões/sc	33,6	28,7	32,0	30,3
2.2. Valor - bilhões/US\$	8,7	6,5	5,3	5,4
3. Consumo interno de café T&M e Solúvel - milhões/sc	19,7	20,3	20,1	21,0 (3)
3.1. Consumo per capita - kg/habitante ano	6,1	6,2	6,4	6,4

Notas:

(1) 2014 – Com base no 3º Levantamento de Safra da CONAB – Setembro/14

(2) 2014 – De janeiro a outubro

(3) 2014 – De janeiro a outubro

T&M – Torrado e Moído.

Fonte: Adaptado de BRASIL (2015)

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

O grão de café, quando ainda verde, apresenta uma grande quantidade de minerais, aminoácidos, lipídios e açúcares. Na sua composição possui também a niacina (vitamina B3), e, em maior quantidade que os demais componentes, ácidos clorogênicos (ABIC, 2014).

A composição química média do café verde está descrita nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Minerais presentes no café (mineral por litro)

Composto	Café
K	100-500 mg
Ca	100-300 mg
Mg	120-250 mg
Na	20 a 70 mg
Cl	0,01 mg
Fe	2 a 5 mg
Zn	5 a 30 mg
Sr	5 a 20 mg
Outros	1 a 2 mg

Fonte: Adaptado de ABIC (2014)

Tabela 3 - Composição Química do Café Verde

Componente	% em base seca	
	Café Arábica	Café Robusta
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas (41%=K)	4,2	4,4
Ácidos:		
Ácido clorogênico total	6,5	10
Alifáticos	1,0	1,0
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Fonte: Adaptado de ABIC (2014)

Durante a torrefação do grão de café, somente a cafeína permanece estável, enquanto as outras substâncias podem ser preservadas, transformadas ou destruídas.

A permanência dos componentes do café durante a torrefação e após o preparo da bebida é observada na Tabela 4.



Tabela 4 - Substâncias Presentes no Grão de Café (conforme torra) e na Bebida

Substância	Presente no grão na seguinte condição	Presente na bebida
Cafeína	Termoestável	X
Niacina	Depende de torra ideal	X
Ácidos Clorogênicos	Torra ideal	X
Aminoácidos	Torra ideal	X
Sais Minerais	Torra ideal	
Açúcares	Torra ideal	
Lipídios	Torra ideal	
Diversos (pigmentos, cinzas, ...)	Depende de torra	X

Fonte: ABIC (2014)

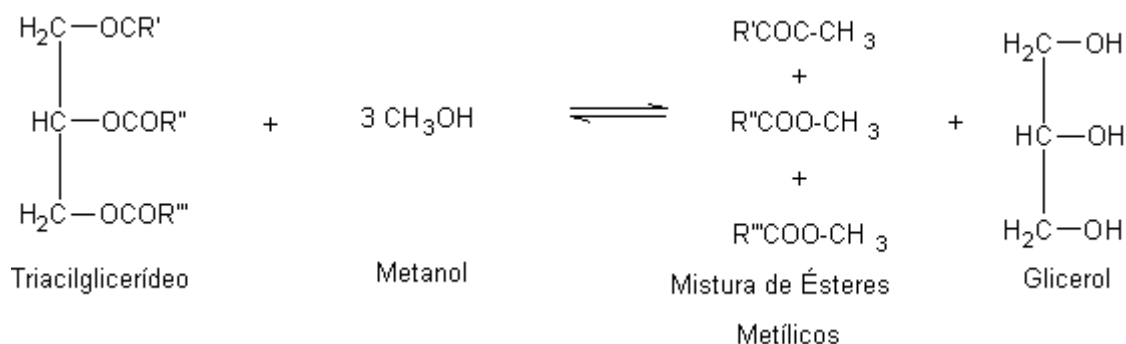
Como observado na Tabela 3, o café é composto em grande parte por polissacarídeos e lipídeos, este podendo passar por uma reação de transesterificação gerando como produto o biodiesel.

Entre os lipídios contidos no café estão presentes: os triglicerídeos, ácidos graxos, éteres, di e triterpenos, e fosfolipídios. Devido à baixa solubilidade em água, os lipídios, após a preparação da bebida, ficam retidos na borra.

