

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO MECÂNICA E DA  
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS**

**ANNA LETICIA MONTENEGRO TURTELLI PIGHINELLI**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2010

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO MECÂNICA E DA  
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEOS VEGETAIS**

Tese submetida à banca examinadora para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola na área de concentração em Tecnologia Pós-Colheita.

**ANNA LETICIA MONTENEGRO TURTELLI PIGHINELLI**

**Orientador: Prof. Dr. Kil Jin Park**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P625e Pighinelli, Anna Leticia Montenegro Turtelli  
Estudo da extração mecânica e da transesterificação  
etélica de óleos vegetais / Anna Leticia Montenegro  
Turtelli Pighinelli. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Kil Jin Park.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Etanolise. 2. Óleo de amendoim. 3. Óleo de  
girassol. 4. Óleo de soja. 5. Biomassa vegetal. I. Park,  
Kil Jin. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Agrícola. III. Título.

Título em Inglês: Study of mechanical expeller and ethanolic transesterification of  
vegetable oils

Palavras-chave em Inglês: Ethanolysis, Peanut oil, Sunflower oil, Soybean oil, Plant  
biomass

Área de concentração: Tecnologia Pós-Colheita

Titulação: Doutor em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Márcia Martinelli, Roseli Aparecida Ferrari, Renato Grimaldi,  
Antonio José de Almeida Meirelles

Data da defesa: 12/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Doutorado** defendida por **Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli**, aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de fevereiro de 2010, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.



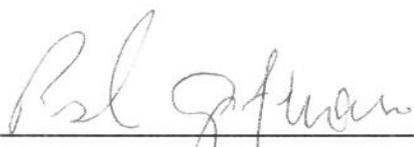
---

**Prof. Dr. Kil Jin Park – Presidente e Orientador  
Feagri/Unicamp**



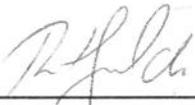
---

**Prof. Dr.ª Márcia Martinelli - Membro Titular  
UFRGS**



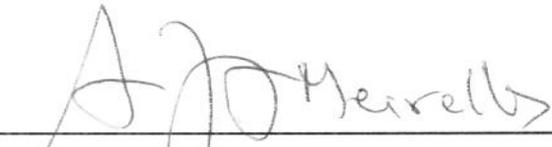
---

**Dr.ª Roseli Aparecida Ferrari - Membro Titular  
ITAL**



---

**Prof. Dr. Renato Grimaldi - Membro Titular  
FEA/Unicamp**



---

**Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles - Membro Titular  
FEA/Unicamp**

*E disse-nos Jesus “Vós sois a luz do mundo. Não se pode esconder a cidade edificada sobre um monte; nem se acende uma candeia para colocá-la debaixo do alqueire, mas no velador, e alumia a todos os que se encontram na casa. Assim brilhe também a vossa luz diante dos homens para que vejam as vossas boas obras e glorifiquem a vosso Pai que está nos céus.” Mateus 5: 14 – 16.*

*“Só fazemos melhor aquilo que repetidamente insistimos em melhorar. A busca da excelência não deve ser um objetivo, e sim um hábito”*

Aristóteles (384-322 a.C.)

## ***DEDICATÓRIA***

*Aos meus queridos pais Ovídio e Fátima,  
por sempre estarem ao meu lado, me  
apoiando em cada passo dessa caminhada.  
Graças a eles estou aqui hoje e sou tudo o  
que sou. Eu amo muito vocês!*

*Às minhas avós queridas, Dulce e Olésia, que  
sempre vibram com as minhas conquistas, cada  
uma do seu jeito, mas as duas com muito  
carinho.*

*Ao meu vô Armando (in memoriam), que  
mesmo longe está sempre presente no meu  
coração. Sua presença em minha vida me  
serviu de exemplo e, me deu muitas  
alegrias.*

*Ao Alessandro, meu querido namorado, por todo  
seu amor, carinho, paciência, incentivo, apoio e  
companheirismo. Obrigada por tornar minha  
vida mais alegre em todos os momentos!*

## ***AGRADECIMENTOS***

- ✓ À Deus, por constantemente estar presente em minha vida, sempre plantando esperança no meu coração e mostrando que as dificuldades do caminho só servem para nos fortalecer.
- ✓ Ao Prof. Kil Jin Park, que foi um diferencial em minha vida, sempre paciente, carinhoso, dedicado, sábio. Uma pessoa que sempre explica os porquês de tudo!
- ✓ A Dra. Roseli Aparecida Ferrari, por sua imensa participação e contribuição neste trabalho. Sempre pronta a colocar a “mão na massa” nos experimentos, sempre com ótimas idéias e com muita paciência. Sua presença com certeza fez diferença na qualidade desta tese. Muito obrigada!
- ✓ Ao pessoal do ITAL. A Ana Maria Rauen, pela parceria desde o mestrado, sempre atenciosa, preocupada e ajudando na realização deste trabalho. Ao Batatinha, sempre pronto a ajudar nas prensagens e no reator, a resolver todos os “probleminhas” de percurso, que não foram poucos, por seus comentários sobre o meu trabalho, sempre querendo entender e aprender mais. Ao pessoal do laboratório de bromatologia: Adriana, Bete, Camila, Claudinha, Ercília, Rita, Natália Scalon, Natália Vallim. A todos os funcionários. As estagiárias, Bruna, Juliana, Mônica, Thamara, pelos almoços divertidíssimos e pela ajuda no laboratório. Ao pessoal do laboratório de minerais e ao pesquisador Marcelo Morgano. Ao diretor do Centro de Química, Eduardo Vicente, pela parceria com nossa equipe.
- ✓ A minha amiga Carol, por sua amizade de tantos anos (não vou dizer quantos!), sua presença, seus sábios conselhos, seu carinho, enfim, por tudo mesmo. E obrigada à sua família, sempre tão carinhosa em me receber!
- ✓ A minha querida amiguinha Lili, uma amizade nova, mas que com certeza veio de outra vida, foi algo sem explicação! Mesmo longe, continuamos unidas e presentes na vida uma da outra. Muito obrigada por seus conselhos, carinho, e por sempre rir comigo, principalmente em situações que ninguém mais acharia graça!
- ✓ A minha amiga Juju, muito querida e presença constante na minha vida. Que ela divida comigo a tamanha alegria desta conquista!

- ✓ A minha amiga Marina, por sempre ouvir todas as minhas longas histórias e sempre ser muito sincera em todos os seus comentários!
- ✓ A minha amiga Fer, que sempre estará em meu coração!
- ✓ A minha amiga Mirian, que está literalmente do outro lado do planeta. Sinto muita saudade de você, dos tempos que moramos juntas e dos bons momentos que passamos. Espero que você volte logo!
- ✓ As amigas do DEPAN, Andréa e Gláucia, pelos almoços animados, filosóficos e novelísticos!
- ✓ Ao Marcelo Pierossi, pela amizade e ajuda na análise econômica.
- ✓ Aos amigos da IV Escola de Aprendizes do Evangelho e do G.E.A.E de Barão Geraldo.
- ✓ Ao Carlos e a Sônia, e as “tias” Lúcia e Sandra por todo carinho que recebo de vocês! Obrigada por me receberem em sua família!
- ✓ Ao Professor Dr. Rafael Augustus de Oliveira, sempre pronto a ajudar, desde os tempos da graduação!
- ✓ A turma do Kil: Gra, Tina, Carmel e Gabi.
- ✓ Aos amigos da FEAGRI
- ✓ A GRACE DAVISON, em nome do Sr. Carlos Leibel, pela doação da sílica Trisyl.
- ✓ A BASF, pela doação do metilato de sódio.
- ✓ A COPERCANA, Cooperativa dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo, pela doação dos grãos de amendoim.
- ✓ A Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) e a UNICAMP.
- ✓ Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação.

*A FAPESP pela concessão da bolsa e apoio ao nosso projeto.*

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
3.1	BIODIESEL .....	5
3.1.1	<i>Histórico</i> .....	5
3.1.2	<i>Transesterificação</i> .....	6
3.1.3	<i>Aspectos reacionais</i> .....	7
3.1.4	<i>Etanol e metanol</i> .....	8
3.1.5	<i>Otimização da produção de biodiesel</i> .....	9
3.1.6	<i>Purificação</i> .....	11
3.1.7	<i>Especificações e caracterização do biodiesel</i> .....	13
3.1.8	<i>Cromatografia líquida por exclusão de tamanhos (HPSEC)</i> .....	18
3.2	GRÃOS OLEAGINOSOS .....	21
3.2.1	<i>Amendoim (Arachis hypogaea L.)</i> .....	21
3.2.2	<i>Algodão (Gossypium L.)</i> .....	22
3.2.3	<i>Girassol (Helianthus annuus L.)</i> .....	23
3.2.4	<i>Soja (Glycine max)</i> .....	24
3.3	OBTENÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....	26
3.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO .....	28
3.4.1	<i>Objetivos e aplicações</i> .....	28
3.4.2	<i>Metodologia de superfície de resposta (RSM)</i> .....	28
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
4.1	MATERIAL .....	31
4.1.1	<i>Matérias-primas e reagentes químicos</i> .....	31
4.2	MÉTODOS .....	32
4.2.1	<i>Estudo da prensagem dos grãos oleaginosos</i> .....	32
4.2.1.1	<i>Caracterização físico-química dos grãos</i> .....	32
4.2.1.2	<i>Planejamento experimental para prensagem dos grãos</i> .....	32
4.2.1.3	<i>Preparo das matérias-primas</i> .....	37
4.2.1.4	<i>Extração de óleos por prensagem</i> .....	38

4.2.1.5	Caracterização físico-química dos óleos vegetais .....	40
4.2.2	<i>Estudo da transesterificação dos óleos vegetais em laboratório</i> .....	41
4.2.2.1	Planejamento experimental para transesterificação.....	42
4.2.2.2	Reações de transesterificação.....	43
4.2.2.3	Quantificação dos componentes por cromatografia líquida por exclusão de tamanhos (HPSEC).....	44
4.2.3	<i>Análise estatística dos dados experimentais</i> .....	45
4.2.4	<i>Estudo da transesterificação dos óleos vegetais em reator piloto</i> .....	46
4.2.5	<i>Estudo da purificação do biodiesel produzido no reator piloto</i> .....	47
4.2.5.1	Purificação com água acidificada.....	47
4.2.5.2	Purificação com sílica .....	48
4.2.5.3	Purificação por destilação .....	49
4.2.6	<i>Caracterização físico-química do biodiesel produzido em reator piloto</i> .....	49
4.2.7	<i>Estimativa de custo</i> .....	49
4.2.8	<i>Comparação entre cromatografia líquida e gasosa</i> .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
5.1	AMENDOIM .....	52
5.1.1	<i>Caracterização físico-química dos grãos</i> .....	52
5.1.2	<i>Extração do óleo por prensagem</i> .....	52
5.1.2.1	Planejamento experimental I (rotação x temperatura).....	53
5.1.2.2	Planejamento experimental II (teor de umidade x temperatura).....	62
5.1.2.3	Planejamento experimental III (rotação x teor de umidade).....	66
5.1.3	<i>Melhor condição para prensagem do amendoim</i> .....	68
5.1.4	<i>Caracterização físico-química do óleo de amendoim</i> .....	69
5.1.5	<i>Produção de biodiesel de amendoim em laboratório</i> .....	70
5.1.6	<i>Produção de biodiesel de amendoim em reator piloto</i> .....	74
5.1.7	<i>Purificação</i> .....	75
5.1.7.1	Lavagem com água acidificada.....	75
5.1.7.2	Sílica.....	76
5.1.7.3	Destilação .....	76
5.1.7.4	Melhor método de purificação .....	76
5.1.8	<i>Caracterização físico-química do biodiesel produzido</i> .....	77
5.2	ALGODÃO .....	85
5.2.1	<i>Caracterização físico-química dos caroços</i> .....	85
5.2.2	<i>Extração do óleo por prensagem</i> .....	85
5.2.2.1	Planejamento experimental 1 (rotação x temperatura) .....	86
5.2.2.2	Planejamento experimental 2 (teor de umidade x temperatura) .....	89
5.2.2.3	Planejamento experimental 3 (rotação x teor de umidade) .....	92

5.2.3	<i>Melhor condição para prensagem do algodão</i> .....	93
5.2.4	<i>Caracterização físico-química do óleo de algodão</i> .....	93
5.2.5	<i>Produção de biodiesel de algodão em laboratório</i> .....	94
5.3	GIRASSOL .....	97
5.3.1	<i>Caracterização físico-química dos grãos</i> .....	97
5.3.2	<i>Extração do óleo por prensagem</i> .....	97
5.3.3	<i>Melhor condição para prensagem do girassol</i> .....	103
5.3.4	<i>Caracterização físico-química do óleo de girassol</i> .....	103
5.3.5	<i>Produção de biodiesel de girassol em laboratório</i> .....	104
5.3.6	<i>Produção de biodiesel de girassol em reator piloto</i> .....	109
5.3.7	<i>Purificação</i> .....	110
5.3.7.1	<i>Lavagem com água acidificada</i> .....	110
5.3.7.2	<i>Sílica</i> .....	110
5.3.7.3	<i>Destilação</i> .....	110
5.3.7.4	<i>Melhor método de purificação</i> .....	110
5.3.8	<i>Caracterização físico-química do biodiesel produzido</i> .....	111
5.4	SOJA .....	118
5.4.1	<i>Caracterização físico-química do óleo de soja</i> .....	118
5.4.2	<i>Produção de biodiesel de soja em laboratório</i> .....	118
5.4.3	<i>Produção de biodiesel de soja em reator piloto</i> .....	122
5.4.4	<i>Purificação</i> .....	123
5.4.4.1	<i>Melhor método de purificação</i> .....	123
5.4.5	<i>Caracterização físico-química do biodiesel produzido</i> .....	123
5.5	PRODUÇÃO DE BODIESEL: AMENDOIM, GIRASSOL E SOJA .....	129
5.5.1	<i>Purificação água acidificada</i> .....	129
5.5.2	<i>Purificação com sílica</i> .....	136
5.5.3	<i>Destilação</i> .....	141
5.6	COMPARAÇÃO ENTRE HPSEC E CG .....	147
5.7	ESTIMATIVA DE CUSTO .....	151
5.7.1	<i>Custo de produção de biodiesel a partir do amendoim</i> .....	151
5.7.1.1	<i>Custo de obtenção do óleo de amendoim</i> .....	151
5.7.1.2	<i>Custo de produção do biodiesel bruto</i> .....	154
5.7.1.3	<i>Custo de purificação</i> .....	156
5.7.1.4	<i>Custo final do biodiesel</i> .....	156
5.7.1.5	<i>Custo total</i> .....	158
5.7.2	<i>Custo de produção de biodiesel a partir do girassol</i> .....	160
5.7.2.1	<i>Custo de obtenção do óleo de girassol</i> .....	160

5.7.2.2	Custo de produção do biodiesel bruto .....	162
5.7.2.3	Custo de purificação .....	164
5.7.2.4	Custo final do biodiesel .....	164
5.7.2.5	Custo total .....	165
5.7.3	<i>Custo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado</i> .....	168
5.7.3.1	Custo de obtenção do óleo de soja .....	168
5.7.3.2	Custo de produção do biodiesel bruto .....	168
5.7.3.3	Custo de purificação .....	170
5.7.3.4	Custo final do biodiesel .....	170
5.7.3.5	Custo total .....	171
5.7.4	<i>Comparação de custo das matérias-primas estudadas</i> .....	172
5.7.5	<i>Alternativas para minimizar os custos de produção do biodiesel</i> .....	174
5.8	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE AS MATÉRIAS-PRIMAS .....	175
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>176</b>
6.1	BIODIESEL DE AMENDOIM .....	176
6.2	BIODIESEL DE GIRASSOL .....	177
6.3	BIODIESEL DE SOJA .....	178
6.4	BIODIESEL DE ALGODÃO .....	178
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>179</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>193</b>

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 3.1 – Mecanismo da reação de transesterificação.....	7
Figura 4.1 – Amendoim em casca, algodão com línter e girassol.....	31
Figura 4.2 – Secador convectivo de fluxo paralelo e perpendicular. ....	38
Figura 4.3 – Equipamentos (A: prensa B: alimentação C: ajuste da força de extração) .....	39
Figura 4.4 – Sistema de prensagem (A: gaiola B: rosca sem fim C: detalhe gaiola) .....	40
Figura 4.5 – (A) Reator piloto de transesterificação; (B) Termômetro.....	46
Figura 4.6 - Sistema para lavagem com água acidificada. ....	47
Figura 4.7 - Purificação com sílica .....	48
Figura 4.8 – Sistema de destilação.....	49
Figura 5.1 – Óleo de amendoim saindo pela gaiola (A) e coletado (B). ....	52
Figura 5.2 – Torta de amendoim.....	53
Figura 5.3 - Gráfico de interações na extração do óleo de amendoim (rotação x temperatura).....	56
Figura 5.4 – Superfície de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim I (rotação x temperatura).....	58
Figura 5.5 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim II (rotação x temperatura). ....	61
Figura 5.6 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim (temperatura x teor de umidade). ....	65
Figura 5.7 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).....	68
Figura 5.8 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de amendoim. ....	74
Figura 5.9 – Biodiesel de amendoim purificado (a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado. ....	77
Figura 5.10 – Prensagem de caroço de algodão com alta umidade.....	85
Figura 5.11 – Torta sendo eliminada durante a prensagem e recuperação do óleo.....	86
Figura 5.12 – (A) Cozedor (B) Caroço de algodão sendo aquecido .....	86
Figura 5.13 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do algodão.....	89
Figura 5.14 - Gráficos das interações para prensagem do girassol (rot. x temp.). ....	99
Figura 5.15 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do girassol.....	100
Figura 5.16 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do girassol.....	103
Figura 5.17 – Gráfico das interações para biodiesel de girassol. ....	107
Figura 5.18 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de girassol. ....	109
Figura 5.19 – Biodiesel de girassol purificado(a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado.....	111
Figura 5.20 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de soja.....	121
Figura 5.21 – (a) Adição do catalisador (b) Fim da conversão (c) Em decantação. ....	122
Figura 5.22 – Biodiesel de soja purificado (a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado.....	123
Figura 5.23 – Resultados de massa específica para purificação com água acidificada.....	129
Figura 5.24 – Resultados de viscosidade para purificação com água acidificada.....	130
Figura 5.25 – Resultados de enxofre para purificação com água acidificada. ....	130