### 3.3 BIODIESEL

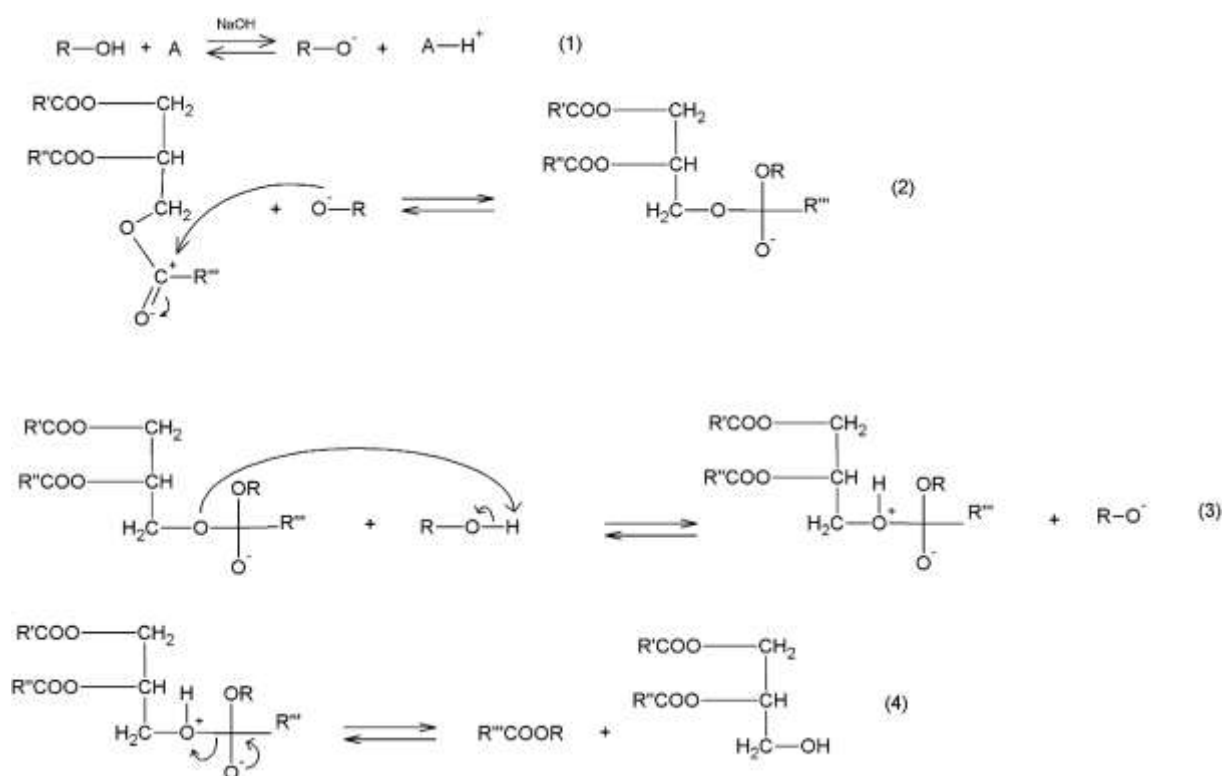
O conhecimento e a produção do biodiesel data de meados do século passado. O biodiesel é um combustível alternativo oriundo de fontes renováveis (biomassa), o qual utiliza óleos vegetais e/ou gorduras animais como matéria prima principal. (KNOTHE et al., 2006; ANGARITA et al., 2012). Pereira (2012), complementa a definição do biodiesel dos autores supracitados, como sendo produto majoritário da reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool anidro de cadeia curta (metanol e etanol principalmente).

Para obtenção do biodiesel, óleos e ou gorduras são submetidas a processos químicos como hidrólise, esterificação e transesterificação. A transesterificação é a mais utilizada e consiste em um processo químico reacional entre um álcool de cadeia curta (no Brasil geralmente etanol) e os óleos ou gorduras na presença de um catalisador. A reação de transesterificação metílica pode ser observada na Figura 1.



**Figura 1– Transesterificação metílica**  
**Fonte: Própria (2015)**

Na Figura 2, está expresso o mecanismo genérico da reação de transesterificação proposto por Meher et al. (2006).



**Figura 2 – Proposição de mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo utilizando NaOH como catalisador.**  
**Fonte: Adaptado de Meher et al. (2006)**

Observa-se que no meio reacional ocorre a ionização do catalisador (NaOH), com conseqüente liberação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ . A hidroxila atua desprotonando o álcool e formando o íon alcóxido (Etapa 1). O íon alcóxido, por sua vez, realiza um ataque nucleofílico na carbonila do triacilglicerídeo, formando um produto intermediário (Etapa 2). Como tem-se íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  no meio reacional pode ocorrer a formação de água pela combinação da hidroxila e o  $\text{H}^+$  proveniente do álcool, o que

poderia levar como resultante a formação de sabão (reação de saponificação). Posteriormente, o produto intermediário, formado na Etapa 2, abstrai o hidrogênio do álcool formando outro produto intermediário e o íon alcóxido (Etapa 3). O produto formado nessa etapa é instável e se estabiliza sofrendo uma heterólise, e como resultado, gerando um éster alquílico e um álcool. Os monos e diacilglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo formando, como produto final, ésteres alquílicos e glicerol.

Uma desvantagem, para o biodiesel, é a geração de grandes quantidades de glicerina que deve ser retirada da mistura. Entretanto, a glicerina oriunda do processo de produção de biodiesel pode ser empregada, por exemplo, como base para produção de sabonetes, necessitando é claro de purificação. Pode, ainda, ser utilizada como substrato para diferentes bioprocessos.

A fim de eliminar maiores interferentes na produção do biodiesel, Knothe et al. (2006), utilizavam um álcool anidro para a reação de transesterificação (produção do biodiesel). Isso se faz necessário, uma vez que a presença de água gera um subproduto (sabão) por uma reação de saponificação, produto esse que não pode estar junto com o biodiesel.

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína (acrilaldeído ou propenal), um poluente atmosférico muito perigoso que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na formação de depósitos de carbono no motor (PEREIRA, 2012).

### 3.4 CATALISADORES

De acordo com Atkins (2008), catalisador é uma substância que acelera uma reação, porém, não sofre durante o processo, uma modificação química. Sua função é diminuir a energia de ativação favorecendo uma nova via reacional que evita a etapa lenta.

Para a produção do biodiesel os catalisadores básicos mais utilizados são KOH (hidróxido de potássio),  $\text{Ca(OH)}_2$  (hidróxido de Cálcio) e NaOH (hidróxido de sódio), sendo o último o mais utilizado em função do seu custo relativo (PEREIRA, 2012).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DA BORRA

A borra do café empregado no presente trabalho foi coletada em estabelecimentos comerciais de café, assim como em diferentes escolas do município de Pato Branco, na região sudoeste do Paraná. Posteriormente, seca em estufa a 105°C por 24 horas.

A extração da fração lipídica da borra do café foi realizada através de dois diferentes métodos: adaptando o método Soxhlet, proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), e extração a frio utilizando aparelho ultrassom e etanol como solvente, conforme método validado por Matos (2009).

#### 4.1.1 Extração via método Soxhlet

A fração lipídica da biomassa foi extraída em aparelho Soxhlet utilizando etanol como solvente. Pesou-se 10g de amostra, em papel filtro e amarrada com fio de lã. O material foi acondicionado no extrator tipo Soxhlet, adaptado a um balão de fundo chato, anteriormente tarado, sob aquecimento em chapa elétrica, utilizando como solvente, etanol P.A na razão 1:10 (biomassa: etanol), deixando o sistema em refluxo durante 6 horas. Posteriormente, o etanol foi recuperado, por um processo de destilação em evaporador rotativo Fisatom (558- BRA).

Realizado os procedimentos supracitados, o rendimento do processo foi determinado conforme Equação 1.

$$\text{Lipídeos Totais (\%)} = \left( \frac{\text{Massa do óleo presente no balão}}{\text{Massa da borra de café inicial}} \right) .100 \quad (1)$$

#### 4.1.2 Extração utilizando ultrassom

A porção lipídica da biomassa foi extraída com etanol e uso de ultrassom. Uma porção de 50 g da biomassa desidratada foi transferida para balão de fundo chato adicionando-se etanol P.A na proporção de 1:5 (biomassa: etanol). A mistura foi

submetida a processo de sonicação por uma hora em banho ultrassônico (Ultrasonic Cleaner, Unique) com frequência de 40kHz e potência de 120W.

De maneira análoga a extração utilizando Soxhlet, o etanol foi recuperado e o rendimento determinado pela Equação 1.

## 4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

### 4.2.1 Índice de acidez (IS)

O IS da porção lipídica obtida foi determinado por titulometria, usando metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Pesou-se 2g do óleo e misturou-se com 25mL de uma solução éter:etanol (2:1) neutra. A mistura foi titulada utilizando solução de KOH (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) e como indicador solução alcoólica de fenolftaleína. O IS foi determinado conforme Equação 2.

$$IS \text{ (mg KOH.g}^{-1}\text{)} = \frac{v.f.0,561}{P} \quad (2)$$

Onde:

v: volume de KOH gasto na titulação em mL.

f: fator de correção da solução de KOH.

P: massa da amostra em gramas.

### 4.2.2 Índice de Saponificação (IS)

Determinou-se o IS de acordo com metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Para tal, pesou-se, em um balão de fundo chato, entre 4-5g da amostra e adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% (m/v). Submeteu-se, então, o balão a aquecimento, em chapa elétrica, conectado a um condensador. Deixou-se a mistura ferver brandamente até a sua completa saponificação. Após resfriar a mistura, titulou-se a mesma utilizando solução de HCl (0,5 mol.L<sup>-1</sup>), em presença de solução alcoólica de fenolftaleína como indicador. De maneira igual, realizou-se o procedimento para uma solução sem amostra (branco). O IS foi determinado conforme Equação 3.

$$IS \text{ (mgKOH.g}^{-1}\text{)} = \frac{28,06.f.(B-A)}{P} \quad (3)$$

Onde:

A: volume gasto na titulação da amostra, em mL.

B: volume gasto na titulação do branco, em mL.

f: fator de correção da solução de HCl

P: massa da amostra, em gramas.

#### 4.2.3 Densidade

Utilizando um picnômetro completo com água determinou-se a densidade do óleo. Para isso, com o picnômetro cheio, uma porção da amostra foi colocada no mesmo e aquecida em banho-maria (25°C) durante 30 minutos. Removeu-se o óleo que escorreu pela lateral do recipiente e pesou-se o conjunto (Instituto Adolfo Lutz, 2008). A densidade obtida foi determinada conforme Equação 4.

$$\text{densidade} = \frac{A-B}{C} \quad (4)$$

Onde:

A: massa do recipiente contendo o óleo.

B: massa do recipiente vazio

C: massa da água à 25°C.

#### 4.2.4 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado utilizando a razão da massa do óleo antes e depois de secagem em estufa a 105°C. Para tanto, uma alíquota da amostra foi pesada em um béquer. Colocou-se o béquer em estufa a 105°C durante uma hora e posteriormente seu resfriamento se deu em dessecador com sílica. O procedimento repetiu-se até a massa se tornar constante. Após o resfriamento, o béquer foi pesado novamente e a diferença de massa anotada. O teor de umidade foi determinado conforme Equação 5.

$$\text{teor de umidade (\%)} = \frac{(A-B)}{A} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

A: massa do conjunto inicial (béquer + óleo)

B: massa do conjunto final (béquer + óleo) após secagem em estufa.

#### 4.2.5 Composição química dos ácidos graxos

Com o intuito de realizar a identificação dos ácidos graxos presentes no óleo extraído bem como o percentual de cada ácido, realizaram-se análises via Cromatografia Gasosa. Para isso, utilizou-se protocolo proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Antes da injeção da amostra no cromatógrafo foi realizado derivatização dos ácidos graxos presentes, em meio básico e a frio, para obtenção de derivados metilados.

Primeiramente foram pesadas cerca de 100mg da amostra em tubo de ensaio. Adicionou-se 2mL de hexano grau cromatográfico e em seguida 0,2mL de solução metanólica de KOH ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Os tubos foram agitados durante 30 segundos em aparelho Vortex, sendo a seguir adicionados 3mL de solução saturada de cloreto de sódio. Dessa forma, duas fases foram formadas, onde a fase superior foi analisada via cromatografia gasosa em cromatógrafo a gás (CG) Varian (Modelo 431-GC, USA) acoplado ao espectrômetro de massas Varian (Modelo 210 MS, USA). As condições da análise estão expressas na Tabela 5.



Tabela 5 – Condições de análises por CG dos ácidos graxos da borra de café.

Parâmetro	Condição
Fluxo da Coluna	1,0 mL/min
Temperatura do Injetor	250°C
Modo de Injeção	Split (1/100)
Temperatura do forno	110°C (5min); 110–215°C (5°C/min); 215-280°C (10°C/min)
Gás de Arraste	Hélio (99,9%)
Volume injetado	1µL

Fonte: Autoria Própria (2015).

### 4.3 DETERMINAÇÕES PRÉ TRANSESTERIFICAÇÃO

#### 4.3.1 Determinação da massa molar média

A partir do índice de saponificação determinado, foi possível, através de relações estequiométricas, a estimativa da massa molar média (MMm) do óleo produzido. Passo, esse, muito importante visto que a MMm será necessária para calcular a razão molar óleo:álcool na reação de transesterificação. As relações estequiométricas podem ser visualizadas na Figura 3.