Figura 5.26 – Resultados de sódio+potássio, cálcio+magnésio, fósforo para purificação com água acidificada. ....	131
Figura 5.27 – Resultados de índice de iodo para purificação com água acidificada. ....	131
Figura 5.28 – Resultados de índice de acidez para purificação com água acidificada. ....	132
Figura 5.29 – Resultados de teor de água para purificação com água acidificada. ....	132
Figura 5.30 – Resultados de contaminação total para purificação com água acidificada. ....	133
Figura 5.31 – Resultados de resíduo de carbono para purificação com água acidificada. ....	133
Figura 5.32 – Resultados dos pontos de fulgor mínimo e de entupimento de filtro a frio para purificação com água acidificada. ....	134
Figura 5.33 – Resultados de etanol, glicerol livre e total para purificação com água acidificada. ....	134
Figura 5.34 - Resultados de concentrações de mono, di e tri para purificação com água acidificada. ....	135
Figura 5.35 – Resultados de teor de ésteres para purificação com água acidificada. ....	135
Figura 5.36 – Resultados de massa específica para purificação com sílica. ....	136
Figura 5.37 – Resultados de viscosidade para purificação com sílica. ....	136
Figura 5.38 – Resultados de enxofre para purificação com sílica. ....	137
Figura 5.39 – Resultados de minerais para purificação com sílica. ....	137
Figura 5.40 – Resultados de índice de iodo para purificação com sílica. ....	137
Figura 5.41 – Resultados de índice de acidez para purificação com sílica. ....	138
Figura 5.42 – Resultados de teor de água para purificação com sílica. ....	138
Figura 5.43 – Resultados de contaminação total para purificação com sílica. ....	139
Figura 5.44 – Resultados de resíduo de carbono para purificação com sílica. ....	139
Figura 5.45 – Resultados de pontos de fulgor mínimo e de entupimento de filtro a frio para purificação com sílica. ....	139
Figura 5.46 – Resultados de etanol, glicerol livre e total para purificação com sílica. ....	140
Figura 5.47 – Resultados de mono, di e tri para purificação com sílica. ....	140
Figura 5.48 – Resultados de teor de ésteres para purificação com sílica. ....	141
Figura 5.49 – Resultados de massa específica para biodiesel destilado. ....	142
Figura 5.50 – Resultados de viscosidade para biodiesel destilado. ....	142
Figura 5.51 – Resultados de enxofre para biodiesel destilado. ....	142
Figura 5.52 – Resultados de sódio+potássio, cálcio+magnésio e potássio para biodiesel destilado. ....	143
Figura 5.53 – Resultados de índice de iodo para biodiesel destilado. ....	143
Figura 5.54 – Resultados de índice de acidez para biodiesel destilado. ....	143
Figura 5.55 – Resultados de teor de água para biodiesel destilado. ....	144
Figura 5.56 – Resultados de contaminação total para biodiesel destilado. ....	144
Figura 5.57 – Resultados de resíduo de carbono para biodiesel destilado. ....	144
Figura 5.58 – Resultados de pontos de fulgor e de entupimento de filtro a frio. ....	145
Figura 5.59 – Resultados de etanol, glicerol livre e total. ....	145
Figura 5.60 - Mono-, di-, tri- e teor de éster mínimo para biodiesel destilado. ....	146

Figura 5.61 – Resultados de teor de ésteres para biodiesel destilado. ....	146
Figura 8.1 - Cromatograma Biodiesel de Soja Purificado com Água Acidificada .....	193
Figura 8.2 – Cromatograma Biodiesel de Soja Purificado com Sílica.....	194
Figura 8.3 – Cromatograma Biodiesel de Soja Destilado. ....	195
Figura 8.4 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Purificado com Água Acidificada .....	196
Figura 8.5 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Purificado com Sílica .....	197
Figura 8.6 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Destilado .....	198
Figura 8.7 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Purificado com Água Acidificada.....	199
Figura 8.8 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Purificado com Sílica.....	200
Figura 8.9 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Destilado.....	201

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 4.1 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento da prensagem dos grãos.....	34
Tabela 4.2 – Matriz do planejamento experimental central composto Algodão, Amendoim e Girassol (rotação x temperatura) .....	35
Tabela 4.3 - Matriz do planejamento experimental central composto Algodão (teor de umidade x rotação).....	35
Tabela 4.4 - Matriz do planejamento experimental central composto Amendoim (teor de umidade x rotação) .....	36
Tabela 4.5 - Matriz do planejamento experimental central composto Algodão (teor de umidade x temperatura) .....	36
Tabela 4.6 - Matriz do planejamento experimental central composto Amendoim (teor de umidade x temperatura) .....	37
Tabela 4.7 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento da transesterificação. ....	42
Tabela 4.8 – Matriz do planejamento experimental central composto da transesterificação .....	43
Tabela 4.9 – Massa de etanol conforme níveis do planejamento da transesterificação. ....	44
Tabela 4.10 – Custos de todos os insumos para produção de biodiesel.....	51
Tabela 5.1 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (rotação x temperatura) .....	54
Tabela 5.2 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (rot x temp). .....	55
Tabela 5.3 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim. ....	57
Tabela 5.4 – Repetição do experimento para prensagem do amendoim (rotação x temperatura).....	59
Tabela 5.5 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (rot x temp). .....	59
Tabela 5.6 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim (rotação x temperatura)...	60
Tabela 5.7 – Total de água removida ou adicionada para grãos de amendoim.....	62
Tabela 5.8 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (teor de umidade x temperatura). ....	63
Tabela 5.9 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (teor de umidade x temperatura).....	64
Tabela 5.10 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim. ....	64
Tabela 5.11 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).....	66
Tabela 5.12 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p).....	67
Tabela 5.13 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).....	67
Tabela 5.14 – Análises físico-químicas do óleo bruto de amendoim obtido por prensagem. ....	69
Tabela 5.15 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de amendoim .....	70
Tabela 5.16 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para biodiesel de amendoim.....	71

Tabela 5.17 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de amendoim .....	72
Tabela 5.18 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para biodiesel de amendoim .....	73
Tabela 5.19 – Volume de efluente para purificação do biodiesel de amendoim.....	75
Tabela 5.20 – Caracterização físico-química do biodiesel de amendoim .....	78
Tabela 5.21 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) prensagem do algodão (rotação x temperatura) .....	87
Tabela 5.22 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (rotação x temperatura) .....	88
Tabela 5.23 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do algodão .....	88
Tabela 5.24 – Total de água removida para caroços de algodão.....	90
Tabela 5.25 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do algodão (teor de umidade x temperatura) .....	90
Tabela 5.26 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (teor de umidade x temperatura).....	91
Tabela 5.27 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do algodão (rotação x teor de umidade).....	92
Tabela 5.28 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (rotação x teor de umidade).....	93
Tabela 5.29 – Resultados das análises físico-químicas do óleo bruto de algodão .....	93
Tabela 5.30 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de algodão.....	94
Tabela 5.31 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de algodão.....	95
Tabela 5.32 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de algodão .....	96
Tabela 5.33 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do girassol (rotação x temperatura I) .....	97
Tabela 5.34 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) prensagem do girassol (rotação x temperatura I) .....	98
Tabela 5.35 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do girassol .....	99
Tabela 5.36 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do girassol (rot x temp II) .....	101
Tabela 5.37 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do girassol (rot x temp II).....	101
Tabela 5.38 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do girassol .....	102
Tabela 5.39 – Resultados das análises físico-químicas do óleo de girassol.....	104
Tabela 5.40 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol.....	104
Tabela 5.41 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para biodiesel de girassol.....	105
Tabela 5.42 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de girassol .....	106
Tabela 5.43 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para rendimento em biodiesel de girassol.....	108
Tabela 5.44 – Caracterização físico-química do biodiesel de girassol.....	112

Tabela 5.45 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado.....	118
Tabela 5.46 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja.....	119
Tabela 5.47 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de soja. ....	120
Tabela 5.48 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para biodiesel de soja. ....	121
Tabela 5.49 – Caracterização físico-química do biodiesel de soja. ....	124
Tabela 5.50 – Quantificação do ésteres. ....	147
Tabela 5.51 – Quantificados dos triacilglicerídios.....	148
Tabela 5.52 – Quantificados dos diacilglicerídios. ....	148
Tabela 5.53 – Quantificação dos monoacilglicerídios ....	149
Tabela 5.54 – Preço de mercado para a saca de amendoim .....	151
Tabela 5.55 – Participação dos componentes no custo total de produção do óleo de amendoim por prensagem.....	153
Tabela 5.56 - Preço de mercado do óleo bruto de amendoim.....	153
Tabela 5.57 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de amendoim.....	155
Tabela 5.58 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de amendoim. ....	158
Tabela 5.59 –Comparação dos custos de produção do biodiesel de amendoim.....	158
Tabela 5.60 – Preço de mercado para a saca de girassol .....	160
Tabela 5.61 – Participação dos componentes no custo total de produção do óleo de girassol por prensagem .....	161
Tabela 5.62 - Preço de mercado do óleo bruto de girassol. ....	162
Tabela 5.63 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de girassol. ....	163
Tabela 5.64 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de girassol. ....	166
Tabela 5.65 –Comparação dos custos de produção do biodiesel de girassol. ....	166
Tabela 5.66 – Preço de mercado do óleo de soja.....	168
Tabela 5.67 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de soja. ....	170
Tabela 5.68 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de soja. ....	172
Tabela 5.69 –Comparação dos custos de produção do biodiesel de soja.....	172

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de biodiesel em rota etílica à partir de quatro matérias-primas. A primeira etapa do trabalho foi avaliar o processo de prensagem para extração de óleo de amendoim em casca, algodão com línter e girassol. Para isso foi utilizado um planejamento experimental, avaliando a influência da temperatura (25 a 110°C) e teor de umidade (4 a 13,95%) dos grãos e da rotação da prensa (85 a 119rpm), no rendimento em óleo bruto e também na qualidade do óleo para ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Para a extração do óleo de amendoim, a melhor condição obtida foi para a faixa de rotação entre 80 e 90rpm, temperatura entre 40 e 50°C e teor de umidade entre 8 e 12%, com 95,74% de óleo removido. Na prensagem do algodão, o melhor rendimento foi de 75,38% em óleo bruto, para rotação de 85rpm, teor de umidade de 9% e temperatura do grão entre 110 e 120°C. O maior rendimento em óleo bruto de girassol, 68,38%, para rotação da prensa entre 100 e 115rpm, temperatura do grão entre 25 e 30°C e teor de umidade próximo de 7%. A etapa seguinte foi a de transesterificação dos óleos brutos filtrados em laboratório, avaliando a influência da razão molar etanol:óleo e da concentração de catalisador metilato de sódio, no rendimento em biodiesel bruto. Para o biodiesel bruto de amendoim, o maior rendimento alcançado foi de 96,82% para razão molar de 9:1 e 3% de catalisador. A produção de biodiesel de algodão foi prejudicada pela alta acidez do óleo, que inviabilizou a reação química nas condições experimentais previstas neste trabalho. A transesterificação etílica do óleo de girassol apresentou rendimento máximo de 98,39% em biodiesel bruto para razão molar de 9:1 e 3% de catalisador. O óleo refinado de soja também foi utilizado, apresentando rendimento máximo em biodiesel bruto de 97,08% para razão molar de 15:1 e 3% de catalisador. Os pontos críticos obtidos em laboratório foram utilizados na transesterificação em reator piloto e o biodiesel produzido foi purificado por lavagem com água acidificada, sílica e por destilação, avaliando a qualidade do produto final conforme legislação da ANP. A destilação foi o melhor método de purificação para todas as amostras de biodiesel. Dentre as oleaginosas aqui estudadas, pode-se afirmar que o girassol foi a melhor para produção de biodiesel, apresentando um bom desempenho durante a prensagem, com bom rendimento em óleo, facilidade na transesterificação e na purificação. O cultivo do girassol contribui para o melhoramento do solo e a torta resultante da prensagem é rica em proteínas, com possibilidade de comercialização.

## **ABSTRACT**

The present work had as aim to evaluate biodiesel production using ethanol and four types of raw materials. In the first part of the study, the oil expression of hole peanut grain, cottonseed and sunflower was evaluated. A experimental design with two variables was used to estimate the influence of the independent variables: grain temperature (25 to 110°C), grain moisture content (4 to 13.95%) and expeller rotation (85 to 119rpm) on the crude oil and oil quality for its use in biodiesel production. The best condition for peanut oil expeller was: rotation from 80 to 90rpm, grain temperature from 40 to 50°C and grain moisture content from 8 to 12%, with a maximum oil recovered of 95.74%. For cottonseed oil expeller, the best oil yield was 75.38%, for 85rpm of expeller rotation, 9% of grain moisture content and grain temperature ranged from 110 to 120°C. Sunflower crude oil best results, 68.38%, was achieved for rotation ranged from 100 to 115rpm, grain temperature from 25 to 30°C and moisture content around 7%. The follow study was the transesterification of crude oils, evaluating the influence of molar ratio ethanol:oil and catalyst concentration sodium methylate, on the unpurified biodiesel yield. The higher unpurified peanut biodiesel yield was 96.82% using molar ratio of 9:1 and 3% of catalyst. Cottonseed biodiesel production was affected by oil high acid value so the chemical reaction not occurs in the experimental conditions provided in this work. Sunflower oil ethanolysis had the higher yield of 98.39% for a molar ratio of 9:1 with 3% of sodium methylate. Refined soybean oil was also used in biodiesel production; the maximum biodiesel yield was 97.08% for a molar ratio of 15:1 and 3% of catalyst. Critical experimental conditions obtained in laboratory scale were applied in small reactor and the biodiesel produced was purified with acid water, silica and distillation. All biodiesel samples had quality aspects evaluated concerning Brazilian legislation. Distillation was the best purification method for all biodiesel types. Amongst all oilseeds evaluated, sunflower had the best performance in all studies: oil expeller, oil yield, biodiesel production and biodiesel purification. Sunflower cultivation contributes for soil improvement and the cake resulting from oil expeller has a higher protein level and has market value.

# 1 INTRODUÇÃO

A situação energética mundial tem despertado muito interesse nos tempos atuais. Uma série de fatores tem motivado o homem a entender, pesquisar e propor alternativas para diversos problemas relacionados à energia, existentes no dia de hoje e outros tantos que virão, com o passar dos anos. Atualmente, a principal fonte energética, que movimenta o setor de transportes, responsável pela distribuição de alimentos, bens de consumo, transporte de pessoas e tantas outras aplicações de grande importância para a economia, é o óleo diesel.

O óleo diesel é um combustível fóssil e derivado do petróleo. Embora novas jazidas de petróleo estejam surgindo, ele ainda é uma fonte não renovável, que apresenta uma série de problemas, alguns de origem política, como os conflitos no Oriente Médio, origem econômica, como constantes oscilações nos preços e problemas ambientais, que estão sendo debatidos com frequência na atualidade, devido principalmente ao aquecimento global enfrentado pelo planeta.

É neste contexto que tem surgido muitas pesquisas abordando o tema de combustíveis alternativos, tanto no Brasil quanto ao redor do mundo. O Brasil com sua produção de etanol ocupa um lugar de destaque no contexto mundial, o que facilita seu ingresso em pesquisas relacionadas a outros biocombustíveis, como o biodiesel.

O biodiesel é hoje o mais adequado substituto ao óleo diesel. O governo brasileiro autorizou sua mistura ao diesel comercializado, permitindo assim uma economia no consumo e também uma redução na poluição do meio ambiente. As pesquisas com biodiesel estão avançando a cada dia. No Brasil o enfoque maior é dado na produção do biodiesel em rota etílica, uma vez que o etanol é produzido em larga escala no país e dessa forma o biodiesel produzido será menos poluente do que aquele produzido na rota metílica. No mundo, o enfoque tem sido dado em processos alternativos à transesterificação, com a utilização de catalisadores heterogêneos, e predominância da rota metílica. O biodiesel produzido hoje no Brasil usa em grande parte o óleo de soja, e apresenta ainda um alto custo de produção, com aproximadamente 80% ligado a matéria-prima principal: óleo vegetal.

A situação atual do biodiesel no Brasil pode ser verificada com os dados do 16º leilão de biodiesel realizado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), em novembro de 2009, onde

foi observado reajuste no preço de mercado que passou de R\$2,27 o litro no leilão anterior para R\$ 2,33 o litro. Para o próximo leilão, que deve acontecer no final de fevereiro, visando o abastecimento no segundo trimestre de 2010, a expectativa é de nova alta. A produção atual está fortemente sustentada no óleo de soja. Devido a crise econômica mundial em 2008 o óleo de soja sobrou no mercado, sendo beneficiado então pela produção de biodiesel, evitando maiores prejuízos aos produtores de óleo (BRASIL, 2008).

O governo federal e a iniciativa privada irão lançar até março de 2010 uma agenda conjunta para os próximos cinco anos com o objetivo de ampliar a produção nacional de biodiesel. Segundo o Ministério da Agricultura há a necessidade de diversificação das matérias-primas. Atualmente estão sendo desenvolvidas pesquisas com vários produtos, como semente de girassol, pinhão manso, óleo de dendê, canola e até cana-de-açúcar como fonte de álcool, mas ainda é importante buscar outras fontes de biodiesel. Como algumas das culturas utilizadas para a produção do combustível são perenes, com ciclo de vida longo, é importante haver planejamento a médio prazo.

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o total de biodiesel produzido no Brasil entre os anos de 2005 e 2009 foi de 2,9 bilhões de litros. O maior produtor no período foi o estado do Rio Grande do Sul, com cerca de 25% da produção nacional, seguindo dos estados de Mato Grosso e Goiás, com 20,2% e São Paulo, com 15%. A produção em 2009 foi em média 36,1% maior do que a de 2008 (BRASIL, 2008).

A principal rota tecnológica para produção de biodiesel é a transesterificação, que é uma reação química simples e pode ser feita em qualquer escala, desde laboratorial, usando poucos litros de óleo até uma escala industrial, produzindo milhões de litros de biodiesel. Consiste na reação entre o óleo ou gordura com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (geralmente homogêneos e básicos, tais como o metilato de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio). Os estudos de catalisadores heterogêneos e lipases estão crescendo, no entanto a catálise homogênea básica ainda é a mais empregada, dada a sua facilidade e condições reacionais moderadas (tempo, temperatura e pressão).

Quanto aos álcoois, o etanol é o mais indicado para a produção do biodiesel brasileiro. O etanol, por ser produzido por fontes renováveis é totalmente independente do petróleo,

apresenta um átomo extra de carbono que aumenta seu calor de combustão e o número de cetano do biodiesel produzido, reduzindo seu ponto de névoa (ENCINAR *et al.*, 2007).

Alguns inconvenientes são observados durante a transesterificação etílica. Quimicamente, pode-se afirmar que a formação de ésteres etílicos utilizando catálise básica é mais difícil que a formação de ésteres metílicos. Outro problema encontrado está relacionado à formação de emulsões estáveis durante a etanólise. Tanto o metanol quanto o etanol não são miscíveis com os triacilglicerídios a temperatura ambiente e durante a reação, ocorre a formação de emulsões. As emulsões formadas na metanólise são facilmente e rapidamente quebradas para formar a camada de glicerol. Já na etanólise, as emulsões formadas são bem mais estáveis e complicam seriamente a separação e purificação dos ésteres (ZHOU *et al.*, 2003 e ISSARIYAKUL *et al.*, 2007).

A separação de fases também foi tida como etapa crítica no trabalho desenvolvido por Kucek *et al.* (2007), podendo causar até a inviabilidade técnica da etanólise. Neste trabalho, os autores só conseguiram separar as fases após a total evaporação do álcool residual. Isso devido ao fato do etanol ter afinidade química tanto pela fase éster quanto pela fase glicerínica.