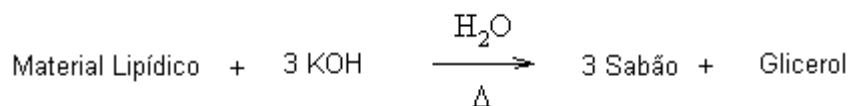


Figura 3 – Reação genérica de saponificação

Fonte: Autoria Própria (2015).

Portanto, para cada mol do material lipídico (óleo) utilizado é necessário três mols do hidróxido para completar a reação. Formando, assim, três mols de sabão e um mol de glicerina. O cálculo realizado para a determinação da MMm estão expressos na Figura 4.

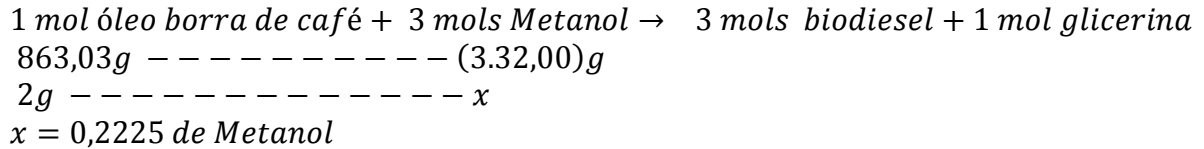
$$\begin{array}{l} \text{MMm (óleo)} \text{ ----- } (3.56,10)g \\ 1g \text{ ----- } 1S g \\ \text{MMm (óleo)} = 863,03 \text{ g. mol}^{-1} \end{array}$$

Figura 4 – Cálculo da MMm do material lipídico.

Fonte: Autoria Própria (2015).

#### 4.3.2 Determinação da razão molar óleo:álcool

Considerando a reação de saponificação (Figura 4), foi possível estimar a razão molar óleo:álcool e, assim, determinar a quantidade de álcool necessária para realização os ensaios (Figura 5).



**Figura 5 – Determinação da quantidade de metanol para a reação de transesterificação**  
**Fonte: Autoria Própria (2015).**

Como a reação para a obtenção de biodiesel demanda de excesso de álcool, uma razão molar óleo:álcool de 1:12 foi fixada. Assim, sendo necessário para cada ensaio aproximadamente 0,90g de metanol. Utilizando a densidade do metanol absoluto ( $0,79\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ) foi encontrado 1,1mL como volume necessário para a reação.

#### 4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a obtenção dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi conduzida a reação de transesterificação em escala de bancada. Para tal, realizou-se estudo experimental multivariado baseado em planejamento fatorial de experimentos, utilizando como variáveis: concentração do catalisador NaOH em 1% e 2% e o tempo de reação em 60 e 90min. Fixando, assim, a razão molar óleo: metanol e temperatura em 1:12 (m/m) e  $45^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. O desenho experimental está descrito na Tabela 6

**Tabela 6 – Planejamento fatorial  $2^2$  para a transesterificação.**

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Concentração do Catalisador (%)	1	2
Tempo reacional (min)	60	90

Fonte: Autoria Própria (2015).

Alíquota de aproximadamente 2,0 g da amostra foi transferida para tubo de ensaio e adicionado solução contendo NaOH previamente dissolvido no álcool (metanol). O ensaio se deu sob agitação constante. Esgotado o tempo proposto, a solução foi deixada em repouso, durante 24h, para separação das fases. Posteriormente a fase superior (biodiesel) foi retirada e lavada com água a fim de remover a glicerina, o álcool em excesso e o catalisador que não reagiu, entre outras impurezas, até que tal água, pós processo de decantação, atingisse pH próximo de 7. Finalmente o produto formado foi submetido a aquecimento à temperatura de 105°C para retirada de álcool residual e água. Realizado o procedimento citado, foi pesada a amostra para posterior obtenção do rendimento mássico do processo.

#### 4.5 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

Visando a análise de qualidade do biodiesel da borra de café produzido, foram analisados os seguintes parâmetros de acordo com a Resolução 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo (ANP): teor de água e sedimentos, massa específica a 20°C e índice de acidez. Todos os parâmetros analisados seguiram metodologias idênticas as já citadas para o óleo da borra de café, proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO

Realizadas as etapas de extrações do material lipídico da borra de café pelos dois métodos descritos anteriormente (Soxhlet e utilizando banco ultrassônico), foi possível determinar o rendimento mássico das extrações. Resultados esses que estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7– Rendimento mássico da extração do material lipídico da borra de café.

Ensaio	Rendimento (%) (m/m)	
	Soxhlet	Ultrassom
A	12,04 <sup>a</sup>	11,35 <sup>b</sup>
B	12,08 <sup>a</sup>	11,32 <sup>b</sup>
C	11,99 <sup>a</sup>	11,30 <sup>b</sup>
Média ± Desvio Padrão	12,04 ± 0,04	11,32 ± 0,02

a, b: letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Autoria Própria (2015)

Como verificado na Tabela 7 a extração com Soxhlet promoveu um rendimento levemente superior ao processo observado no método ultrassônico. Tal rendimento foi de 12,04% (valor médio), sendo semelhantes aos descritos por Santos (2010) e Marín (2012), 10,17% e 13,87%, respectivamente, utilizando o mesmo processo de extração. Similarmente, o rendimento obtido pelo método ultrassônico (11,32%) corrobora com os dados descritos por Matos (2012) (11,21%) e Zanella et al. (2015) (11,37% ± 0,02).