A produção de biodiesel é considerada simples, mas na prática podem-se observar diversos fatores que afetam tecnicamente o processo, limitando rendimento e aumentando os custos. Ampliar a gama de matérias-primas, bem como utilizar o etanol nas reações em grande escala e investir em métodos de purificação ecologicamente corretos, poderá tornar o biocombustível mais competitivo, fortalecendo sua presença na matriz energética nacional.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho teve como objetivo geral o estudo da produção de biodiesel em laboratório e reator piloto, através da transesterificação etílica de óleos brutos de algodão, amendoim e girassol, obtidos da prensagem, e do óleo refinado de soja.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram:

1. Avaliar a influência da temperatura e teor de umidade dos grãos, e da rotação da prensa, durante a extração de óleos por prensagem utilizando Metodologia de Superfície de Resposta (RSM);
2. Avaliar a influência da razão molar etanol:óleo e concentração de catalisador na transesterificação etílica dos óleos brutos de algodão, amendoim e girassol, e óleo refinado de soja, em escala laboratorial, através da Metodologia da Superfície de Resposta (RSM);
3. Escolher a melhor condição de transesterificação obtida em laboratório para aplicar em reator piloto;
4. Avaliar três diferentes métodos de purificação do biodiesel, caracterizando o combustível conforme a legislação vigente;
5. Comparar as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel quanto ao rendimento em óleo e facilidade de transesterificação;
6. Comparar os métodos de cromatografia gasosa (oficial) e líquida;
7. Estimar os custos de produção de biodiesel para cada matéria-prima e cada método de purificação.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 BIODIESEL

#### 3.1.1 Histórico

O óleo vegetal como combustível remonta de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim no motor por ele desenvolvido. Em 1940, colônias européias na África eram auto-suficientes em óleo de palma e durante a 2ª Guerra, os óleos vegetais eram combustíveis de emergência (KNOTHE, 2002). As diversas crises do petróleo ampliaram pesquisas sobre biocombustíveis. No Brasil, desde o início da década de 70 o uso dos óleos vegetais como combustível vem sendo estudado (CÁNEPA, 2003).

A primeira patente nacional em biodiesel foi de Expedito Parente, em 1980. Em 1983, o Brasil realizou testes pelo projeto OVEG (Programa Nacional de Energia de Óleos Vegetais), comprovando a viabilidade técnica do biodiesel, embora com custos que superavam o do diesel de petróleo (CÁNEPA, 2003). Embora promissor, pouco se investiu em biodiesel no país desde 1980. A retomada se deu por constantes turbulências no mercado internacional de petróleo somada às pressões sobre o setor automotivo quanto a questão ambiental, fazendo com que o governo iniciasse um novo trabalho visando a inserção de óleos vegetais transesterificados na matriz energética (RAMOS *et al.*, 2003).

Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia instituiu através da Portaria nº 702, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL), para promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel, a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais (BRASIL, 2009a).

Em 2003, a Comissão Executiva Interministerial do biodiesel formada pela Casa Civil, Ministérios, Petrobrás, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Agência Nacional do Petróleo (ANP) e Embrapa, implementou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em 2004, estabeleceram-se parâmetros de qualidade e estrutura da cadeia produtiva. Para viabilizar o biodiesel, o Ministério da Fazenda o isentou de tributações, incentivando a agricultura familiar na produção de matéria-prima e houve a edição

da Medida Provisória nº 214 incluindo o biodiesel entre os combustíveis para abastecimento. Em janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira (BRASIL, 2009b).

Em 2007 o Brasil importou 5 bilhões de litros de diesel e em 2006, 40 bilhões de litros de diesel foram consumidos somente no setor de transportes, responsável por 78% do consumo de diesel no país. Em julho de 2009 a mistura de 4% do biodiesel ao diesel comercializado se tornou obrigatória (BRASIL, 2009). O aumento na demanda exigirá aprimoramento e desenvolvimento tecnológico de toda a cadeia produtiva, desde o plantio de oleaginosas, otimização das indústrias, controle de qualidade e logística.

### **3.1.2 Transesterificação**

Quimicamente, define-se biodiesel como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido de triacilglicerídeos (BRASIL, 2008). Os triacilglicerídeos, óleos, poderiam ser usados em seu estado natural nos motores, mas alguns problemas são observados: alta viscosidade, alto teor de ácidos graxos livres, oxidação com formação de gomas, polimerização durante o armazenamento e combustão, e depósitos de carbono. A adequação do óleo para uso em motores se dá, segundo a literatura, por: mistura simples ao diesel, pirólise, micro-emulsificação, esterificação e transesterificação (MA & HANNA, 1999).

Esterificação e transesterificação são os métodos mais utilizados, e também os únicos dentre os supracitados, que levam a produção do biodiesel conforme a definição química apresentada anteriormente (VAN GERPEN & KNOTHE, 2005).

Transesterificação é uma reação reversível em 3 etapas, com triacilglicerídeo reagindo com álcool na presença de catalisador: triacilglicerídeo é quebrado formando um éster, seguida da quebra do diacilglicerídeo, formando outro éster e finalmente a quebra do monoacilglicerídeo, formando o terceiro éster e glicerol. A estequiometria mínima para que ocorra a reação é 1 mol de triacilglicerídeo para 3 de álcool, mas um excesso é sempre necessário para a formação dos produtos, sendo que as faixas otimizadas são mencionadas em diversos trabalhos (MEHER *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007a; ENCINAR *et al.*, 2007; ZAGONEL *et al.*, 2003).

### 3.1.3 Aspectos reacionais

O mecanismo da reação de transesterificação está mostrada na Figura .3.1

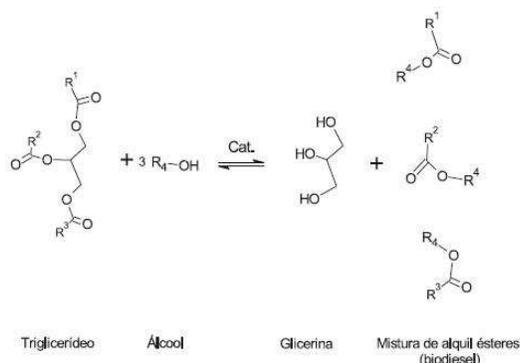


Figura 3.1 – Mecanismo da reação de transesterificação.

Alguns problemas ocorrem durante a reação de transesterificação, contribuindo para diminuir a qualidade do biodiesel produzido, além de reduzir a eficiência do processo.

A formação de sabões é um problema comum durante a produção de biodiesel. São várias as causas que contribuem para sua formação: quantidade inadequada de catalisador ou álcool, matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres e excesso de água presente no meio reacional. É o resultado da reação entre o catalisador alcalino com os ácidos graxos livres, contribuindo para o aumento da concentração de mono-, di- e triacilglicerídios no produto final. A presença do sabão durante a reação leva a problemas de separação de fases, contribuindo inclusive para a perda do produto final e causa a emulsificação quando é feita a purificação por lavagem com água acidificada (COOKE, 2007).

Segundo estudos de Leung & Guo (2006), uma grande quantidade de sabões foi observado durante experimentos utilizando excesso de catalisador NaOH, o qual foi responsável pela diminuição do rendimento. Isso é explicado pelo fato de que o excesso do catalisador alcalino causa um aumento na participação dos triacilglicerídios na reação de saponificação com o NaOH produzindo assim mais sabão, e por consequência reduzindo o rendimento em éster. Os sabões contribuem para um aumento nos custos pela necessidade de uma etapa de purificação do biodiesel. Quando a matéria-prima utilizada na fabricação do biodiesel é rica em ácidos graxos livres, além da reação para formação dos ésteres, ocorrem reações secundárias, para a formação de sabões. As impurezas no óleo não são reagidas, e são acumuladas no produto final, contribuindo para a baixa qualidade do biodiesel.

A formação de ésteres etílicos com catalisadores básicos é difícil se comparada a formação de ésteres metílicos, especialmente pela formação de emulsões estáveis durante a etanólise. Na etanólise, estas emulsões são muito mais estáveis e sérios problemas de separação e purificação são enfrentados. As emulsões se formam em parte pela formação de intermediários de mono e diacilglicerídios, que possuem grupos de hidroxilas polares e cadeias de hidrocarbonetos apolares. Esses intermediários são forte agentes ativos de superfície e são usados como na indústria de alimentos, como emulsificantes (ZHOU *et al.*, 2003).

Durante a alcoólise, o catalisador, geralmente hidróxidos de sódio ou de potássio, é dissolvido na fase polar do álcool, e então transferido ao triacilglicerídio para que ocorra a reação. Entretanto, a reação é inicialmente controlada pela transferência de massa e não é esperada uma cinética homogênea. Quando a concentração desses intermediários, mono e diacilglicerídios, atinge um nível crítico, as emulsões se formam. O fato do grupo apolar no etanol ser maior que no metanol, é tido como fator crítico na estabilização das emulsões. Entretanto, quando as concentrações de mono- e di- são muito baixas, então as emulsões tornam-se instáveis. Isso enfatiza a necessidade da reação ser a mais completa possível, reduzindo o máximo possível as concentrações de mono- e di- (ZHOU *et al.*, 2003).

### **3.1.4 Etanol e metanol**

Na Europa e América do Norte, o uso do metanol é quase que obrigatório, uma vez que nessas regiões este álcool, de origem petro-química, está amplamente disponível. Já no Brasil há uma forte tendência ao uso do etanol como agente de transesterificação, contribuindo para a cadeia produtiva da cana-de-açúcar, tornando o biodiesel um combustível de natureza verdadeiramente renovável (RAMOS *et al.*, 2003).

A metanólise é bem conhecida devido a seu uso na indústria nos últimos 50 anos, para simplificar a produção de sabões e detergentes. Já a etanólise não é tão estudada, como é possível notar por vários estudos de pesquisadores sobre a produção de biodiesel em rota metílica (MA & HANNA, 1999; VICENTE *et al.*, 1998).

O metanol é o mais utilizado, principalmente pelo baixo custo se comparado ao etanol (VERZIU *et al.*, 2008), no entanto é altamente tóxico, podendo ser absorvido pela pele além de

quando dissolvido na água, não é detectado, logo, qualquer respingo representa um sério problema. Como a importância ambiental tem ganhado muito reconhecimento na nossa sociedade, o etanol vem ganhando importância, inclusive fora do Brasil (PETERSON *et al.*, 1996). Sua principal vantagem é a rápida separação entre glicerol e éster, uma vez que este álcool possui maior afinidade com o glicerol, permitindo a fácil decantação ao término da reação (FERRARI *et al.*, 2005). O etanol possibilita a produção de um biodiesel de fontes 100% renováveis, além de poder ser usado simultaneamente na extração de óleo e transesterificação (VERZIU *et al.*, 2008). O Brasil deverá se adequar ao etanol para produção industrial de biodiesel, minimizando custos de produção (FERRARI *et al.*, 2005).

Comparado com metanol, o etanol é mais seguro de ser manuseado em uma indústria, uma vez que os efeitos tóxicos a pessoa por exposição aos vapores são reduzidos. O carbono extra na molécula de álcool é passado ao biodiesel, aumentando assim seu poder calorífico e o número de cetano (PETERSON *et al.*, 2002).

### **3.1.5 Otimização da produção de biodiesel**

A transesterificação de óleos vegetais tem seu rendimento afetado por algumas condições experimentais, como a razão molar entre álcool e óleo, concentração de catalisador, temperatura reacional, tempo reacional e velocidade de agitação (MEHER *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007b).

Domingos *et al.* (2004) estudaram a transesterificação etílica de óleo bruto de girassol por meio de um planejamento experimental. No planejamento foi avaliado a influência da razão molar álcool:óleo, concentração de catalisador e temperatura no rendimento em biodiesel. Para isso os níveis estudados foram entre 6:1 e 12:1, para a razão molar etanol:óleo, 0,4 a 1,2% de catalisador por massa de óleo reagida e temperaturas entre 40 e 70°C. A caracterização do óleo mostrou que a amostra apresentava um índice de acidez de 2,4 mg KOH/g. Como resultados, foi observada uma tendência de aumento no rendimento em biodiesel quando ocorria um aumento na razão molar, para reações conduzidas com concentração de catalisador próximas ao nível máximo e temperaturas reacionais brandas. Quanto a separação de fases, esta aconteceu espontaneamente após a evaporação do álcool das amostras de biodiesel bruto, e o rendimento máximo em ésteres foi de 90%. O valor observado

no rendimento era o esperado pelos autores, que explicam que rendimentos próximos a 100% nunca são esperados, uma vez que a reação de transesterificação é reversível, não permitindo a obtenção de tais rendimentos em uma única etapa reacional e somado a isso, a existência de um reacional alcalino, acarreta em perdas devidas a reações de saponificação quando o índice de acidez da matéria-prima está acima de que 2 mg KOH/g.

Bouaid *et al.* (2009) desenvolveram um planejamento experimental avaliando a influência da temperatura (entre 22,6 e 37,1°C) e da concentração de catalisador (0,896 e 1,604%) no rendimento em biodiesel de *Brassica carinata*. A temperatura apresentou um efeito positivo, indicando que o aquecimento é necessário para permitir a solubilidade do etanol no meio reacional, aumentando a velocidade de reação. A baixas temperaturas, quando começa a agitação, ocorre a formação de emulsões. A reação de transesterificação acontece na interface das gotas de álcool no óleo, e logo que o primeiro etil éster é formado, o álcool solubiliza progressivamente uma vez que os ésteres são solventes mútuos para o álcool e o óleo. O efeito de interação entre concentração de catalisador e temperatura mostrou que níveis mais altos favorecem as reações secundárias, como a saponificação dos triacilglicerídios, reduzindo o rendimento. Como a acidez do óleo era 1,69 mg KOH/g, outra reação secundária é a neutralização dos ácidos graxos livres, também produzindo sabões de potássio e reduzindo o rendimento. Devido a sua polaridade, os sabões dissolvem-se na fase glicérica durante a separação de fases, além de aumentar a solubilidade dos ésteres etílicos no glicerol. Estas duas reações secundárias são indesejáveis pois acarretam em perdas consideráveis de rendimento e dificultam a purificação.

A transesterificação etílica de óleos vegetais também foi estudada por Encinar *et al.* (2002). Diversos fatores foram avaliados, para verificar suas influências no rendimento em biodiesel: temperatura, concentração e tipo de catalisador e razão molar etanol:óleo. A faixa de razão molar avaliada foi entre 3:1 a 15:1 e concentração de catalisador entre 0,25 e 1,5% (em relação a massa de óleo). Para 30 minutos de reação, o rendimento obtido foi de 90%, para as condições reacionais de 1% de catalisador (NaOH) e razão molar de 12:1 (etanol:óleo).

A alta concentração de etanol interfere na separação da glicerina, pois aumenta a solubilidade entre os constituintes da mistura. Este excesso de álcool apresenta uma tendência, segundo os autores, de favorecer a conversão de di em mono, mas ocorre também uma

recombinação dos ésteres e glicerina em mono devido ao aumento constante em suas concentrações durante a reação, comportamento oposto ao das reações com baixo teor de álcool (ENCINAR *et al.*, 2007).

A transesterificação etílica do óleo de soja degomado foi avaliada por um planejamento experimental. Foram avaliadas a influência da razão molar e concentração de catalisador no rendimento em biodiesel. Para isso, as razões molares variaram entre 6:1 e 10:1 (etanol:óleo) e a concentração de catalisador por massa de óleo reagida, entre 0,2 e 0,6%. O maior rendimento (91,5%) foi obtido para uma razão molar de 10:1 e 0,8% de KOH. Os dois fatores avaliados tiveram efeitos positivos no rendimento, sendo que a razão molar etanol:óleo apresentou o efeito mais significativo (ZAGONEL *et al.*, 2003).

O óleo do nabo forrageiro foi transesterificado em rota etílica, através de um planejamento experimental com otimização dos experimentos. A razão molar foi variada entre 6:1 e 12:1 etanol:óleo e a concentração do catalisador por massa de óleo variou entre 0,4 e 0,8%. O índice de acidez do óleo utilizado era de 0,12 mg KOH/g, valor este considerado adequado para transesterificação por catálise básica. Nos experimentos com razão molar de 6:1 etanol:óleo e 0,4% de catalisador, a separação das fases glicerina-éster não foi observada. A razão molar teve o maior efeito, positivo, seguido da interação razão molar x catalisador (negativo), catalisador quadrático (negativo) e razão molar quadrática (negativo). O ponto ótimo foi relacionado a razão molar de 11,7:1 etanol:óleo e 0,4% de concentração de catalisador por massa de óleo (DOMINGOS *et al.*, 2008).

### **3.1.6 Purificação**

Após a reação, ocorre a separação da glicerina e dos ésteres metílicos ou etílicos, que só são denominados de biodiesel, após atingirem as especificações apropriadas, ou seja, após a eliminação de contaminantes, tais como a glicerina livre, sabões, metais, excesso de álcool, catalisador, entre outros (COOKE, 2007).

Dentre os tratamentos mais aplicados para a purificação do biodiesel encontrados na literatura, está a lavagem com água e água acidificada. No entanto, segundo o estudo de

Predojevic (2008), são poucos os trabalhos que comparam a eficiência entre os diversos tipos de tratamentos existentes.

A grande vantagem da lavagem é a eficiente remoção de glicerol e etanol, e dos resíduos de sais de sódio e sabões, estes últimos dependentes dos ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas originais (BERRIOS & SKELTON, 2008). Enweremadu & Mbarawa (2009) acrescentam que a lavagem também pode remover óleo vegetal não reagido, os triacilglicerídios. O uso da água acidificada reduz a formação de emulsões durante a lavagem, causada pela formação de sabões (WYATT *et al.*, 2005).

Já as desvantagens, tais como: pode haver a indisponibilidade de água, exigência de um pré-tratamento antes da lavagem, diminui o rendimento devido a perda do biodiesel no efluente, tempo e custo para secagem dos ésteres. Altos níveis de sabões podem causar a emulsificação, exigindo múltiplas lavagens para que seja atingida a especificação, afetando a separação de fases e com potencial perda do produto emulsificado. Com isso, um longo tempo de decantação é exigido, além de altos investimentos com centrifugação. Outro grande investimento fica por conta do tratamento dos efluentes (COOKE, 2007).

Berrios & Skelton (2008) avaliaram a influência de diversas velocidades de agitação e relação biodiesel/água de lavagem, encontrando condições ótimas para 0,5 parte de água para 1 parte de biodiesel, 200 rpm e 30 minutos de duração.

O efluente da purificação com água acidificada apresenta DQO (demanda química de oxigênio) 18,4 mg/L, pH de 6,7, condutividade 1119  $\mu$ S/cm, sólidos suspensos totais 8850 mg/L, sólidos suspensos voláteis 8750 mg/L e sólidos suspensos minerais 100 mg/L (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001).

Na indústria, vem sendo empregada a chamada lavagem a seco, por meio de resinas de troca iônica e silicatos de magnésio, para neutralizar impurezas, com a vantagem de não produzir efluentes líquidos. Tais práticas não possuem resultados comprovados cientificamente sendo apenas encontradas informações nos respectivos catálogos fornecidos por seus fabricantes (BERRIOS & SKELTON, 2008).

TriSyl® é uma sílica gel micronizada de alta pureza, desenvolvida para remover eficientemente fosfolipídios, sabões, traços metálicos, compostos oxidados e demais

contaminantes polares presentes em óleos vegetais, gorduras comestíveis, sebos e oleoquímicos. Sua utilização permite, através do processo de adsorção seletiva, aumentar a eficiência de argilas e/ou desodorização, potencializando a remoção de pigmentos presentes em menores concentrações. São quimicamente inertes, atuando apenas por adsorção física, não interferindo na estrutura dos ácidos graxos. Assemelham-se a uma esponja, com incontáveis túneis entre si, por onde os contaminantes presentes no óleo são adsorvidos e encapsulados (GRACE DAVISON, 2009).