Considerando os rendimentos mássicos, tempo de extração e consumo de energia, foi selecionado o processo com ultrassom como o mais promissor. De fato, como descrito anteriormente, para a obtenção de rendimentos similares o tempo de extração pelo processo ultrassônico foi seis vezes inferior ao empregado no processo com Soxhlet. Com relação ao gasto energético, verifica-se um consumo global energético do processo Soxhlet 1500% maior que o verificado com o processo utilizando ultrassom (1,8KW para o Soxhlet frente a 0,12KW para o ultrassom).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL LIPÍDICO

A caracterização físico-química do material lipídico obtido no que diz respeito aos parâmetros: índices de acidez e saponificação, densidade e teor de umidade estão descrito na Tabela 8.

Tabela 8– Caracterização físico-química do material lipídico da borra de café.

	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Umidade (%)
Amostra A	1,38 <sup>a</sup>	195,06 <sup>b</sup>	0,945 <sup>c</sup>	1,89 <sup>d</sup>
Amostra B	1,37 <sup>a</sup>	194,98 <sup>b</sup>	0,942 <sup>c</sup>	1,97 <sup>d</sup>
Amostra C	1,37 <sup>a</sup>	195,00 <sup>b</sup>	0,946 <sup>c</sup>	1,95 <sup>d</sup>
Média ± Desvio Padrão	1,37 ± 0,01	195,01 ± 0,04	0,944 ± 0,01	1,94 ± 0,04

a,b,c,d: letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente (p<0,05).

Fonte: Autoria Própria (2015)

Os valores de IA verificados no óleo extraído de borra de café estão ligeiramente elevados, mas ainda aceitável para produção de biodiesel, especialmente considerando a via alcalina de transesterificação. Com relação ao IS, Ravindranath et al (1972), avaliaram esse parâmetro para diferentes borras de cafés comerciais, encontrando valores entre 190 e 210 mg KOH/g. Valores similares foram encontrados no presente trabalho ( $\cong$ 194,00 mg KOH/g).

A caracterização físico-química dos óleos empregados na produção de biodiesel são de suma importância para obtenção de um biocombustível de qualidade. De acordo com Araújo et al (2007) um óleo deve conter acidez máxima de 1,0 mg de KOH por grama de óleo para utilização de catálise básica. Já Knothe et all (2006), evidencia que um óleo pode conter acidez máxima de 2,0 mg de KOH por grama de óleo para emprego da mesma via catalítica.

Avaliar o índice de acidez de um óleo é uma etapa importante para planejar se a transesterificação realizada será básica ou ácida, ou ainda se é necessário pré-tratamento do respectivo óleo (SANTOS e FRAGA, 2014). Já no que diz respeito ao IS a sua avaliação é relevante, uma vez que ele mede não apenas os teores de ácidos graxos livres, mas, os triglicerídeos totais. Assim, é possível determinar a massa molar média do triglicerídeo que originará o biodiesel (PEREIRA, 2012).

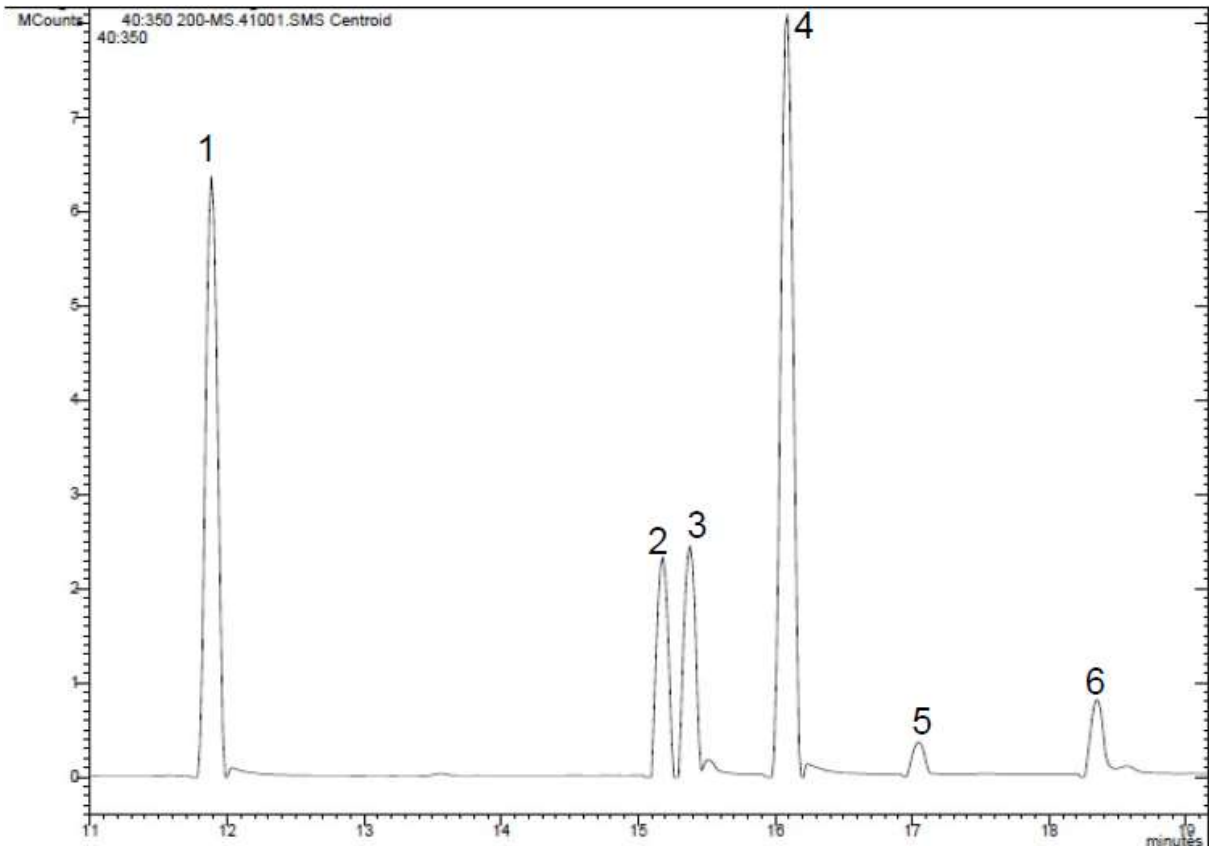
Lima et al. (2007) apud Santos e Fraga (2014), avaliaram o índice de acidez em óleo de babaçu e descreveram valor de  $0,505 \pm 0,004$  mg KOH/g, sendo o mesmo considerado adequado para a produção de biodiesel via catálise básica. Por outro lado, Gonçalves et al. (2009), mensuraram a acidez de diferentes óleos (resíduos) e verificaram valores bem superiores (valores médios de  $2,7 \pm 0,1$  mg KOH / g), os quais foram considerados inadequados pelos autores para produção de biodiesel pela mesma via catalítica.