A destilação é a etapa final na industrialização do biodiesel, para produzir um combustível dentro das especificações. A destilação em batelada envolve a separação da mistura colocada inicialmente em um pote e o fracionamento é feito até que certa quantidade de produto desejada seja destilada e se atinja o grau de pureza desejado. A composição do topo varia com o tempo durante a operação. Alguns destes cortes serão produtos desejados, os outros serão cortes intermediários fora de especificação que podem ser misturados com uma nova carga do processo e então separados. A fração residual do fundo pode ser ou não recuperada como produto final (LUZ JUNIOR, 1993). É composta dos seguintes equipamentos: refeedor, equipamento no qual a mistura líquida a ser destilada é colocada, e onde será fornecido o calor necessário para o processo; coluna de retificação colocada sobre o refeedor, que pode ser de pratos ou de recheio; condensador acoplado à coluna e tanques para que sejam estocados o produto final e os cortes realizados durante a operação da coluna.

### **3.1.7 Especificações e caracterização do biodiesel**

A produção de biodiesel envolve uma grande variedade de técnicas e grande diversidade de oleaginosas, tornando o processo uma prática com muitas variáveis. A complexidade destas variáveis fornece óleos com diferentes características, fazendo com que a determinação de parâmetros e normas que definam padrões de qualidade para o biodiesel seja de fundamental importância (MARQUES *et al.*, 2008).

Produzir um biodiesel com alta pureza é imprescindível, já que a presença de contaminantes pode deteriorar o combustível, criando depósitos no motor e obstrução no filtro. Esses contaminantes podem estar presentes no óleo, álcool e catalisador, bem como no produto final como a presença de glicerol e dos intermediários da reação, como mono e

diacilglicerídios. Outro fator que afeta a qualidade do biodiesel é sua armazenagem inadequada, que pode favorecer a absorção de umidade e oxidação, aumentando assim as impurezas no combustível (KNOTHE, 2006).

Serão discutidas a seguir as propriedades monitoradas pela ANP (BRASIL, 2008b).

Massa específica a 20°C: seu valor irá depender da composição em ácidos graxos da matéria-prima constituinte do biodiesel e também da presença de impurezas (TAT & GERPEN, 2000), não sendo influenciada pelos métodos de produção ou etapas de purificação (MITTELBAACH, 1996). A densidade afeta diretamente o desempenho do motor. Muitos indicadores de desempenho, como número de cetano e calor de combustão, estão relacionados a densidade (TAT & GERPEN, 2000). A injeção em sistemas a diesel medem o combustível pelo volume, logo uma mudança na densidade irá influenciar a potência de saída do motor devido a uma diferente massa de combustível injetada (ALPTEKIN & CANAKCI, 2009).

Viscosidade cinemática a 40°C: está correlacionada com o teor de triacilglicerídios não reagidos (MITTELBAACH, 1996). Entre as propriedades físicas, a viscosidade é uma das mais importantes, já que afeta a atomização do combustível na câmara de combustão podendo provocar, entre outros problemas, a formação de depósitos. O valor da viscosidade aumenta conforme aumenta a cadeia do éster e com o grau de saturação (MEHER *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2006; KNOTHE, 2005a; KNOTHE & STEIDLEY, 2005). Baixos valores de viscosidade podem causar derramamento no sistema de combustível, enquanto altos valores podem causar uma baixa atomização do combustível, exigindo mais energia para bombeá-lo além de aderir nos elementos da bomba e injetores (ENCINAR *et al.*, 2005; KINAST, 2003; SCHWAB *et al.*, 1987). Altas viscosidades também causam mais problemas em clima frio já que a viscosidade aumenta quando a temperatura diminui (TAT & GERPEN, 2000; KNOTHE & STEIDLEY, 2007). Durante o armazenamento do biodiesel ocorre o aumento na viscosidade, devido a formação de compostos poliméricos oxidados, que forma gomas e sedimentos. A formação de espécies de alto peso molecular é a razão pela qual a viscosidade pode ser usada como verificação da qualidade do biodiesel armazenado (BOUAID *et al.*, 2009).

Teor de água: a água presente no biodiesel pode estar sob a forma de água dissolvida ou não dissolvida. No primeiro caso, essa água pode provocar reação indesejada formando

ácidos graxos livres que causam problemas no motor. Já a água livre, provoca corrosão e o desenvolvimento de microorganismos. Os sedimentos podem reduzir o fluxo de óleo para o tanque na câmara de combustão (KNOTHE, 2006). Além disso, a água pode reduzir o tempo de estocagem do biodiesel, levando a separação da água quando o biodiesel for misturado ao diesel. É sabido que o biodiesel é mais higroscópico que o diesel de origem mineral e durante a estocagem, pode absorver água a concentrações de aproximadamente 1000 ppm (MITTELBAACH, 1996).

Contaminação total: fornece o teor de substâncias insolúveis presentes no combustível, expresso como fração mássica. Os sólidos contaminantes causam entupimentos no filtro e injetores (MARQUES *et al.*, 2008). A contaminação total está relacionada a presença de minerais, ácidos graxos livres, glicerídios (mono, di e tri), glicerol livre e total.

Ponto de fulgor: é a menor temperatura na qual uma fonte de ignição é capaz de causar a combustão do vapor do líquido em análise. O ponto de fulgor é diretamente influenciado pelo teor de álcool contaminante no biodiesel (KNOTHE, 2006). Uma das grandes vantagens o biodiesel é seu ponto de fulgor ser maior que o do diesel. Entretanto, o valor ponto de fulgor não afeta a combustão diretamente, o que favorece que o biodiesel seja estocado, manuseado e transportado de forma mais segura (CARO *et al.*, 2001).

Teor de éster: indica o grau de pureza do biodiesel (BRASIL, 2008b).

Resíduo de carbono: é o resíduo total obtido quando uma amostra de combustível é submetida à evaporação e à pirólise (BRASIL, 2008b). É tido como uma dos mais importantes indicadores da qualidade do biodiesel. Está relacionado ao conteúdo de glicerídios, bem como de ácidos graxos livres, sabões, catalisador remanescente e outras impurezas (MITTELBAACH, 1996).

Cinzas sulfatadas: o teor de cinzas é um indicativo da concentração de aditivos contendo metais. Na ausência de fósforos, metais como o bário, cálcio, magnésio, sódio e potássio são convertidos aos seus sulfatos; zinco e estanho são convertidos a óxidos (MARQUES *et al.*, 2008). As cinzas podem estar presentes sob a forma de sólidos abrasivos, sabões metálicos solúveis e resíduos do catalisador. Podem causar saturação dos filtros e desgaste em diversas partes do motor (KNOTHE, 2006).

Na transesterificação feita com óleo refinado e catalisador alcalino, o conteúdo de cinzas é principalmente devido a concentração de sabões remanescentes. Quando o óleo utilizado não é refinado, o valor de cinzas também é correlacionado ao teor de fósforo (MITTELBAACH, 1996).

Enxofre total: o enxofre, bem como o fósforo, são venenos de catalisadores. O biodiesel em geral é livre de enxofre (KNOTHE, 2006). Seu valor depende principalmente da escolha do óleo vegetal e não pode ser influenciado pelos métodos de produção ou etapas de purificação (MITTELBAACH, 1996).

Sódio + Potássio: indicam a presença de sabão ou catalisador no biodiesel (MARQUES *et al.*, 2008).

Cálcio + Magnésio: indicam a presença de sabão (MARQUES *et al.*, 2008).

Fósforo: a presença do fósforo está relacionada ao grau de refino matéria-prima de origem, tendo os óleos refinados um teor de poucos ppm enquanto os não refinados, teores acima de 100 ppm, que corresponde a um teor de fosfatídios de 0,25%. Durante a transesterificação com catalisador alcalino, o teor de fósforo pode ser reduzido de mais de 100 ppm para aproximadamente 20-30 ppm, levando a um teor de cinzas de 0,04%, aproximadamente. Para reduções maiores, etapas de purificação são necessárias. Altos teores de fósforo no biodiesel podem levar a emissões de particulados (MITTELBAACH, 1996).

Corrosividade ao cobre: mede a corrosão causada em tira de cobre pelo biodiesel (BRASIL, 2008b).

Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF): as propriedades a frio do biodiesel são consideradas problemáticas. Os ésteres, principalmente os saturados, tendem a formar cristais a temperaturas mais baixas, o que pode ocasionar entupimento de filtros e injetores no motor (KNOTHE, 2005a). É a mais alta temperatura na qual um dado volume de líquido é impedido de atravessar um filtro padrão (BRASIL, 2008b). Gomez *et al.* (2002) e Wyatt *et al.* (2005) reportaram que os valores do PEFF aumentam com a porcentagem de saturação da matéria-prima que originou o biodiesel.

Índice de acidez: é a massa de KOH necessária para neutralizar 1 g de amostra. Mede o teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel (MARQUES *et al.*, 2008). É um indicador

da qualidade do produto, bem como um indicador da estabilidade do combustível já que o índice de acidez pode aumentar com o tempo conforme ocorre a degradação devido a presença de água ou ar (WAYNICK, 2005; VAN GERPEN *et al.*, 2004).

Glicerina livre, glicerina total, tri-, di- e monoacilglicerídios: a contaminação do biodiesel pela glicerina se dá sob duas formas, a glicerina livre, e a glicerina parcial ou totalmente esterificada, que são os mono e diacilglicerídios, intermediários da transesterificação, ou, ainda, o óleo não reagido (triacilglicerídio) (KNOTHE, 2005a). A glicerina livre e a ligada dependem principalmente do processo técnico de transesterificação, e são os principais parâmetros para definir a qualidade do biodiesel. Durante a transesterificação, a glicerina livre pode ser facilmente removida por lavagens, entretanto, um teor baixo de glicerídios só pode ser atingido pelo uso de catalisadores específicos e condições reacionais, ou por destilação do produto final (MITTELBAACH, 1996).

A glicerina livre resulta da incompleta separação do éster e glicerol após a reação de transesterificação, e pode causar separação no combustível e problemas de compatibilidade de materiais. Glicerídios têm um ponto de ebulição muito mais alto que biodiesel ou diesel convencional, e pode levar ao depósito de carbono no motor ou causar problemas de durabilidade nos mesmos (McCORMICK *et al.*, 2005; VAN GERPEN *et al.*, 2004). Altos teores de glicerina livre podem causar problemas de estocagem do combustível e de formação de emissões com alto teor de aldeídos. Altos teores de glicerídios, principalmente de triacilglicerídios, podem causar formação de depósitos no sistema de injeção, no pistão e nas válvulas (MITTELBAACH, 1996).

Quanto ao mono, di e triacilglicerídio, seus valores dependem significativamente do processo de transesterificação, e influenciam as características de combustão (MITTELBAACH, 1996). Pela legislação europeia (EN 14214) as concentrações destes compostos são limitadas em 0,8% para mono e 0,2% para di e tri.

Metanol ou Etanol: o álcool usado em excesso tende a se dissolver principalmente na glicerina, durante a separação das fases. A parte dissolvida no biodiesel é separada por evaporação. A presença de álcool no biodiesel modifica propriedades como viscosidade, massa específica e ponto de fulgor (MARQUES *et al.*, 2008).

Índice de iodo: é uma medida do grau de insaturação dos ésteres graxos. As ligações insaturadas estão envolvidas nos processos oxidativos que levam à degradação do biodiesel na armazenagem (MARQUES *et al.*, 2008). A limitação dos ácidos graxos insaturados pode ser necessária devido ao fato que o alto aquecimento dos insaturados resulta na polimerização dos glicerídios. Isso pode levar a formação de depósitos ou a deteriorização do óleo lubrificante. Este efeito aumenta com o número de duplas ligações na cadeia do ácido graxo. O autor acredita ser melhor limitar o teor de ácidos graxos insaturados, como o ácido linolênico, do que limitar o grau de insaturação através do índice de iodo (MITTELBAACH, 1996).

Estabilidade à oxidação: oxidação é uma série de reações químicas caracterizadas pelo decréscimo no total de insaturados do biodiesel devido a eliminação do hidrogênio adjacente a dupla ligação e a formação de radicais livres (NAZ *et al.*, 2004). Ocorrem normalmente em posições alílicas dos ésteres graxos insaturados (KNOTHE, 2005a). Em se tratando de biodiesel, problemas relacionados à sua deterioração durante o armazenamento são esperados, e são mais severos do que aqueles observados no diesel convencional (BOUAID *et al.*, 2009). Knothe & Steidley (2005) notaram que o processo oxidativo leva a formação de ácidos graxos livres, isomerização de duplas ligações, saturação e formação de produtos com alto peso molecular. Nos óleos brutos existem anti-oxidantes naturais, como os tocoferóis, que podem aumentar a estabilidade a oxidação do biodiesel. Os autores mencionam que mesmo em condições adequadas de armazenamento, as propriedades originais e físico-química dos óleos, composição em ácidos graxos e a presença de mono- e di- ou glicerol que pode se emulsificar com água, apresentam uma maior influência na oxidação (BOUAID *et al.*, 2009).

### **3.1.8 Cromatografia líquida por exclusão de tamanhos (HPSEC)**

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para analisar as amostras resultantes da transesterificação de óleos vegetais, dentre eles se destacam a cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa, HPLC, cromatografia de permeação em gel, ressonância magnética nuclear e infravermelho. Cada uma das técnicas apresentam vantagens e desvantagens, sendo o critério de escolha aquele que se encaixa nas necessidades do usuário. O equipamento de cromatografia de exclusão por tamanhos (HPSEC) tem um alto custo inicial de aquisição, no entanto, as análises utilizam somente solventes, em geral o THF

(tetrahidrofurano). Com isso tem-se um equipamento fácil de operar e com custo de operação não tão elevado quanto a cromatografia gasosa (MONTEIRO *et al.*, 2008).

A técnica de cromatografia de exclusão por tamanhos (HPSEC), também conhecida como permeação em gel, tem permitido uma separação simples e rápida de compostos com baixa massa molar e com pequenas diferenças entre as massas molares dos compostos analisados.

As colunas mais usadas são as de 500Å, que separa compostos com massa molar entre 500 e 20000g/mol e as de 100Å, capaz de separar os compostos menores, entre 100 e 5000 g/mol (CHRISTOPOULOU & PERKINS, 1986; FILLIÈRES *et al.*, 1995; FREGOLENTE *et al.*, 2005; CHICUTA *et al.*, 2005).

Sabe-se que o HPSEC separa por massa molecular, sendo que os compostos mais pesados aparecem em um tempo menor no cromatograma. A faixa de massa molar correspondente aos triacilglicerídios é de 800-875 g/mol, diacilglicerídios entre 612 e 620 g/mol, monoacilglicerídios entre 352 e 356 g/mol, glicerol com 92 g/mol e ésteres entre 292 e 298 g/mol (ARZAMENDI *et al.*, 2006).

Christopoulou & Perkins (1986) estudaram a separação e quantificação de misturas de ácidos graxos, monoacilglicerídios, diacilglicerídios e triacilglicerídios. Os autores relatam a influência da polaridade da fase móvel na qualidade de separação dos componentes. Outra variável que pode ser usada para controlar a separação é o fluxo com o qual a fase móvel é bombeada, sendo possível encontrar um fluxo ótimo, que neste caso foi de 0,5mL/min.

Fillières *et al.* (1995) usaram a técnica do HPSEC para quantificar ésteres etílicos, mono-, di-, tri- e glicerina. Para isso foi usado um cromatógrafo com as colunas arranjadas em série, sendo a primeira com poros de tamanho de 100Å e em seguida a de 500Å. O fluxo da fase móvel foi de 0,5mL/min sendo o solvente, THF (tetrahidrofurano), com corrida de 40 minutos. Os autores conseguiram separar todos os componentes, sendo que os triacilglicerídios tiveram tempo de retenção de 26,2 minutos, seguido dos diacilglicerídios com 27,3 minutos, monoacilglicerídios com 29,2 minutos, ésteres etílicos com 30,5 minutos e glicerina, com 33,5 minutos. Os autores observaram que quanto maior a razão molar e maior a concentração do catalisador, maior foi o rendimento em biodiesel.

Schoenfelder (2003) desenvolveu um método empregado na determinação de monoacilglicerídios, diacilglicerídios, triacilglicerídios e glicerina. O método é aplicado a gorduras que possuem mono- e di- como principal constituinte, além de tri- com proporção menor a 20%. O método não é aplicado a gorduras com ampla gama de ácidos graxos, uma vez que o tamanho molecular dos diacilglicerídios de ácidos graxos de cadeia curta pode ser menor que os monoglicerídios de ácidos graxos de cadeia longa. O método apresentou uma limitação quando a misturas que contenham ácidos caprílicos e cáprico, sendo nesse caso a determinação só sendo possível para monoacilglicerídios e glicerina livre. As análises foram feitas em colunas de 100Å, com as amostras diluídas em 1% de THF e fluxo da fase móvel de 1 mL/min, temperaturas do forno e do detector de 40°C. De acordo com o estudo, na maioria das repetições, os ácidos graxos livres não foram separados dos monoacilglicerídios, estando ambos em um mesmo pico, sendo necessário uma análise da acidez que deve ser subtraída do valor encontrado por HPSEC.

Fregolente *et al.* (2005) utilizaram a técnica de HPSEC para detectar os compostos durante a síntese de monoacilglicerídios. As colunas foram instaladas em série, sendo a de 500Å colocada antes da de 100Å. Como fase móvel foi utilizado o THF com vazão de 1mL/min. O método se mostrou adequado já que uma boa separação entre os compostos foi observada. Os tempos de retenção foram de 14,1 minutos para os triacilglicerídios, 14,6 minutos para os diacilglicerídios, 15,4 minutos para os monoacilglicerídios, 15,9 minutos para os ácidos graxos livres e 17,4 minutos para a glicerina.

A técnica de HPSEC foi usada na quantificação de componentes do biodiesel produzido por óleo de mamona e etanol. O cronograma típico obtido pelos autores, destacou que o pico referente aos triacilglicerídios está em 14,1 minutos, seguido do pico dos diacilglicerídios, em 14,6 minutos, monoacilglicerídios, com 15,5 minutos, ésteres etílicos, em 16,1 minutos e glicerina, a 17,6 minutos (LIMA *et al.*, 2005).

Arzamendi *et al.* (2006) testaram 3 configurações de colunas, com um fluxo da fase móvel (THF) de 0,8 mL/min. Na primeira avaliação, os autores testaram uma única coluna de 100 Å, não sendo possível separar triacilglicerídios dos diacilglicerídios, o pico do monoacilglicerídio está bem próximo ao pico dos ésteres e o restante dos compostos, glicerina e metanol, foram bem identificados. Adicionando em série uma coluna de 500Å antes da

coluna de 100Å, o pico do diacilglicerídio começou a se separar do pico do triacilglicerídio, o pico do monoacilglicerídio ficou mais espaçado em relação aos ésteres. A melhor configuração foi aquela que contou com duas colunas de 500Å em série com uma coluna de 100Å, podendo-se assim separar bem todos os compostos.

Ésteres etílicos de óleo de peixe foram avaliados por HPSEC, sendo as amostras produzidas com diversas concentrações de catalisador e etanol. A técnica permitiu a separação dos diferentes compostos: tri-, di- e ésteres etílicos, que tiveram um pico em conjunto com os ácidos graxos livres (Moura *et al.*, 2006).

Uma ótima separação entre todos os compostos, inclusive dos ácidos graxos livres, foi conseguida por Kittirattanapiboon & Krisnangkura (2008). Mesmo utilizando uma única coluna, de 100Å, a separação foi alcançada com o uso de uma fase móvel constituída de 0,25% de ácido acético glacial em tolueno.