No que diz respeito a densidade, o valor obtido ( $0,944$  g/cm<sup>3</sup>) apresentou-se semelhante ao resultado obtido por Matos et al (2009) para o óleo da borra de café, nas mesmas condições de análise. Marín (2012) mensurou, também, a densidade para o óleo extraído da borra de café, porém, à 44°C, obtendo um valor de  $0,896$  g/cm<sup>3</sup>. Já se comparado com os medidos por Camargos (2005), para o óleo de grãos de café defeituosos ( $0,895$  g/cm<sup>3</sup>) o obtido no presente trabalho é ligeiramente superior.

Para o teor de umidade obtido (1,94%) o mesmo encontra-se superior ao teor de 0,5% recomendados por Knothe et al (2008) para a produção de biodiesel. Os mesmos autores salientam, ainda, que um óleo com elevada umidade diminui o rendimento da transesterificação, podendo levar a formação de sabões.

### 5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS DA FRAÇÃO LIPÍDICA

Após normalização dos picos do cromatograma descrito na Figura 6, foi possível determinar a composição química da fração lipídica, no que diz respeito aos ácidos graxos presentes.



**Figura 6 – Cromatograma dos ácidos graxos presentes no material lipídico da borra de café: palmítico (1); esteárico (2); oleico (3); linoleico (4); linolênico (5) e araquidônico (6).  
Fonte: Autoria Própria.**

Na Figura 6 pode ser observado a identificação dos ácidos graxos presentes: palmitato de metila (1); estereato de metila (2); oleato de metila (3); linoleato de metila(4); linolênato de metila (5) e araquidônioato de metila(6). Tal identificação foi baseada nos tempos de retenção dos referidos ácidos, comparando-os a uma base de dados já conhecida. Os mesmos ácidos foram identificados por Matos et al. (2009) e Marín (2012) no material lipídico oriundos da borra de café. Após a identificação, as áreas dos picos foram integradas e estimados, então, os percentuais de cada ácido graxo presente na fração lipídica extraída da borra de café (Tabela 9).

**Tabela 9 – Teor dos ácidos graxos presentes no material lipídico da borra de café.**

Ácido Graxo	Teor (%)
Palmítico	31,12
Esteárico	11,05
Oleico	11,47
Linoleico	40,71
Linolênico	1,72
Araquidônico	3,73

Fonte: Autoria Própria (2015).

O percentual dos ácidos graxos encontrados são semelhantes aos resultados de Matos et al. (2009) e Marín (2012), onde os ácidos palmítico e linoleico foram encontrados em maiores quantidades.

#### 5.4 RENDIMENTO MÁSSICO

A matriz codificada do planejamento 2<sup>2</sup>, bem como os resultados dos rendimentos mássicos obtidos estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do planejamento experimental para o rendimento da transesterificação

Ensaio	NaOH (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	-1	-1	74,63
2	-1	-1	74,55
3	-1	+1	74,96
4	-1	+1	75,20
5	+1	+1	76,17
6	+1	+1	76,29
7	+1	-1	76,09
8	+1	-1	76,27

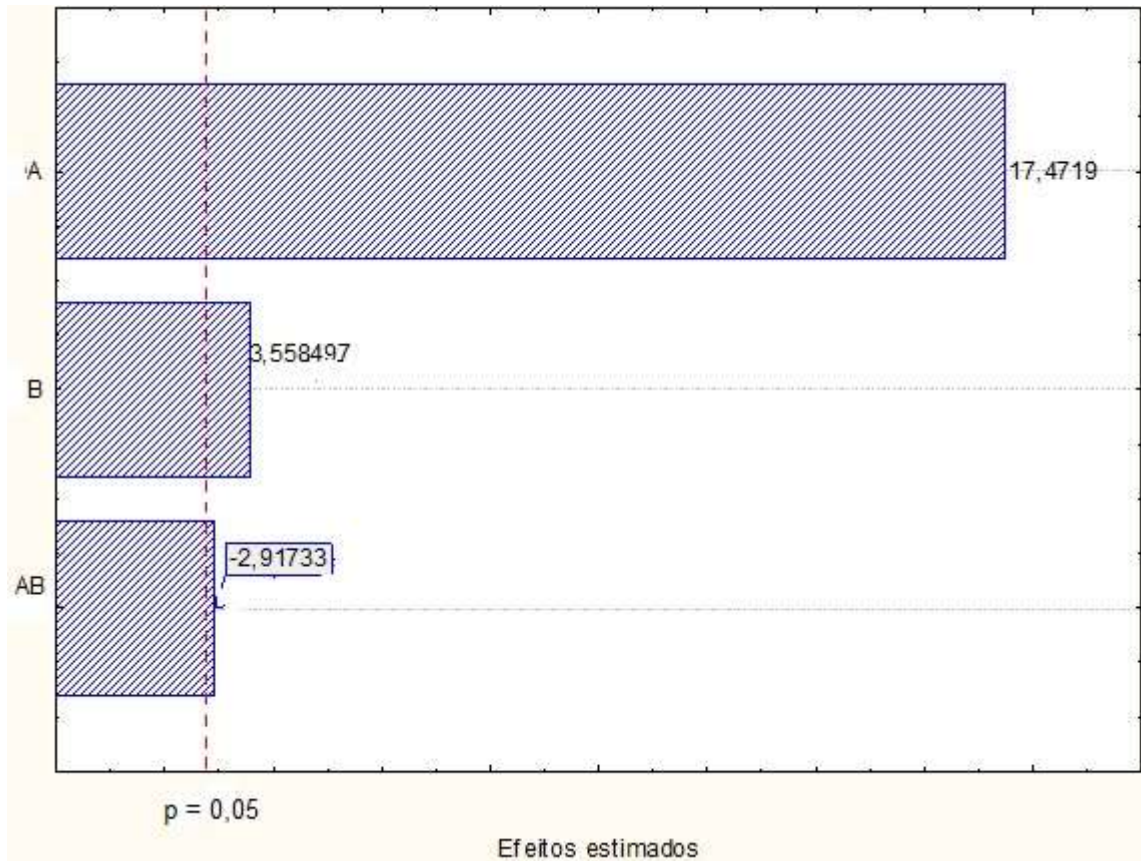
Fonte: Autoria Própria (2015).