## **3.2 GRÃOS OLEAGINOSOS**

### **3.2.1 Amendoim (*Arachis hypogaea* L.)**

O amendoim é uma oleaginosa da planta leguminosa *Arachis hypogaea* (BERNARDINI, 1982a) originada da América, sendo utilizada como planta domesticada pelas civilizações indígenas sul-americanas há 3800 anos. As espécies do gênero *Arachis* são aquelas encontradas no Brasil, Paraguai, Argentina, Bolívia e Uruguai. Até a época pré-colombiana, o amendoim só era cultivado na América do Sul, América Central e México, sendo levado posteriormente para a África e Ásia, graças aos colonizadores portugueses e espanhóis. Nos países desses continentes, o amendoim constitui uma das principais fontes protéicas e calóricas das populações pobres (NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

A produção de amendoim no Brasil teve grande importância até o início dos anos 70, ocupando papel de destaque no suprimento interno de óleo vegetal e na exportação de subprodutos. A prosperidade da cultura foi afetada por diversos fatores políticos, tecnológicos e mercadológicos, levando à redução do cultivo nacional e modificação no perfil do mercado. (FREITAS *et al.*, 2005).

Os amendoins *runners* são mais adaptáveis à mecanização, são os preferidos pelos mercados importadores e alcançam produtividade média de 4000kg/ha, superando em 30% a produtividade dos cultivares de porte ereto. A desvantagem é seu ciclo tardio, levando entre 130 e 145 dias (FREITAS *et al.*, 2005).

A cultivar *Runner* IAC 886 possui crescimento rasteiro e ciclo de 130 dias nas condições do estado de São Paulo. Tem alta produtividade mas exige solos com boa fertilidade e controle de doenças, sendo recomendada para cultivo que envolva sistema de produção com alto nível tecnológico (SANTOS *et al.*, 2005). Suas vagens contêm duas sementes, com rendimentos entre 70 e 80% no descascamento e massa dos grãos variando entre 0,5 e 0,7 g/grão. Os grãos possuem película de cor rosada e alto teor de óleo, variando entre 35 e 50%.

De acordo com dados da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), a estimativa de área plantada com amendoim, em fevereiro de 2009, está em 113 mil hectares, com colheita prevista de 289 mil toneladas. O estado de São Paulo continua sendo o maior produtor, correspondendo a 82% da produção nacional, que é de 303 mil toneladas (BRASIL, 2009c).

A torta resultante da prensagem é muito rica em proteínas mas seu uso é limitado pela presença da aflatoxina, que é uma infestação por fungo que produz compostos tóxicos aos animais, podendo até causar câncer (BERNARDINI, 1982a).

### **3.2.2 Algodão (*Gossypium* L.)**

O algodão é derivado de diversos tipos de plantas da família *Gossypium*, sendo cultivado em larga escala nos Estados Unidos, Egito, Índia, América do Sul, Rússia e outros países. O conteúdo de óleo existente em seu caroço varia entre 17 e 23%. A torta resultante da prensagem do algodão é ótima fonte protéica, no entanto, tem a presença de uma substância tóxica, o gossipol. Esta substância age como contraceptivo nos animais, além de poder causar sérios problemas de saúde. Sua inativação se dá por altas temperaturas (BERNARDINI, 1982b).

Pode-se produzir do algodão o óleo (16%), torta (45%), línter (9%) e caroço (26%), sendo os 4% restantes considerados como perdas do processo (KOHTEL, 1989).

Em um estudo, os autores produziram bio-óleo a partir da pirólise da torta de algodão na presença de uma zeólita, se mostrando como uma boa alternativa de reaproveitamento de resíduos (PÜTÜN *et al.*, 2006).

A avaliação da CONAB para o algodão mostrou uma área plantada em fevereiro de 2009 de 856,6 mil hectares, com safra prevista para o algodão em caroço de 1,9 milhões de toneladas. A colheita do algodão no centro-sul se dá nos meses de março a agosto, com concentração da colheita em maio, junho e julho. Já para o nordeste, a colheita começa em maio e vai até novembro, sendo mais concentrada nos meses de junho, julho e agosto. A produção nacional de caroço de algodão para a safra 2008/2009 é de 3,2 milhões de toneladas, com o estado do Mato Grosso despontando como maior produtor, respondendo por 47% da produção total (BRASIL, 2009c).

### **3.2.3 Girassol (*Helianthus annuus* L.)**

O girassol pertence a família Compositae e é nativo do México. No passado era usado como planta ornamental, atualmente seu uso é para óleo, dada as suas excelentes propriedades como alta digestibilidade, alto teor de tocoferóis e alto índice de ácidos graxos poliinsaturados (mais que 85%, sendo o linoléico seu principal, com 68%). Seu cultivo é muito simples, não sendo a planta muito exigente quanto ao solo ou umidade. A torta resultante da prensagem dos grãos é uma ótima fonte protéica, não apresentando nenhum tipo de toxidade (BERNARDINI, 1982c).

IAC-Iarama é uma variedade desenvolvida pelo IAC destinada exclusivamente a produção de óleo, se destacando pelo curto tempo de produção. São grãos escuros, com cerca de 42% de óleo, plantas de porte baixo (entre 1,40 e 1,80 m) e ciclo curto (85 a 95 dias do plantio); rendimento médio, entre 1500 a 3000kg de grãos por hectare, boa uniformidade, facilitando a colheita mecanizada (GOMES, 2009).

O girassol tem uma área plantada estimada em 120 mil hectares. Das 167 mil toneladas colhidas na safra 2008/2009, 88,6 estão no estado do Mato Grosso. A região centro-sul é a maior produtora de girassol do Brasil, respondendo por 75% da produção nacional (BRASIL, 2009c).

Em resumo, o girassol apresenta como principais vantagens que justificam seu uso na produção de biodiesel: alto teor de óleo, facilitando a extração mecânica e proporcionando uma torta de excelente valor nutricional; boas características agrônômicas, que permitem que sua adaptação seja possível em grande parte do território nacional. O óleo bruto de girassol possui um bom valor de mercado, o que poderia inviabilizar economicamente seu uso como matéria-prima para biodiesel. No entanto, este óleo tem se mostrado como capaz de simplificar o processo de produção de biodiesel, diminuindo o capital necessário para a implantação de unidades de produção em regiões mais remotas, produzindo ésteres etílicos de qualidade (DOMINGOS *et al.*, 2004).

Atualmente, existe o girassol chamado de alto oléico, sendo muito mais estável a oxidação do que o girassol tradicional. Produzido por mutações químicas desenvolvida por cientistas russos, com o objetivo de se adequar a condições climáticas (O'BRIEN, 2004).

#### **3.2.4 Soja (*Glycine max*)**

A soja cultivada atualmente é muito diferente dos seus ancestrais, que eram plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtse, na China. Com o surgimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem, domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China, contribuiu para a evolução dessa cultura. A soja era considerada um grão sagrado, ao lado do arroz, do trigo, da cevada e do milheto. A soja só foi introduzida na Europa no final do século XV, como curiosidade, nos jardins botânicos da Inglaterra, França e Alemanha, apesar de ser conhecida e consumida pela civilização oriental por milhares de anos (BRASIL, 2009d).

A partir da segunda década do século XX, o teor de óleo (entre 12 e 19%) e proteína do grão começou a despertar o interesse das indústrias mundiais, no entanto, as tentativas de introdução comercial do cultivo do grão na Rússia, Inglaterra e Alemanha fracassaram, provavelmente, devido às condições climáticas desfavoráveis (BRASIL, 2009d).

A principal característica da soja é sua versatilidade, dando origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Os grãos entram na alimentação humana, como ingrediente de vários produtos embutidos, em

chocolates, temperos para saladas, entre outros produtos. A proteína é a base de ingredientes de padaria, massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, alimentação para bebês e alimentos dietéticos. Pode ser usada pela indústria de adesivos e nutrientes, alimentação animal, adubos, formulador de espumas, fabricação de fibra, revestimento, papel emulsão de água para tintas (BRASIL, 2009d).

Seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto. Nesse processo, também é produzida a lecitina, um agente emulsificante (substância que faz a ligação entre a fase aquosa e oleosa dos produtos), muito usada na fabricação de salsichas, maioneses, achocolatados, entre outros produtos (BRASIL, 2009d).

O óleo refinado apresenta uma lista grande de aplicações: manufatura, antibióticos, óleo de cozinha, margarina, produtos farmacêuticos, temperos para salada, óleo para salada, pasta para sanduíche, gordura vegetal, produtos medicinais, ingredientes para calefação, óleo refugado, desinfetantes, isolamento elétrica, inseticidas, fundos de linóleo, tintas para impressão, revestimentos, plastificadores, massa para vidraceiro, sabão e cimento à prova de água (BRASIL, 2009d).

Recentemente, a soja vem crescendo também como fonte alternativa de combustível. O biodiesel de soja já vem sendo testado por instituições de pesquisa, como a Embrapa, além de estar sendo testado em diferentes cidades brasileiras (BRASIL, 2009d).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, com uma área ocupada de 20,7 milhões de hectares na safra 2006/07, totalizando uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos é o maior produtor mundial do grão com produção de 86,8 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg por hectares, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja. Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, a soja tem uma importante participação nas exportações brasileiras, totalizando US\$ 9,3 bilhões em 2006, o que representou 6,8% do total exportado (BRASIL, 2009d).

Para a safra 2008/2009, a produção mundial de soja totalizou 210,6 milhões de toneladas, com área plantada de 96,3 milhões de hectares. Na América do Sul, a produção atingiu 95,3 milhões de toneladas com área plantada de 41,5 milhões de hectares, cerca de 40% da área plantada no mundo. Nos EUA, a produção alcançou marca de 80,5 milhões de

toneladas, com área de 30,2 milhões de hectares, com produtividade de 2666 kg/ha. No Brasil, os números são: produção de 57,1 milhões de toneladas, área plantada de 21,7 milhões de hectares e produtividade de 2629 kg/ha (BRASIL, 2009d).

O custo médio de produção da soja para os estados do Paraná e Santa Catarina, para a safra de 2008/2009, foi de R\$1582,40 por hectare. No Mato Grosso, maior produtor do Brasil, a produção atingiu 17,9 milhões, com área plantada de 5,8 milhões de hectares e produtividade de 3082 kg/ha. O segundo maior produtor, o Paraná, teve produção de 9,5 milhões de toneladas, com área plantada de 4,1 milhões de hectares, apresentando produtividade de 2337 kg/ha (BRASIL, 2009d).

Em 2008, Brasil exportou 23,7 milhões de toneladas de grãos, 12,3 milhões de toneladas de farelo e 2,3 milhões de toneladas de óleo. As exportações do complexo soja alcançaram um total de US\$18,1 bilhões, representando 9,1% das exportações feitas em 2008 (BRASIL, 2009d).

Quando o biodiesel começou a ser produzido no Brasil, houve uma grande demanda por óleos vegetais, que deviam estar disponíveis em volume considerável para atender a produção exigida pelo governo federal. O óleo vegetal mais disponível era o de soja, com uma excelente infra-estrutura instalada para sua produção nos volumes exigidos. Atualmente, é quase que obrigatório a ampliação para novas fontes de óleos vegetais, permitindo assim uma flexibilidade na produção de biodiesel (DOMINGOS *et al.*, 2004).

### **3.3 OBTENÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Comercialmente, existem três métodos básicos de extração de óleo, podendo sofrer algumas modificações ou mesmo serem utilizados combinados entre si: prensa hidráulica por batelada, prensa mecânica contínua (também chamadas de *expeller*) e extração por solventes. As prensas hidráulicas, muito utilizadas originalmente, estão sendo substituídas pelas prensas mecânicas, que são mais eficientes na extração, mais simples de serem operadas e com custo de aquisição menor, sendo recomendadas para pequenas cooperativas e organizações de países em desenvolvimento (WEISS, 1983). Dentre os três métodos de extração de óleo aqui citados, apenas a prensagem será discutida em profundidade por fazer parte do escopo deste trabalho.

A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangular distanciadas, por meio de lâminas, com regulagem de espessura conforme a semente a ser prensada. O espaçamento dessas barras é regulado de forma a permitir a saída do óleo e filtrar as partículas do resíduo de prensagem (torta). No centro do cesto gira uma rosca helicoidal que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone de saída, acionado por uma manivela. O acionamento do sistema é feito por um motor, seguido de um redutor. O óleo bruto geralmente passa por um processo de filtração ou decantação para remoção dos finos (MORETTO & FETT, 1998).

Otimizar o processo de prensagem consiste na definição de parâmetros ótimos, como por exemplo, a temperatura e teor de umidade dos grãos, para que seja alcançado bons rendimentos em óleo, a partir de uma baixa pressão aplicada pela prensa (MPAGALILE *et al.*, 2006).

SINGH & BARGALE (2000) testaram a eficiência de uma prensa mecânica contínua de duplo estágio com grãos de canola a diversos teores de umidade (5, 7, 9 e 11%), alcançando rendimento ótimo para teor de umidade de 7,5%.

MPAGALILE *et al.* (2006) avaliaram o rendimento da prensagem em função do teor de umidade, para amendoim picado, com 12% de teor de umidade, sendo que o corpo da prensa trabalhou a uma temperatura de 60°C. O rendimento alcançado foi de 70% de óleo de amendoim. Apesar da matéria-prima ter um teor de umidade de 12% o óleo obtido não apresentava gotas de água. A torta resultante continha 16% de umidade, indicando que a água presente na torta foi absorvida pelas paredes celulares.

O aquecimento é freqüentemente empregado para preparar as oleaginosas para a prensagem mecânica contínua. Os principais benefícios do aquecimento estão relacionados ao aumento na capacidade de extração e no rendimento, além de eliminar a toxidade ou constituintes não desejados do óleo ou da torta (WIESENBORN *et al.*, 2002). O aumento no rendimento pode ser explicado pela quebra ocorrida nas células de óleo, pela coagulação de proteínas e pela diminuição da viscosidade do óleo que torna seu fluxo mais fácil (WARD, 1976).

## **3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E OTIMIZAÇÃO**

### **3.4.1 Objetivos e aplicações**

O objetivo principal do planejamento experimental é servir de ferramenta para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO *et al.*, 2003).

Um bom planejamento permite projetar um experimento capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Isso só é possível quando se conhece muito bem o processo em que se deseja trabalhar e analisar quais são os fatores e as respostas de interesse para o mesmo, podendo estas serem quantitativas ou qualitativas. Os fatores são as variáveis que podem ser controladas no processo. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais se tem interesse e que podem ou não serem afetadas por modificações provocadas nos fatores. Quando ainda se tem o interesse de otimizar um processamento, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta, utiliza-se a metodologia da superfície de resposta (RSM) (BARROS NETO *et al.*, 2003).

### **3.4.2 Metodologia de superfície de resposta (RSM)**

A metodologia de superfície de resposta, usada desde a década de 50, é uma técnica baseada no emprego de planejamentos fatoriais e que até hoje é largamente utilizada com bastante sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BOX *et al.*, 1978).

De acordo com BARROS NETO *et al.* (2003), a RSM é composta de duas etapas: a modelagem e o deslocamento. Ambas podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A primeira é conseguida ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. A segunda ocorre na busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada.

O método do planejamento experimental é baseado na seleção de níveis (nível superior + e nível inferior -) para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se “n” fatores (variáveis

controladas pelo experimentador) estão envolvidos no estudo de um sistema, o planejamento necessita de  $2^n$  ensaios diferentes, que é o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo.

Outros ensaios podem ser adicionados ao experimento na forma de repetições, a fim de se calcular o erro experimental. Com os resultados obtidos, pode-se calcular os efeitos principais e de interação das variáveis independentes sobre as respostas (variáveis dependentes), determinando quais os efeitos mais significativos para o processo em estudo e comparando-os com o valor do efeito e o erro experimental estimado. Obtendo-se, assim, um modelo de primeira ordem para correlacionar variáveis e respostas. Quando o modelo de primeira ordem não for eficiente, pode-se completar o planejamento realizando ensaios nos pontos axiais para um modelo de segunda ordem.

Para a obtenção dos modelos empíricos através de regressões lineares e não lineares, BOX *et al.* (1978) afirmam que é necessário realizar primeiramente uma análise de variância (ANOVA), utilizando dois parâmetros muito importantes: coeficiente de determinação  $R^2$ ; e o valor estimado para o teste F.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Se a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais for igual à unidade, diz-se que esta é perfeita; caso contrário, quando o valor for nulo, não existe correlação alguma entre eles. Pode-se afirmar que, quanto mais próximo este valor estiver da unidade, melhor será o ajuste do modelo com os pontos experimentais.

A base do teste F consiste em verificar se existe relação entre as variáveis independentes e as respostas do planejamento. Quando não existe correlação entre as variáveis independentes e as respostas, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQR/MQr) segue uma distribuição F (hipótese nula). Neste caso, a variação nos valores dos resultados foi devido, exclusivamente, a fatores aleatórios. A hipótese nula pode ser testada usando o valor efetivamente calculado para MQR/MQr e, para isto, basta compará-lo com o valor tabelado de F. Se as variações das respostas experimentais apresentarem alta probabilidade de pertencerem à distribuição F, não há motivos para se

questionar a hipótese nula. Desta forma, pode-se dizer que a equação de regressão não é significativa. Por outro lado, caso a razão  $MQR/MQr$  seja maior que o valor de F tabelado, pode-se dizer que a equação de regressão é estatisticamente significativa e que os dados experimentais podem ser bem representados pelo modelo obtido. De acordo com BOX & WETZ (1973), para que um modelo seja considerado estatisticamente significativo e preditivo é necessário que o valor da razão  $MQR/MQr$  seja de quatro a cinco vezes superior ao valor do F tabelado. A análise dos resíduos é outro parâmetro de importância fundamental ao se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. Valores residuais altos indicam má qualidade no ajuste (BARROS NETO *et al.*, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

#### 4.1.1 Matérias-primas e reagentes químicos

Para a realização dos experimentos de prensagem foram utilizados grãos de amendoim em casca (*Arachis hypogaea* L.) da variedade *Runner* IAC 886, caroço de algodão com línter (*Gossypium* L.) de variedade não-identificada e girassol (*Helianthus annuus* L.) da variedade IAC-Iarama, conforme mostrados na Figura 4.1.

O amendoim foi gentilmente doado pela COPERANA enquanto os demais grãos foram adquiridos no comércio local.



Figura 4.1 – Amendoim em casca, algodão com línter e girassol.

Além dos óleos vegetais brutos obtidos por prensagem, foi utilizado óleo de soja (*Glycine max* L.) refinado comercial, gentilmente cedido pelo ITAL. Para as reações de transesterificação utilizou-se álcool etílico absoluto (P.A., 99,5% SYNTH) e como catalisador, metilato de sódio em solução 30% (BASF).

O catalisador metilato de sódio é o mais utilizado a nível industrial e também o mais fácil de ser adquirido comercialmente. Seu uso em conjunto com o etanol não causa nenhum tipo de problema durante a reação ou no produto final. O etilato de sódio é mais difícil de ser encontrado, além de ter um custo superior ao metilato, por essa razão não foi utilizado neste trabalho.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Estudo da prensagem dos grãos oleaginosos

Para o estudo da prensagem dos grãos de amendoim, girassol e algodão foram seguidas diversas etapas, como descritas a seguir.

#### 4.2.1.1 Caracterização físico-química dos grãos

1. Teor de umidade, método da estufa, de acordo com a AOAC (2007),
2. Teor de óleo, por extração da matéria graxa com éter de petróleo em extrator tipo BUTT, de acordo com a metodologia da AOCS, Bc 3 – 49 (2008).

No caso do amendoim, que foi utilizado integralmente na prensagem (cascas+grãos), foi necessária a determinação da porcentagem de cada material para uma adequada quantificação do teor de lipídio e do rendimento em óleo na prensagem. Para esta determinação, pesou-se 200g do grão integral (casca+grão), sendo descascados e as partes pesadas, calculando a porcentagem de cada parte.

A determinação do teor de umidade dos grãos de amendoim integral seguiu a metodologia Ab 2-49 da AOCS (2008). O procedimento consistiu em se pesar separadamente 40 – 50g de grãos e de 20 - 30g de cascas, levando em cadinhos tarados a uma estufa ventilada a 130°C por 3 horas. O cálculo do teor de umidade individual é feito utilizando a massa de grãos ou cascas, conforme o material (Equações 4.1 e 4.2):

$$U_{\text{grãos}_{-}\text{cascas}} = \left( \frac{\text{perdamassa}}{\text{massainicial}} \right) 100 \quad (4.1)$$

O teor de umidade do grão inteiro, em base úmida, é dado por:

$$U_{\text{grãos}_{-}\text{int eiros}} = (U_{\text{grãos}})(\% \text{grãos}) + (U_{\text{cascas}})(\% \text{cascas}) \quad (4.2)$$

#### 4.2.1.2 Planejamento experimental para prensagem dos grãos

A prensagem dos grãos foi estudada mediante três planejamentos experimentais do tipo fatorial completo  $2^2$ , com três variáveis independentes, duas relacionadas à matéria-prima (temperatura e teor de umidade) e uma relacionada ao equipamento de prensagem (velocidade

de rotação do eixo). A temperatura considerada no planejamento experimental foi aquela de aquecimento dos grãos previamente a etapa de prensagem. Durante a prensagem ocorre um aquecimento adicional aos grãos, no entanto este aquecimento não foi considerado no planejamento experimental. As variáveis foram combinadas duas a duas (rotação e temperatura; rotação e teor de umidade e teor de umidade e temperatura), e embora os três planejamentos individuais não forneçam a interação das 3 variáveis, optou-se por realizar os experimentos, dessa forma para obter resultados mais precisos. Cada fator foi estudado em 4 níveis diferentes, conforme mostrado na Tabela 4.1. Os pontos centrais (0) servem para estimar o erro experimental e determinar a precisão da equação polinomial. Os pontos axiais ( $\pm\alpha$ ) são utilizados para a ampliação do modelo linear, tornando-o um modelo quadrático. O valor  $\alpha$  é função do número de variáveis independentes (k), sendo definido pela Equação 4.3 (BARROS NETO *et al.*, 2003).

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (4.3)$$

Como neste estudo são 2 variáveis independentes,  $\alpha = 1,41$ .

Para elaborar o planejamento experimental da prensagem foram considerados os resultados obtidos em trabalhos anteriores, de prensagem de girassol e de amendoim descascado, desenvolvidos pela equipe de pesquisa (PIGHINELLI *et al.*, 2009; PIGHINELLI *et al.*, 2008 & PIGHINELLI, 2007) e também ensaios preliminares com cada uma das matérias-primas envolvidas nesta tese.

A presença de casca no amendoim e de línter no algodão dificulta a transferência de calor durante o aquecimento, e para que esse calor consiga atuar como facilitador na remoção de óleo durante a prensagem, os grãos devem ser aquecidos a temperaturas superiores as do girassol. O teste preliminar com o girassol mostrou que teores de umidade superiores ao inicial não foi adequado para a prensagem. A forma geométrica dos grãos também interfere no seu comportamento durante a prensagem.

Tabela 4.1 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento da prensagem dos grãos.

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Nível</i>				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Rotação (rpm), <b>R</b>	85	90	102	114	119
Temperatura (°C), <b>T*</b>	60	72	85	107	110
Temperatura girassol (°C), <b>T</b>	25	30	42,5	55	60
Teor de Umidade amendoim (%), <b>U</b>	4,05	5,5	9	12,5	13,95
Teor de Umidade algodão (%), <b>U</b>	4,07	5	7,25	9,5	10,45

\*Algodão e Amendoim

Na Tabela 4.2 está apresentada a matriz do planejamento experimental que relaciona as variáveis independentes, Rotação e Temperatura, com a resposta, sendo 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e mais 3 pontos centrais (0), totalizando 11 ensaios experimentais. Para este estudo, o teor de umidade dos grãos foi aquele no qual os grãos foram adquiridos, sendo diferente para os grãos de amendoim, algodão e girassol.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão as matrizes que relacionam o teor de umidade com a rotação, para os grãos de algodão e amendoim, respectivamente. Neste estudo, a temperatura na qual os grãos foram prensados foi a ambiente.

O último estudo relaciona o teor de umidade com a temperatura, como mostrado nas Tabelas 4.5 e 4.6, para os grãos de algodão e amendoim, respectivamente. Para esta avaliação, a prensa foi ajustada a rotação contínua de 119rpm, para todos os grãos.

Tabela 4.2 – Matriz do planejamento experimental central composto Algodão, Amendoim e Girassol (rotação x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>R (rpm)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>R (rpm)</i>	<i>T (°C)</i>
1	-1	-1	90	72
2	-1	1	90	107
3	1	-1	114	72
4	1	1	114	107
5	-1,41	0	85	85
6	1,41	0	119	85
7	0	-1,41	102	60
8	0	1,41	102	110
9	0	0	102	85
10	0	0	102	85

Tabela 4.3 - Matriz do planejamento experimental central composto Algodão (teor de umidade x rotação)

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>U (%)</i>	<i>R (rpm)</i>	<i>U (%)</i>	<i>R (rpm)</i>
1	-1	-1	5	90
2	-1	1	5	90
3	1	-1	9,5	114
4	1	1	9,5	114
5	-1,41	0	4,07	85
6	1,41	0	10,43	119
7	0	-1,41	7,25	102
8	0	1,41	7,25	102
9	0	0	7,25	102
10	0	0	7,25	102

Tabela 4.4 - Matriz do planejamento experimental central composto Amendoim (teor de umidade x rotação)

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>U (%)</i>	<i>R (rpm)</i>	<i>U (%)</i>	<i>R (rpm)</i>
1	-1	-1	5,5	90
2	-1	1	12,5	90
3	1	-1	5,5	114
4	1	1	12,5	114
5	-1,41	0	9	85
6	1,41	0	9	119
7	0	-1,41	4,05	102
8	0	1,41	13,95	102
9	0	0	9	102
10	0	0	9	102

Tabela 4.5 - Matriz do planejamento experimental central composto Algodão (teor de umidade x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>U (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>U (%)</i>	<i>T (°C)</i>
1	-1	-1	5	72
2	-1	1	5	107
3	1	-1	9,5	72
4	1	1	9,5	107
5	-1,41	0	4,07	85
6	1,41	0	10,43	85
7	0	-1,41	7,25	60
8	0	1,41	7,25	110
9	0	0	7,25	85
10	0	0	7,25	85

Tabela 4.6 - Matriz do planejamento experimental central composto Amendoim (teor de umidade x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>U (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>U (%)</i>	<i>T (°C)</i>
1	-1	-1	5,5	72
2	-1	1	12,5	107
3	1	-1	5,5	72
4	1	1	12,5	107
5	-1,41	0	9	85
6	1,41	0	9	85
7	0	-1,41	4,05	60
8	0	1,41	13,95	110
9	0	0	9	85
10	0	0	9	85

O objetivo principal deste estudo foi obter as melhores condições de prensagem, em relação às condições iniciais da matéria-prima prensada, tais como temperatura e teor de umidade, e a velocidade de rotação da prensa, para se maximizar a variável dependente (resposta) do planejamento, que foi o rendimento em óleo bruto. Esse rendimento foi calculado relacionando o teor de óleo inicial das matérias-primas com a massa de óleo removida durante a prensagem. A análise conjunta entre as superfícies obtidas com as respostas analisadas permitiu encontrar a faixa experimental que melhor atendesse ao objetivo do presente estudo.

#### 4.2.1.3 Preparo das matérias-primas

Para adequar as matérias-primas aos teores de umidades propostos pelos planejamentos experimentais, foram feitas secagens ou adições de água. Os cálculos de quanto o grão precisaria ganhar ou perder de água foram feitos com base no teor de umidade inicial da matéria-prima. A secagem foi realizada no secador convectivo conjugado de fluxo paralelo e perpendicular (Figura 4.2), localizado no Laboratório de Tecnologia Pós-Colheita/Secagem. O equipamento foi regulado a uma frequência de 40Hz, que corresponde a uma velocidade do ar de 0,30m/s, e temperaturas variando entre 40°C e 60°C. Os grãos foram acondicionados em

bandejas e levados ao secador, pelo tempo necessário para que fosse atingido o teor de umidade desejado. A umidificação das amostras foi feita com o auxílio de um borrifador, com a quantidade de água adequada. Os grãos foram embalados e acondicionados em câmara fria até atingirem o teor de umidade desejado. A verificação do teor de umidade final foi feita pela metodologia oficial, citada anteriormente.



Figura 4.2 – Secador convectivo de fluxo paralelo e perpendicular.

O aquecimento da massa de grãos foi feito em um cozedor construído a partir de uma betoneira comum que foi conectada a um aquecedor alimentado à gás. A massa de grãos era mantida no equipamento por tempo suficiente para atingir a temperatura necessária. As verificações de temperaturas eram feitas com auxílio de um termômetro de infravermelho sem contato.

#### **4.2.1.4 Extração de óleos por prensagem**

A prensagem foi feita em uma prensa do tipo *expeller* (ECIRTEC) de pequena capacidade (40kg/hora) construída em aço inox e localizada na Planta Piloto de Óleos do ITAL, como mostrada na Figura 4.3.

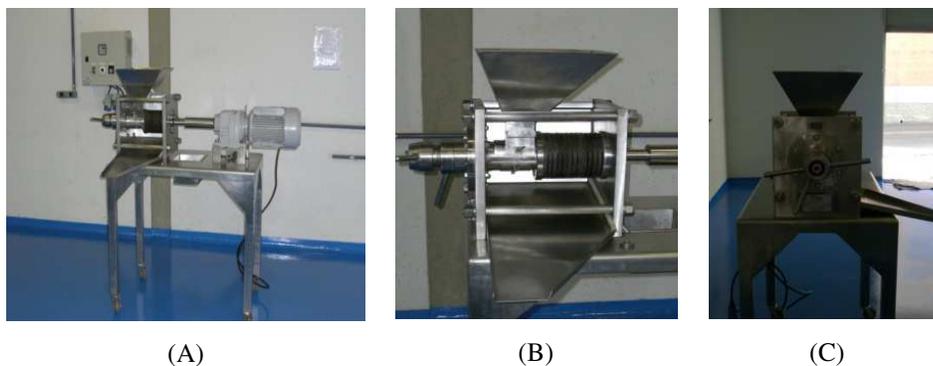


Figura 4.3 – Equipamentos (A: prensa B: alimentação C: ajuste da força de extração)

Para cada tipo de grão, recomenda-se utilizar uma regulagem da manivela (Figura 4.3 C), medida em número de voltas, que aumenta ou diminui a intensidade da prensagem do material (espaço grande ou pequeno entre eixo sem fim e a sessão de choque do *expeller*). A determinação dessa intensidade é feita pela análise da torta, que saindo quebradiça indica que está muito aberto. Outro ajuste importante na prensagem é a colocação de espaçadores entre as peças da gaiola (Figura 4.4 C), com configurações relacionadas ao tipo de grão prensado.

Para a prensagem do amendoim utilizou-se a configuração de 1/2 volta na manivela, dois anéis grossos (0,5mm cada) após 3 peças da gaiola e um anel grosso a cada peça da gaiola (em três peças), sendo o restante fechado. Para o algodão, utilizou-se uma volta e meia na manivela, 2 anéis grossos após três peças da gaiola e de um anel grosso a cada peça da gaiola (em três peças). Na prensagem do girassol, a manivela estava com uma volta e os anéis grossos estavam localizados a cada peça da gaiola (em quatro peças). A prensa é ligada na rotação adequada, os grãos são colocados no alimentador localizado na parte superior do equipamento (Figura 4.4 A), caem no eixo sem fim (Figura 4.4 B) por onde seguem até atingirem a sessão de choque, por onde sairá a torta. O óleo sai durante todo o processo pela peça denominada gaiola (Figura 4.4 C).

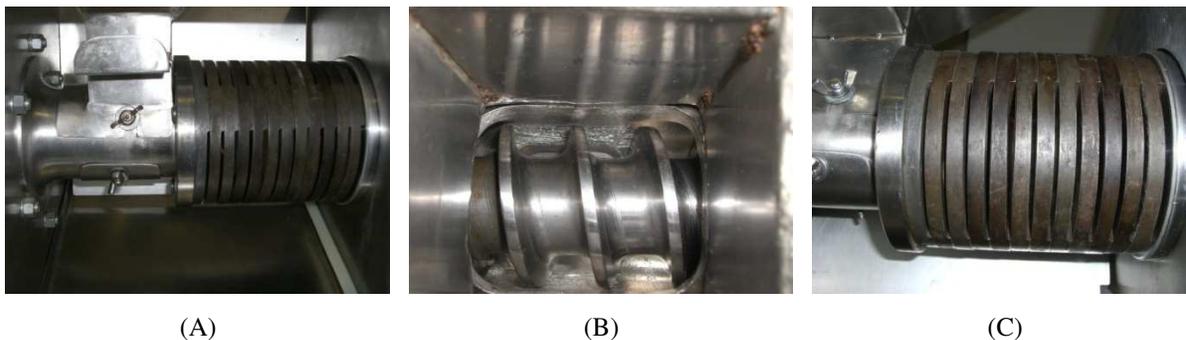


Figura 4.4 – Sistema de prensagem (A: gaiola B: rosca sem fim C: detalhe gaiola)

O cálculo do rendimento em óleo foi feito com base no teor de óleo presente nos grãos, determinado durante a caracterização físico-química da matéria-prima, para a massa utilizada na prensagem, que foi 5kg.

#### 4.2.1.5 Caracterização físico-química dos óleos vegetais

Para cada matéria-prima foi feita uma amostra homogênea com os óleos obtidos em todos os experimentos. Essa amostra unificada foi filtrada em laboratório utilizando papel de filtro e na seqüência foi analisada quanto aos aspectos físico-químicos. Foram realizadas as seguintes análises:

- (a) Índice de acidez e teor de ácidos graxos livres, por titulometria de acordo com a metodologia da AOCS, Ca 5a - 40 (2008),
- (b) Índice de peróxidos, por titulometria de acordo com a metodologia da AOCS, Cd 8-53 (2008),
- (c) Composição em ácidos graxos, por cromatografia gasosa de acordo com as metodologias AOCS, Ce 1e – 91; Ce 1F – 96; Ce 1-62 e Ce 2-66 (2008) e AOAC método 996.06 (2007),
- (d) Cor Lovibond, comparação com padrões de cores, seguindo a metodologia AOCS, Cc 13b – 45 (2008),
- (e) Índice de refração, em refratômetro de acordo com a metodologia AOCS, Cc 7 - 25 (2008),

- (f) Teor de umidade, método da estufa à vácuo de acordo com a metodologia AOAC (2008),
- (g) Massa molar aproximada do óleo, calculada com base composição em ácidos graxos dos óleos, conforme mostrado na Equação 4.4.

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \left[ \sum (\%_{\text{ac.graxos}}) (MM_{\text{ac.graxos}}) \right] + MM_g - 3(MM_{\text{água}}) \quad (4.4)$$

Onde:

$MM_g$ : Massa molar do glicerol;

$MM_{\text{água}}$ : Massa molar das três moléculas de água perdidas na formação dos triacilglicerídios;

$\%_{\text{ac.graxos}}$ : Quantidade de cada ácido graxo existente na molécula;

$MM_{\text{ac.graxos}}$ : Massa molar de cada ácido graxo existente na molécula (g/mol);

$MM_{\text{óleo}}$ : Massa molar do óleo (g/mol).

A massa molar do glicerol é 92 g/mol e das três moléculas de água, 54 g/mol. Com base na Equação 4.4, foi calculada a massa de álcool necessária para cada um dos experimentos do planejamento experimental, conforme a razão molar etanol:óleo utilizada. Dividindo a massa de óleo por sua massa molar, define-se a quantidade de moles de triacilglicerídios presentes naquela massa de óleo. Sabendo o número de moles de óleo que irão reagir e tendo como base a razão molar apresentada no planejamento experimental da transesterificação, é possível calcular a massa de etanol necessária para cada ponto experimental, considerando uma massa molar para o etanol de 44g/mol.

#### 4.2.2 Estudo da transesterificação dos óleos vegetais em laboratório

Para o estudo de transesterificação foram utilizados os óleos brutos filtrados de algodão, amendoim e girassol, e óleo refinado de soja. Cada etapa desenvolvida no estudo está descrita abaixo.

#### 4.2.2.1 Planejamento experimental para transesterificação

A transesterificação foi estudada mediante planejamento experimental central composto, tendo como variáveis independentes a razão molar etanol:óleo, com massa de etanol calculada com base na Equação 4.4, e concentração de catalisador (porcentagem em relação a massa de óleo utilizada).

Foram analisados 4 níveis diferentes para cada fator, apresentados na Tabela 4.7, sendo os pontos centrais (0) usados para estimar o erro experimental e determinar a precisão da equação polinomial.

Tabela 4.7 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento da transesterificação.

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Nível</i>				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Razão Molar, <b>RM</b>	3	4,7	9	13,3	15
Concentração de Catalisador (%), <b>C</b>	1	1,58	3	4,42	5

A matriz do planejamento experimental que relaciona as variáveis independentes com a resposta, constituída de 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e mais 3 pontos centrais (0), totalizando 11 ensaios experimentais está apresentada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Matriz do planejamento experimental central composto da transesterificação

<i>Ensaio</i>	<i>Codificados</i>		<i>Real</i>	
	<i>RM</i>	<i>C (%)</i>	<i>RM</i>	<i>C (%)</i>
1	-1	-1	4,7	1,58
2	-1	1	4,7	4,42
3	1	-1	13,3	1,58
4	1	1	13,3	4,42
5	-1,41	0	3	3
6	1,41	0	15	3
7	0	-1,41	9	1
8	0	1,41	9	5
9	0	0	9	3
10	0	0	9	3
11	0	0	9	3

Este estudo teve como objetivo principal obter condições experimentais ótimas para se obter uma maior massa de biodiesel, a nível laboratorial, em função das duas variáveis independentes estudadas: massa molar e concentração de catalisador. O rendimento das reações de transesterificação foi determinado nas amostras de biodiesel sem purificação por cromatografia líquida HPSEC (*high pressure size exclusion chromatography*). Através dessa análise foi possível quantificar o teor de ésteres presentes nas diversas amostras, calculando assim o rendimento das reações químicas realizadas.

#### 4.2.2.2 Reações de transesterificação

Para as reações de transesterificação foram utilizados 25 g de óleo em todos os pontos experimentais. Os reagentes, álcool etílico e metilato de sódio, foram igualmente pesados em balança analítica, de acordo com as massas previstas no planejamento experimental.

A relação entre razão molar e massa para o etanol foi feita com base na massa molecular dos óleos utilizados. Na Tabela 4.9 estão mostradas as massas de etanol utilizadas em cada ponto do planejamento experimental para cada um dos óleos.

Tabela 4.9 – Massa de etanol conforme níveis do planejamento da transesterificação.