Rendimentos inferiores no processo de transesterificação da fração lipídica da borra de café, utilizando catálise ácida, foram reportados por Marín (2012) (55,87%). Já para biodiesel de óleo de soja e de milho rendimentos de 94,47% e 93,81% respectivamente foram encontrados por Quessada et al. (2010).

Os rendimentos obtidos pelo presente trabalho são inferiores aos de Quessada et al (2010) para biodiesel de óleo de soja e milho. No entanto, são superiores aos de Marín (2012) quando utilizado catálise ácida.

Com o intuito de avaliar a significância dos efeitos principais de interação entre as variáveis, concentração do catalisador e tempo reacional, foi construído o gráfico de Pareto (Figura 7).





**Figura 7 - Efeitos estimados da concentração do catalisador (A) e tempo de reação (B). A, B efeitos principais; AB: interação de dois fatores. A linha vertical define 95% do intervalo do intervalo de confiança (p= 0,05)**

Fonte: Autoria Própria (2015)

A resposta rendimento da transesterificação foi influenciada tanto pela concentração do catalisador (A) como pelo tempo reacional (B). Tais variáveis demonstraram efeitos significativos ( $p= 0,05$ ) e positivo sobre o rendimento. A variável concentração do catalisador demonstrou efeito mais pronunciado sobre a resposta, rendimento da transesterificação, quando comparado ao tempo reacional. Por outro lado, a interação entre as variáveis A e B demonstrou um efeito negativo, porém pouco expressivo.

## 5.5 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

O produto obtido foi submetido a análises dos parâmetros de qualidade: teor de água, densidade e índice de acidez, em acordo com a ANP. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de qualidade do biodiesel da borra de café analisados.

Ensaio	Teor de água (mg/Kg)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> à 20°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
1	244,83 <sup>a</sup>	0,855 <sup>b</sup>	0,45 <sup>d</sup>
2	244,80 <sup>a</sup>	0,857 <sup>b</sup>	0,44 <sup>d</sup>
3	244,77 <sup>a</sup>	0,856 <sup>b</sup>	0,44 <sup>d</sup>
Média ± Desvio Padrão	244,80 ± 0,03	0,856 ± 0,01	0,74 ± 0,01

a,b,c,d: letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Autoria Própria (2015)

Como demonstrado na Tabela 11 o teor de água e sedimentos (244,80 mg/Kg) estão com valores acima dos permitidos pela Resolução 45 da ANP (máx. 200 mg/Kg). Porém, são inferiores aos encontrados por Dantas et al (2006) (440mg/Kg) para o biodiesel produzido a partir do óleo de milho.

Os elevados teores de água podem estar relacionados aos conteúdos de umidade verificados na fração lipídica (1,94% m/m), bem como no álcool utilizado (1,00% v/v). Fator esse que pode contribuir para um maior teor de umidade do biodiesel produzido.

A densidade é um parâmetro importante a ser verificado no biodiesel uma vez que é possível realizar a comparação com o valor do óleo utilizado como matéria prima. Marín (2012) reportou variações na ordem de -2,9% na densidade do biodiesel da borra de café via catálise ácida. Já Oliveira et al (2012), mensuraram um decréscimo de 5,6% no valor da densidade do biodiesel de óleo de soja. A densidade, ainda, é um dos vários critérios que podem indicar a pureza do biodiesel produzido, quando admite-se as não interações entre os ésteres e os glicerídeos (Filippis, 1995). Froehner, Leithold e Junior (2007), salientam, ainda, que variáveis como a presença de mono, di e triglicerídeos, bem como a de catalisador remanescente, oriundos da reação incompleta, ou a presença de glicerina no biodiesel podem alterar sua densidade.

No biodiesel produzido foi observado um decréscimo de 9,5% (de 0,945 g/cm<sup>3</sup> para 0,856 g/cm<sup>3</sup> óleo/biodiesel) no valor da densidade, valor acima dos estimados

por Marín (2012). No que diz respeito a legislação brasileira (0,850–0,900g/cm<sup>3</sup>) o valor obtido foi satisfatório, visto que esse está dentro dos limites estabelecidos e é um valor comparável ao do petrodiesel (0,850 g/cm<sup>3</sup>).

O índice de acidez (IA) tem fundamental importância no biodiesel visto que esse determina a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presente no mesmo. Avalia, ainda, procedimentos apropriados de produção e estocagem do combustível (MARÍN, 2012). Meher et al (2006) enfatiza que o IA também pode ser afetado pela degradação dos triglicerídeos quando esses sofrem efeitos térmicos. Tarín et al (2008) reportam que IA acima de 0,84 mgKOH/g pode ocasionar corrosão nos motores.