<i>Razão Molar x Massa Etanol</i>	<i>Nível</i>				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Razão Molar	3	4,7	9	13,3	15
	Massa etanol (g)				
Amendoim	4,1184	6,4523	12,3552	18,2582	20,5920
Girassol	4,1844	6,5566	12,5532	18,5508	20,9220
Algodão	4,2504	6,6590	12,7512	18,8424	21,2520
Soja	4,1976	6,5723	12,5928	18,6094	20,9880

Inicialmente, o óleo foi colocado sob agitação magnética e aquecimento até atingir a temperatura de 45°C. Quando a temperatura desejada foi atingida, os reagentes químicos foram adicionados. No primeiro minuto de reação era possível observar a mudança na coloração da mistura (ficando escura), indicando a conversão em ésteres. O tempo de reação estipulado foi de 30 minutos. Finalizado esse tempo, a mistura foi colocada no funil de separação, permanecendo por 12 horas (aproximadamente) para a separação das duas fases (a superior, composta de biodiesel bruto e impurezas e a inferior, composta de glicerina bruta). A quantificação dos componentes por cromatografia nas amostras sem nenhum tipo de purificação, conforme detalhado no item abaixo (4.2.2.3).

#### **4.2.2.3 Quantificação dos componentes por cromatografia líquida por exclusão de tamanhos (HPSEC)**

As amostras de biodiesel foram diluídas na proporção de 1% em THF (tetrahidrofurano), sendo que as amostras de biodiesel de algodão foram também filtradas em Millipore devido a presença de particulados que podiam danificar a coluna do cromatógrafo.

O equipamento utilizado, que permitiu a separação dos compostos presentes nas amostras, foi o cromatógrafo líquido Waters 600E com detector de índice de refração Waters 410 e equipado com duas colunas em série (Jordi Gel DVB 300 mm x 7,8 mm de 100Å e 500Å). Para registro dos cromatogramas foi utilizado o software Waters Millenium 32. A corrida isocrática utilizou THF como fase móvel, na vazão de 0,5mL por minuto, com duração de 50 minutos, temperaturas do injetor e coluna de 30°C e injeções de 20µL. Para o fluxo utilizado, a pressão ficava ao redor de 2000 Psi.

Como padrões foram utilizados uma mistura composta de triacilglicerídios (43,1%), diacilglicerídios (38,5%), monoacilglicerídios (4,6%) e ácidos graxos livres (13,8%), preparada em laboratório; e de uma amostra de biodiesel comercial, fornecida pela empresa BIOCAPITAL S/A.

A técnica do HPSEC foi comparada com a metodologia oficial de quantificação dos componentes do biodiesel, a cromatografia gasosa, conforme o método EN 14103.

#### **4.2.3 Análise estatística dos dados experimentais**

Para ambos os estudos (extração de óleo e transesterificação) foram feitas as mesmas análises estatísticas, como detalhado abaixo.

Através do planejamento experimental, são obtidos modelos estatísticos capazes de prever o comportamento das variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes, na faixa adotada. Considerando-se a existência de uma função matemática para cada resposta em função das variáveis independentes, encontra-se um modelo como apresentado na Equação 4.5:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (4.5)$$

Onde:  $Y$  = resposta em estudo;  $\beta$  = coeficientes da equação;  $X_1$  e  $X_2$  = variáveis independentes (rotação, temperatura e teor de umidade/razão molar e concentração catalisador).

A fim de se obter os coeficientes da Equação 4.5 foi realizada uma Análise de Variância (ANOVA) para cada resposta, utilizando o pacote estatístico Statistica 6.0 (STATSOFT, 2001).

#### 4.2.4 Estudo da transesterificação dos óleos vegetais em reator piloto

Os pontos críticos obtidos na etapa laboratorial foram aplicados nas reações em maior escala, utilizando o reator piloto mostrado na Figura 4.5.

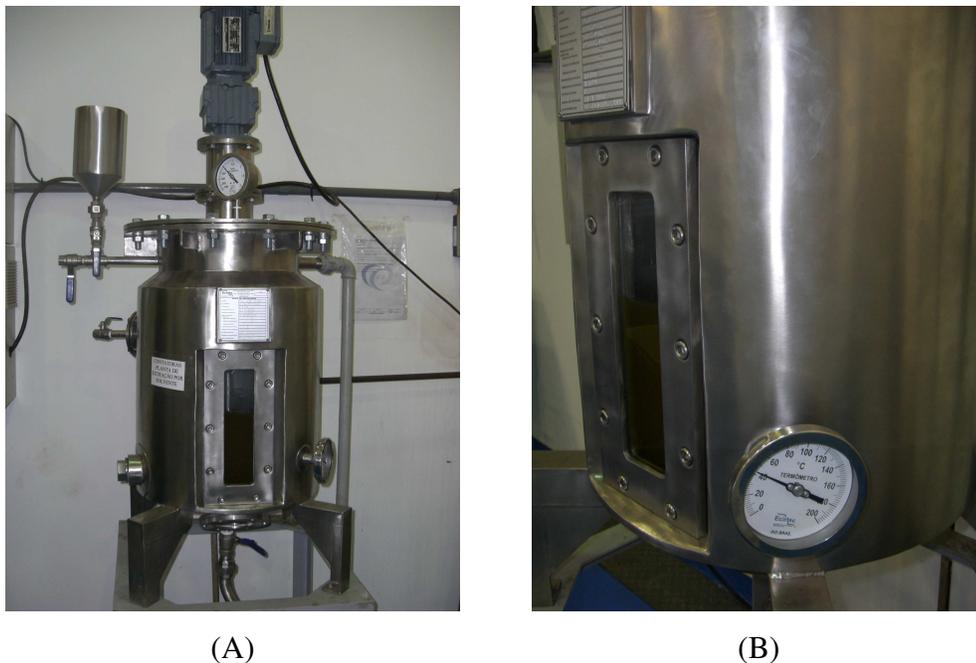


Figura 4.5 – (A) Reator piloto de transesterificação; (B) Termômetro

O reator piloto foi construído com recursos da FAPESP (Protocolo 2006/59907-1) em chapas de aço inoxidável 304, com fundo cônico, volume total nominal de 60 litros e volume útil de 25 litros, com camisa de aquecimento a vapor indireto, conforme mostrado na Figura 4.5A. A agitação foi feita por um eixo central com duas paletas, acionado por motoredutor SEW e comandado por inversor de frequência para ajuste da rotação. A temperatura era controlada por um termômetro instalado, conforme mostrado na Figura 4.5B.

As reações tiveram duração de 30 minutos a 45°C. A escolha da agitação foi feita através da análise visual do processo, escolhendo uma intensidade que permitisse que as pás do agitador misturassem adequadamente os reagentes e o óleo, favorecendo a transferência de massa durante a reação, e também não acarretasse na incorporação excessiva de ar durante o processo. Dessa forma, a agitação utilizada seguiu o programa: 582 rpm (correspondente a 70Hz) até o óleo atingir a temperatura de 45°C, 416 rpm (50 Hz) após a adição da mistura de catalisador e álcool, permanecendo até a conversão em biodiesel, e sendo mantida em 582 rpm até o final do tempo estipulado.

Finalizado o tempo reacional, a mistura permaneceu em decantação por 6 horas, sendo então os produtos formados, fase superior composta de ésteres e fase inferior composta de glicerol, pesados. De cada tipo de biodiesel produzido foram separados 5 litros que foram levados ao laboratório para evaporação de todo etanol em excesso presente, com auxílio de um evaporador rotativo.

#### **4.2.5 Estudo da purificação do biodiesel produzido no reator piloto**

Nesta etapa, diversos tipos de purificação foram testados visando avaliar sua influência na qualidade do biodiesel obtido. Para permitir uma avaliação adequada dos métodos de purificação foram utilizadas amostras de biodiesel provenientes de um mesmo lote, produzidas na mesma batelada. Avaliou-se também o volume total de resíduos gerados em cada tipo de purificação. Em cada tipo de purificação, foram utilizados 1,3 litros de biodiesel.

##### **4.2.5.1 Purificação com água acidificada**

A lavagem do biodiesel foi feita em um mini reator de vidro, com agitação aproximada de 437 rpm (Figura 4.6).



Figura 4.6 - Sistema para lavagem com água acidificada.

A etapa de purificação por lavagem foi conduzida seguindo a metodologia proposta por Ferrari *et al.* (2005). Para cada lavagem foi utilizada 1 litro de água destilada aquecida a 90°C e 5mL de ácido clorídrico 37% (P.A. Synth). A água de lavagem era colocada no mini

reator, sendo agitada por alguns segundos e deixada para decantar. Após a decantação, a fase inferior era drenada, sendo verificado seu pH através do indicador de fenolftaleína. A lavagem foi repetida em número de vezes suficiente para que a água de lavagem apresentasse caráter neutro e aspecto límpido. Após a lavagem, o biodiesel foi filtrado com sulfato de sódio anidro, visando a remoção de traços de água remanescente. Os volumes de água usados na lavagem bem como do resíduo foram anotados. O rendimento da etapa de lavagem com água acidificada foi calculado pela razão entre o volume de biodiesel sem purificar e o volume de biodiesel obtido após as sucessivas lavagens.

#### 4.2.5.2 Purificação com sílica

A purificação com sílica (TRISYL® 300B 97%, marca GRACE DAVISON) foi feita conforme instruções do fabricante, que recomenda que a mesma seja misturada a um auxiliar filtrante (CELITE®), na proporção de 2% de sílica e 1,6% de auxiliar filtrante, ambas por massa de biodiesel (Figura 4.7). A purificação foi conduzida a 90°C, sob agitação e vácuo, por 30 minutos, sendo o produto final filtrado, em sistema de filtração comum. Sugere-se a aplicação de filtração à vácuo para minimizar as perdas de biodiesel na sílica. A massa de resíduos retida no filtro foi anotada. O rendimento dessa etapa de purificação foi calculado pela razão entre o volume inicial de biodiesel sem purificar e o volume final de biodiesel purificado.

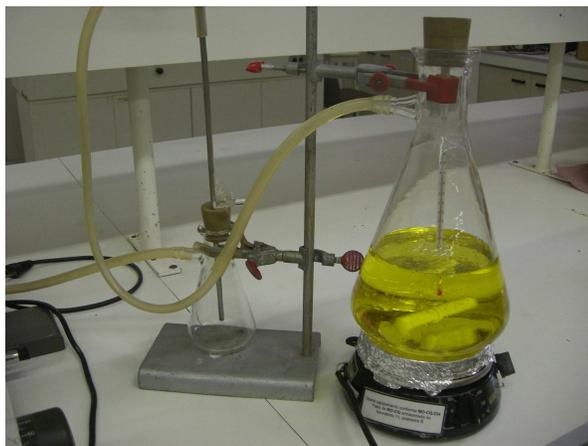


Figura 4.7 - Purificação com sílica

#### 4.2.5.3 Purificação por destilação

A destilação foi feita em um sistema composto de um refeedor, que no caso foi uma manta de aquecimento, e de um condensador, não sendo utilizada a coluna de retificação. O sistema de condensação foi conectado a uma bomba que fornecia vácuo de 680mmHg, conforme é mostrado na Figura 4.8. A amostra a ser destilada foi colocada em um balão e o aquecimento foi iniciado, sendo que a primeira fração destilada foi descartada. Após duas horas de processo, uma parte da fração inicial foi deixada no balão e a parte destilada, constituída de ésteres, foi levada para caracterização. Após todo volume ter sido destilado, o biodiesel foi filtrado em papel filtro. O rendimento da destilação foi calculado pela razão entre o volume de biodiesel antes da purificação e o volume de biodiesel obtido após a destilação.



Figura 4.8 – Sistema de destilação.

#### 4.2.6 Caracterização físico-química do biodiesel produzido em reator piloto

O biodiesel produzido em reator piloto foi analisado conforme a metodologia prevista na resolução n<sup>o</sup>7 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de março de 2008 (BRASIL, 2008b).

#### 4.2.7 Estimativa de custo

O objetivo da estimativa de custo neste trabalho foi calcular o custo final do biodiesel produzido, comparando as três matérias-primas utilizadas. Os cálculos levaram em consideração a produção em escala piloto com o nível tecnológico utilizado na tese.

Para isso foram considerados, dependendo de cada matéria-prima, os seguintes custos:

- a) Obtenção do óleo (Prensagem ou de aquisição do óleo pronto);
- b) Produção do biodiesel e Purificação.

Para o amendoim e girassol foram realizadas duas análises distintas. A primeira considerou a prensagem dos grãos adquiridos no mercado e a segunda o custo de aquisição do óleo bruto de acordo com os valores de mercado.

A primeira etapa consistiu em calcular o custo de obtenção do óleo a partir dos grãos comprados diretamente do mercado. Para isso utilizou-se os valores mensais do preço de mercado do amendoim em grão para o Estado de São Paulo segundo o Instituto de Economia Agrícola - IEA (2009) e para o girassol, os dados foram obtidos na Universidade Federal de Lavras (2009). Em virtude da sazonalidade da produção agrícola, optou-se pela utilização do valor médio anual. Outro custo considerado neste processo é o custo de prensagem. O custo de prensagem é dividido em custos fixos (mão de obra e capital) e custo variável. O custo variável é relacionado ao custo de energia para operar a prensa e o custo de aquecimento dos grãos. Os custos fixos referem-se à mão-de-obra necessária para operar o equipamento e ao custo do capital investido, que segundo Casaroto Filho & Koppitke (2000), pode ser calculado com o método do Valor Anual Uniforme Equivalente.

Os custos envolvidos na produção do biodiesel foram divididos em custos com reagentes e matérias-primas, custos fixos e variáveis de operação do reator e custos de purificação. Foi considerado no item de custos relacionados aos reagentes e matérias-primas os valores de aquisição do catalisador e do álcool no mercado, e também os custos de produção e de aquisição dos óleos no mercado. O custo de operação do reator foi dividido em custos fixos (mão de obra e capital) e custo variável. O custo variável é relacionado ao custo de energia para operar o reator e o custo de aquecimento, enquanto os custos fixos referem-se à mão-de-obra necessária para operar o equipamento e ao custo do capital investido.

O último custo considerado foi o de purificação, para cada um dos métodos estudados. Na purificação com água acidificada foi considerado o custo de aquisição da água e do tratamento dos efluentes gerados; na purificação com sílica, o custo de aquisição da sílica no mercado e na destilação, os custos com consumo de energia elétrica durante o processo.

A estimativa de custo total será a soma do custo de produção do biodiesel bruto com o de purificação e com o custo de produção de óleo ou aquisição do óleo pronto. Para o cálculo dos custos envolvidos em cada etapa, foram utilizados os valores da Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Custos de todos os insumos para produção de biodiesel.

Insumo	Valor	Fonte
Energia elétrica (R\$/kW)	0,33	ANEEL
Metilato de sódio (R\$/kg)	2,00	BASF (2009)
Etanol 99,5% (R\$/litro)	5,76	SYNTH (2009)
Sílica Trisyl® (R\$/kg)	100,00	GRACE DAVISON (2009)
Água (R\$/litro)	0,01	SANASA (2009)
Tratamento água (R\$/litro)	0,01	SANASA (2009)
Prensa (kW)	4	Fabricante
Gás (R\$/kg)	3,0	Fabricante
Manta aquecedora (kW)	0,3	Fabricante
Bomba de vácuo (kW)	1,1	Fabricante
Evaporador rotativo (kW)	0,1	Fabricante

O conjunto de todos estes custos forneceu o custo de produção de biodiesel purificado para cada matéria-prima, em R\$/litro.

#### 4.2.8 Comparação entre cromatografia líquida e gasosa

Para verificar se há ou não diferença estatística entre as técnicas de cromatografia líquida (HPSEC) e gasosa (CG) para quantificar os componentes do biodiesel, foi feita uma análise estatística por meio de um teste t para comparar médias de amostras dependentes (*paired t test*), para nível de confiança de 95%, usando o software Statistica 6.0 (STATSOFT, 2001). O teste de média usou os 9 valores de teor de ésteres, mono-, di e tri- obtidos por CG e por HPSEC.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 AMENDOIM

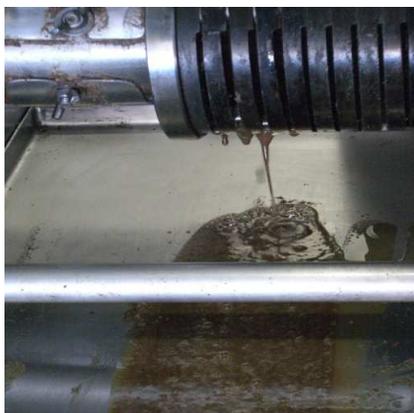
#### 5.1.1 Caracterização físico-química dos grãos

O amendoim utilizado apresentou 18,25% de cascas e 81,75% de grãos. O teor de umidade ponderado no grão foi de 6,20% e o teor de lipídios, determinado apenas para o grão, foi de 39%. Com base no teor de lipídios encontrado, 6,20%, foi possível calcular a massa de óleo correspondente para os 5kg de grãos de amendoim que foram prensados. A massa de óleo calculada foi de 1,95kg, sendo considerada como referência de cálculo (correspondente a 100% de rendimento) para a determinação das porcentagens de óleo extraídas na prensagem, para cada ponto experimental estudado.

#### 5.1.2 Extração do óleo por prensagem

Para a extração do óleo foram feitos três planejamentos experimentais, combinando as três variáveis independentes escolhidas, sendo duas relacionadas aos grãos (temperatura e teor de umidade) e uma relacionada a prensa (rotação): rotação x temperatura, teor de umidade x temperatura e rotação x teor de umidade.

Na Figura 5.1 pode-se observar o momento da prensagem, com o óleo saindo da gaiola (A) e sendo recolhido (B).



(A)



(B)

Figura 5.1 – Óleo de amendoim saindo pela gaiola (A) e coletado (B).

Nos ensaios preliminares observou-se que a prensagem a frio não é adequada ao amendoim em casca, com produção de uma torta quebradiça e com alto teor de óleo. O aumento na temperatura produziu uma torta mais coesa e o óleo foi facilmente recuperado. O tempo médio de prensagem foi de 12 minutos.

Na Figura 5.2 está mostrada a torta recolhida após a prensagem (A) e no momento de saída da prensa (B). A consistência da torta variava conforme o teor de umidade e a temperatura do aquecimento.



Figura 5.2 – Torta de amendoim

#### **5.1.2.1 Planejamento experimental I (rotação x temperatura)**

Os experimentos foram conduzidos com os grãos no seu teor de umidade inicial (6,20%). Na Tabela 5.1 estão apresentados os rendimentos em óleo bruto, obtidos experimentalmente.

Tabela 5.1 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (rotação x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>(resposta)</i>
			<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	72 (-1)	13,28
2	90 (-1)	107 (+1)	38,15
3	114 (+1)	72 (-1)	35,13
4	114 (+1)	107 (+1)	25,90
5	85 (-1.41)	85 (0)	36,51
6	119 (+1.41)	85 (0)	44,41
7	102 (0)	60 (-1.41)	39,49
8	102 (0)	110 (+1.41)	40,26
9	102 (0)	85 (0)	32,36
10	102 (0)	85 (0)	34,56

Da Tabela 5.1 pode-se observar que o maior rendimento obtido foi de 44,41%, correspondente aos experimentos conduzidos na rotação máxima (119 rpm) e com os grãos inicialmente a 85°C. O menor rendimento observado foi de 13,28%, para rotação de 90 rpm e temperatura inicial da massa de grãos de 72°C. Durante a condução dos experimentos foi possível observar que quanto menor a rotação, mais quebradiça se apresentava a torta e mais partículas de cascas eram eliminadas juntamente com o óleo.