O biodiesel produzido apresentou índice de acidez de 0,44 mgKOH/g, valor esse, que está em concordância com o limite preconizado pela legislação brasileira (0,5 mgKOH/g). Valor, também, inferior aos de Marín (2012) (0,84 mgKOH/g), para o biodiesel da borra de café, e Oliveira et al (2012) (1,395 mgKOH/g) para o biodiesel do óleo de soja.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os protocolos de extração da fração lipídica da borra de café estudados mostraram-se efetivos. A extração com Soxhlet demonstrou ser ligeiramente mais eficiente quanto ao rendimento em lipídios, quando comparada a extração com ultrassom. Por outro lado, no processo de extração com ultrassom, o gasto energético foi 1500% menor, bem como o tempo de extração (seis vezes menor). O biodiesel obtido pela transesterificação por metanólise básica, apresentou características físico-químicas de densidade e índice de acidez adequados para uso como combustível, segundo legislação vigente.

A borra de café evidenciou ser um potencial como matéria-prima renovável e de baixo custo para produção de produto de elevado valor agregado. Além disso, a extração da fração lipídica da borra de café, para produção de biodiesel, contribui para a redução do potencial poluidor de tal biomassa.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outros métodos de extração da fração lipídica.
- Realizar estudo da transesterificação com diferentes catalisadores e concentrações, bem como utilizar o etanol como reagente.
- Avaliar diferentes processos de purificação do biodiesel, dentre eles: retirada de glicerina, catalisador e álcool residuais.
- Realizar as demais análises físico-químicas de acordo com a Resolução 45 da ANP.
- Efetuar a caracterização do biodiesel utilizando técnicas cromatográficas ou de infravermelho.

## REFERÊNCIAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inoid=161&sid=81>>. Acesso em: 18 jul.2015.

\_\_\_\_\_. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 16 jul.2015.

ANGARITA, E.E.Y.; ROCHA, M.H.; LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J.; TORRES, E.A.; ALVES, C.T.; RESTREPO, S.Y.G. Biocombustíveis de Primeira Geração: Biodiesel. In: LORA, E.E.S; VENTURINI, O.J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência. p. 173-300. 2012.

ATKINS, P., Paula, J.de. **Físico-química**, vol. 2, 8ª edição, editora LTC, 2008.

ARAÚJO, F. D. S.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, Eugênio C. E. **Caracterização do óleo de pinhão-manso (jatropha curcas L.)**. In: Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis.2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 11 jul.2015.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução 45 – Parâmetros técnicos do biodiesel**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml)>. Acesso em: 18 ago.2015.

DANTAS, M.B.; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. **Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos e caracterização físico-química**. Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba – PB. 2006.

FILIPPIS, P.D; GIAVARINI, C.; SCARCELLA, M.; SORRENTINO, M. **Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content**. Journal of the American Oils Chemist's Society. Volume 22. 1995.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, L.F.L. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade**. Química Nova. Vol.30. 2007.

GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. **Determinação Do Índice De Acidez De Óleos e Gorduras Residuais Para Produção De Biodiesel**. In: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 3, 2009, Brasília. 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. Ed. São Paulo: IMESP, 2008.

KONDAMUDI N., MOHAPATRA S.K., MISRA M. **Spent coffee grounds as a versatile source of green energy**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher. 2006. 340p.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS, J.R.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. **Biodiesel de babaçu (Orbignyasp.) obtido por via etanólica**. Revista Química Nova, 2007

MARÍN, Albert R.Z. **Producción de biodiesel de residuos de café utilizando diferentes catalizadores**. Trabajo de Grado. Universidad del Zulia. Facultad del Ingeniería. División de Postgrado, Maracaibo, Venezuela, 2012.

MATOS, Leonardo J.B.L de; MATOS, Maria Valderez; ROCHA, Ponte; LIMA; Larissa P. de; COSTA, Enio; MACEDO, Gorete R. de; GONÇALVES, Luciana R.B.; FERNANDES, Fabiano A.N. **Estudo da produção de biodiesel e etanol a partir da borra de café**. In: 4º Congresso Internacional de Bioenergia, 2009.

MEHER, L. C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, p. 248–268, 2006.

OLIVEIRA, C.K.A; SILVA, L.H.N. da; SILVA, L.L.N.; OLIVEIRA, K.R.R.; SILVA, S.I.F; COSTA, A.C.J.da. **Produção e avaliação comparativa do biodiesel de soja e biodiesel de linhaça através de dois métodos de preparação aplicados aos óleos vegetais**. Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas – TO. 2012.

PALACIO, J.C.E; LORA, E.E.S; VENTURINI, O.J; OLMO, O.A.del. Biocombustíveis, Meio Ambiente, Tecnologia e Segurança Alimentar. In: LORA, E.E.S; VENTURINI, O.J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência. p. 01-42. 2012.

PEREIRA, Pedro Paulo. **Biodiesel e agricultura familiar: estudos do nabo forrageiro**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional. Pato Branco, PR, 2012.

QUESSADA, T.P; GUEDES, C.L.B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B.F. GALÃO, O.F. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido**. Enciclopédia Biosfera. Goiânia. v.6. N.11. pg. 25. 2010.

RAVINDRANATH, R.; YOUSUF ALI KHAN, R.; OBYREDDY, T.; THIRUMALA RAO, S. D.; REDDY, B. R. **Composition and characteristics of Indian coffee bean, spent ground and oil**. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, v. 23, p. 307-310, 1972

SANTOS, Denise M. dos. **Desenvolvimento de método para obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Programa de Interunidades de Pós-Graduação em Energia, 2010.

SANTOS, C.C.A; FRAGA, I.M. **Influência do índice de acidez do óleo extraído da babaca (*Oenocarpus distichus* Mart.) na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel.** Instituto Federal do Mato Grosso–IFMT.2014

TARIQ, M.; ALI, A.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHLAID, N.; KHAN, M.A. **Identification, FTIR, NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil.** Fuel Processing Technology. Vol.92. 2011.

ZANELLA. E; DONADUZZI, R; PEREIRA, P.P; CUNHA, M.A.A. da. **Extração e Avaliação da fração lipídica de borra de café para produção de biodiesel.** Pôster *In:* III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR-DV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.