Na literatura não foi encontrado nenhum trabalho específico que relacionasse a variação na rotação da prensa ao rendimento em óleo, para nenhum material oleaginoso. A maioria dos estudos avalia a influência das condições do material a ser prensado, tais como teor de umidade, temperatura e granulometria.

Os pontos do planejamento foram analisados segundo MS Erro Puro, considerando um intervalo de confiança de 85% ( $p \leq 0,15$ ), conforme resultados apresentados na Tabela 5.2. Em negrito estão os efeitos dos fatores que foram significativos.

Tabela 5.2 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (rot x temp).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>33,5335</b>	<b>1,1025</b>	<b>0,0209</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	<b>5,1967</b>	<b>1,1042</b>	<b>0,1333</b>
R (Q)	0,8880	1,4641	0,6529
(2) T (L)	<b>4,1939</b>	<b>1,1042</b>	<b>0,1539</b>
T (Q)	0,2947	1,4641	0,8736
<b>Efeito de interação</b>			
<b>R e T</b>	<b>-17,0513</b>	<b>1,5593</b>	<b>0,0581</b>

Os efeitos da rotação e temperatura lineares e de interação foram significativos.

A análise do efeito estimado de uma variável permite avaliar como será sua influência sobre a resposta, ou seja, quanto maior for o seu valor, maior será a sua influência sobre a resposta. Um efeito positivo sobre a resposta indica que, ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, o valor da resposta aumenta. Já um efeito negativo indica o contrário, ou seja, ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, o valor da resposta diminui.

O parâmetro que exerceu maior influência foi a interação (TxR), seguida da rotação (Linear) e da temperatura (Linear). Com base nisso, é possível concluir que quando a rotação passa de um nível inferior (p. ex. 85rpm) para um nível superior (119rpm) haverá um aumento no rendimento em óleo bruto de amendoim. O mesmo comportamento foi observado para a temperatura.

Como a interação também foi significativa, procedeu-se uma análise em separado, utilizando o software Minitab (Minitab, 2007). O gráfico das interações está apresentado na Figura 5.3.

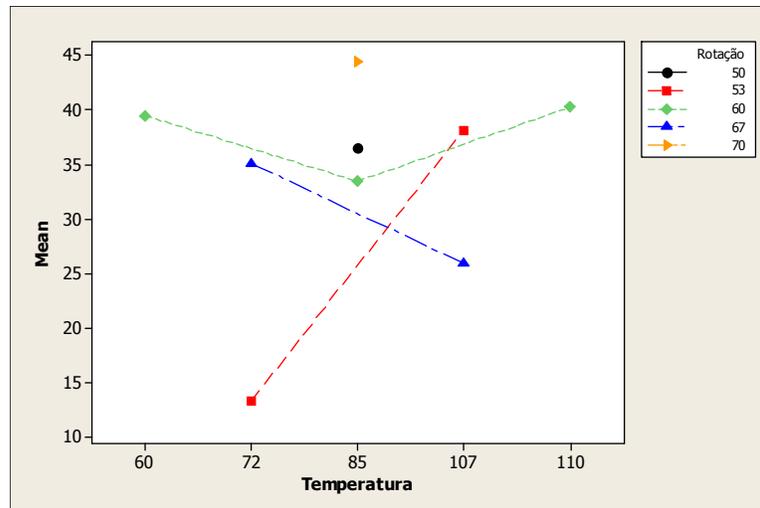


Figura 5.3 - Gráfico de interações na extração do óleo de amendoim (rotação x temperatura).

No gráfico de interação pode-se verificar, para um nível menor de temperatura (p.ex. 72°C), que quando a rotação passa de um nível menor para um nível maior, ocorre um aumento do rendimento em óleo bruto de amendoim. No entanto, esta situação é inversa para um nível mais alto de temperatura (p. ex. 107°C). Para uma rotação intermediária (102rpm ou 60Hz), o rendimento sofre um decréscimo quando a temperatura varia de 60 a 85°C (ponto central) voltando a subir até a temperatura de 110°C (ponto axial), sendo o rendimento nesse ponto levemente superior ao ponto inicial (60°C e 102 rpm).

Para o ponto central, observa-se que quando a rotação é reduzida de 102rpm (60Hz) para 85rpm (50Hz), o rendimento em óleo sofre um ligeiro aumento, no entanto este aumento é mais acentuado quando aumenta-se a rotação de 85rpm (50Hz) para 119rpm (70Hz).

Excluindo os efeitos não significativos, foi feita uma Análise de Variância (ANOVA) que está mostrada na Tabela 5.3, avaliando a significância da regressão e da falta de ajuste, utilizando o teste F, para o planejamento estudado.

Tabela 5.3 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	1	2,91E+02	2,91E+02	5,68	3,46	0,41
Resíduo	8	4,10E+02	5,12E+01			
Falta de ajuste	7	4,07E+02	5,82E+01	23,93	58,91	
Erro puro	1	2,43E+00	2,43E+00			
Total	9	7,00E+02				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Segundo BARROS NETO *et al.* (2001), uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, pode não ser útil para realizar previsões por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. BOX & WETZ (1973) sugeriram que para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos, o valor de F calculado para a regressão deve ser superior ao valor de F tabelado. Já o F da falta de ajuste em relação ao erro puro, pelo contrário, deve apresentar o menor valor possível, pois um alto valor de F indica uma grande falta de ajuste dos dados experimentais ao modelo obtido.

O modelo gerado apresentou regressão significativa (F calculado superior ao F tabelado) e a análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que é a medida da variação total dos valores observados do rendimento sobre a média determinada pelo modelo ajustado, mostrou que somente 41% das variações no rendimento em óleo são explicadas pelo modelo ajustado, enquanto o restante, 59% das variações totais, não puderam ser explicadas pelo modelo. Embora o modelo tenha regressão significativa e não apresente falta de ajuste, o baixo valor de  $R^2$  indica que o modelo gerado não é adequado para predições.

A superfície de resposta e a curva de nível foram geradas com o intuito de mostrar tendências da prensagem do óleo de amendoim, conforme é possível observar na Figura 5.4.

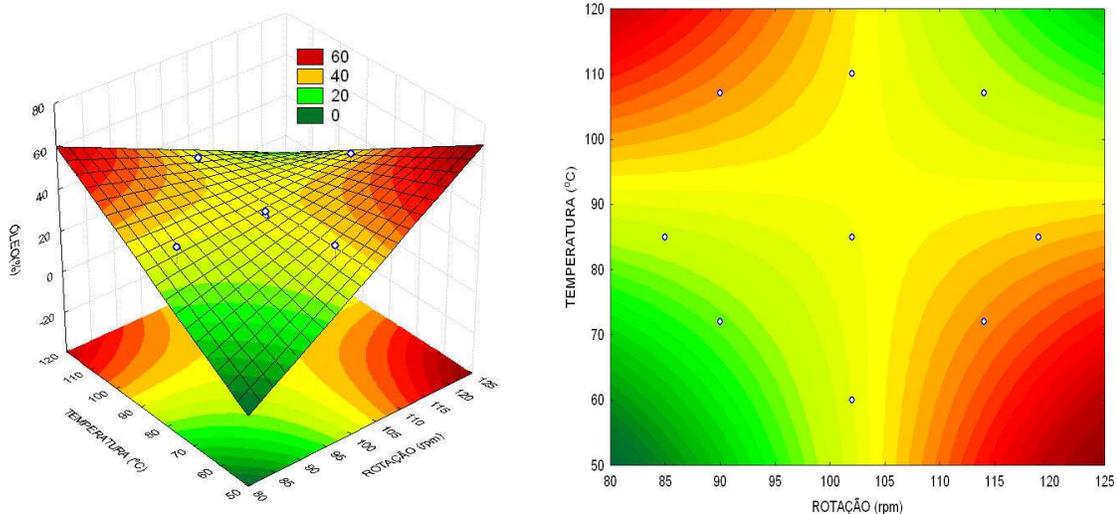


Figura 5.4 – Superfície de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim I (rotação x temperatura)

Estas superfícies confirmam a análise dos efeitos realizados anteriormente e permitem visualizar a variação da resposta para cada parâmetro estudado.

O desvio relativo médio, calculado entre os valores de rendimento em óleo bruto de amendoim predito e os valores experimentais, foi de 20,77%. A duplicata do ponto central nos mostra que a variação foi de 4,66% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade. A literatura indica que como regra geral os valores de coeficiente de variação inferiores a 10% indicam que os experimentos apresentaram boa precisão e repetibilidade (HALIM *et al.*, 2009).

Os experimentos 1, 2, 3, 5 e 7 apresentaram altos valores de erro relativo entre os valores preditos e os observados experimentalmente: 37,70%, 33,05%, 50,22%, 23,39 e 28,57%. Dessa forma optou-se por repetir os 5 experimentos, visando assim diminuir o erro relativo e obter modelos de predição mais confiáveis. Os novos resultados estão mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Repetição do experimento para prensagem do amendoim (rotação x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>(resposta)</i>
			<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	72 (-1)	54,67
2	90 (-1)	107 (+1)	45,49
3	114 (+1)	72 (-1)	46,67
4	114 (+1)	107 (+1)	25,90
5	85 (-1.41)	85 (0)	61,69
6	119 (+1.41)	85 (0)	44,41
7	102 (0)	60 (-1.41)	23,74
8	102 (0)	110 (+1.41)	40,26
9	102 (0)	85 (0)	32,36
10	102 (0)	85 (0)	34,56

Uma nova análise estatística foi feita, e os resultados estão mostrados na Tabela 5.5. Como feito anteriormente, primeiramente foi suposto que o modelo é linear e foi verificado se os efeitos dos fatores foram significativos.

Tabela 5.5 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (rot x temp).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>33,4580</b>	<b>1,1025</b>	<b>0,0210</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	<b>-13,0281</b>	<b>1,1042</b>	<b>0,0538</b>
R (Q)	<b>20,0122</b>	<b>1,4641</b>	<b>0,0465</b>
(2) T (L)	-1,6714	1,1042	0,3717
T (Q)	-1,1651	1,4641	0,5721
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	-5,7949	1,5593	0,1673

(L): linear (Q): quadrático

Dentre os efeitos estudados, dois foram significativos a 85% de confiança, o fator linear e quadrático da rotação. O fator rotação quadrático foi o mais significativo, com um efeito positivo, enquanto o linear apresentou um efeito negativo.

Eliminando os efeitos não significativos, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) dos dados para verificar a significância da regressão e a falta de ajuste ao nível de 85% de confiança. Na Tabela 5.6 estão mostrados os resultados da ANOVA.

Tabela 5.6 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim (rotação x temperatura).

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	2	9,21E+02	4,61E+02	8,06	4,7374	0,70
Resíduo	7	4,00E+02	5,71E+01			
Falta de ajuste	6	3,98E+02	6,63E+01	27,25	233,9860	
Erro puro	1	2,43E+00	2,43E+00			
Total	9	1,32E+03	-			

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Analisando os valores obtidos na Tabela 5.6, observa-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,70, indicando que o modelo ajustado explicou 70% das variações no rendimento em óleo, sendo os 30% restantes não explicados pelo modelo, ou seja, considerados erros aleatórios.

O modelo gerado foi considerado significativo, preditivo e não apresentou falta de ajuste, já que o valor do F calculado para a regressão foi superior ao F tabelado e o F calculado para a falta de ajuste foi inferior ao F tabelado.

O modelo não codificado gerado para representar o rendimento em óleo bruto de amendoim por prensagem está mostrado na Equação 5.1.

$$OA = 32,8749 - 12,9376R + 20,0442R^2 \quad (5.1)$$

Onde: OA = rendimento em óleo de amendoim (%); R = rotação (rpm).

Para facilitar a visualização de tendências foram construídas as superfícies de resposta e curvas de nível, apresentadas na Figura 5.5.

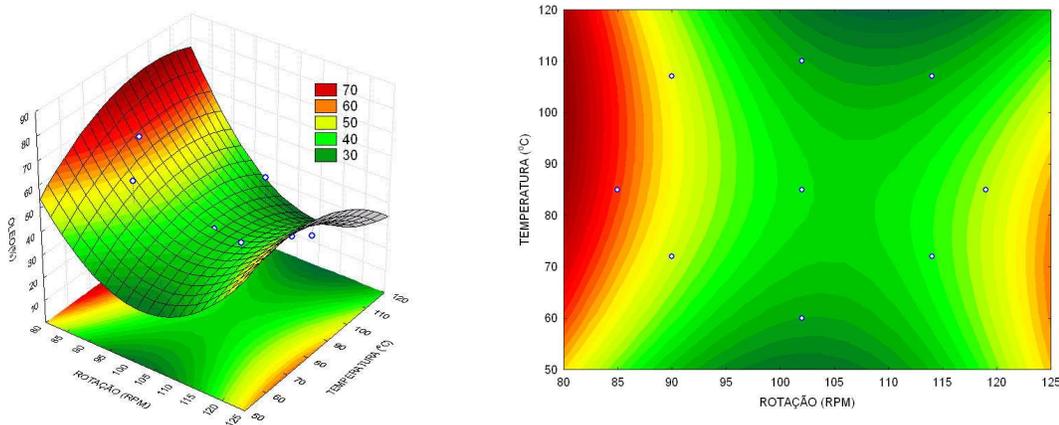


Figura 5.5 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim II (rotação x temperatura).

Estas superfícies confirmam a análise dos efeitos realizados anteriormente e permitem visualizar a variação da resposta para cada parâmetro estudado. Para temperaturas maiores e rotações menores, os rendimentos são maiores. Na faixa de rotação entre 80 e 90rpm, o rendimento em óleo apresentou uma tendência de aumentar, independente da faixa de temperatura utilizada.

O que foi observado no planejamento experimental foi confirmado por observações durante a prensagem. Em rotações mais baixas, os grãos ficam mais tempo no interior da prensa e o contato do grão com o equipamento permitiu um aquecimento adicional ao produto, e assim mais óleo foi eliminado. Rotações altas fazem com que a prensa não consiga esmagar os grãos adequadamente e eliminar o óleo de seu interior. É importante notar que há um mínimo de rotação permitida, que foi aquela utilizada neste trabalho. Valores menores do que esse mínimo geram um aumento de particulados no óleo.

A prensagem de grãos é uma prática muito sujeita a erros experimentais, envolvendo variáveis de difícil controle, como a temperatura, e a sensibilidade da variável analisada afeta diretamente a precisão do modelo gerado. Apesar da ferramenta de planejamento experimental não exigir a realização dos experimentos em duplicata, existem casos em que a repetição se faz necessária. São casos em que o pesquisador observa os valores obtidos experimentalmente e verifica que há uma contradição na tendência fornecida pelo modelo gerado e os dados experimentais.

Para a prensagem do amendoim, a repetição dos experimentos contribuiu para a obtenção de um modelo mais adequado para descrever o processo estudado.

### 5.1.2.2 Planejamento experimental II (teor de umidade x temperatura)

Na segunda etapa do estudo da prensagem a influência de duas variáveis no rendimento em óleo bruto foi avaliada: teor de umidade e temperatura dos grãos. Para isso optou-se por utilizar a máxima rotação da prensa, que é de 119rpm.

Na Tabela 5.7 estão mostradas as massas de água a serem removidas ou adicionadas para que os grãos ficassem com os níveis de umidade indicados no planejamento experimental. Os cálculos foram feitos para uma massa de 5kg de grãos.

Tabela 5.7 – Total de água removida ou adicionada para grãos de amendoim

<i>Níveis de umidade</i>	<i>Água removida ou adicionada (g)</i>
4,05	-112,07
5,5	-37,07
9	+153,81
12,5	+359,96
13,95	+450,28

+ água adicionada - água removida

Durante a secagem, os grãos de amendoim, devido a presença da casca, exigiram um aumento da temperatura ao final do processo, para que fosse possível atingir um nível mais baixo de umidade. A adição da água foi feita com um borrifador e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos lacrados colocados em câmara fria a 10°C por 15 dias, tempo suficiente para alcançarem o teor de umidade desejado. Após 15 dias, o teor de umidade foi verificado, conforme a metodologia mostrada no item 4.2.1.1.

Os resultados experimentais foram organizados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (teor de umidade x temperatura).

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Teor de umidade (%)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>(resposta)</i> <i>Óleo bruto (%)</i>
1	5,5 (-1)	72 (-1)	34,77
2	5,5 (-1)	107 (+1)	93,33
3	12,5 (+1)	72 (-1)	75,28
4	12,5 (+1)	107 (+1)	80,77
5	4,05 (-1.41)	85 (0)	6,87
6	13,95 (+1.41)	85 (0)	60,97
7	9 (0)	60 (-1.41)	91,69
8	9 (0)	110 (+1.41)	88,31
9	9 (0)	85 (0)	88,36
10	9 (0)	85 (0)	79,49

O maior rendimento foi de 93%, atingido para as condições de 5,5% de umidade e 107°C de temperatura. Já o menor volume foi de 6,9%, nas condições de 4,05% de umidade e 85°C. Pominski *et al.* (1970) avaliaram a prensagem de grãos de amendoim com 50,8% de óleo, verificando a influência da pressão da prensa, e da temperatura e teor de umidade dos grãos, no rendimento em óleo. As faixas avaliadas foram de 4 a 6% de teor de umidade, temperaturas entre 4,4 e 37,8°C e pressão entre 1000 e 5000 Psi. Os autores verificaram um aumento no rendimento em óleo, de 65,9% para 82,3%, quando a temperatura aumentou de 4,4 para 37,8°C. O valor de teor de umidade mais adequado para a prensagem do amendoim foi de 5%. Nos resultados desta tese também foi verificado um aumento considerável no rendimento para teor de umidade de 5,5%, quando a temperatura foi aumentada.

Em um outro trabalho, a prensagem do amendoim foi estudada, avaliando a influência do teor de umidade e temperatura dos grãos no rendimento em óleo. A faixa de temperatura avaliada foi de 80 a 120°C e o teor de umidade, entre 2 e 9%. O modelo matemático encontrado pelos autores indicou que tanto a temperatura quanto o teor de umidade dos grãos tiveram um efeito negativo sobre o rendimento em óleo. A melhor condição observada foi de 95,6°C e 5,42% de teor de umidade dos grãos, com rendimento em óleo de 92%. O máximo

rendimento observado pelos autores está bem próximo ao obtido neste trabalho (SIVAKUMARAN *et al.*, 1985).

Para o planejamento experimental realizado, os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (teor de umidade x temperatura).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>83,8683</b>	<b>4,435818</b>	<b>0,033640</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) U (L)	<b>26,1361</b>	<b>4,442511</b>	<b>0,107186</b>
U (Q)	<b>-45,6127</b>	<b>5,890595</b>	<b>0,081763</b>
(2) T (L)	14,8640	4,442511	0,184892
T (Q)	10,7999	5,890595	0,317882
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	-26,5385	6,273306	0,177775

(L): linear (Q): quadrático

Para um intervalo de confiança de 85% ( $p < 0,15$ ), pela análise através do MS Erro Puro, pode-se considerar como significativos o teor de umidade linear e quadrático, sendo este último o mais significativo e com um efeito negativo. Um efeito positivo do teor de umidade indica que quanto maior o teor de umidade dos grãos maior será o rendimento em óleo bruto. Após a retirada dos termos não significativos, foi feita uma análise de variância, como mostrada na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	2	4,86E+03	2,43E+03	7,16	3,26	0,67
Resíduo	7	2,37E+03	3,39E+02			
Falta de ajuste	6	2,33E+03	3,89E+02	9,88	58,20	
Erro puro	1	3,94E+01	3,94E+01			
Total	9	7,23E+03				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

A análise de variância mostra que o modelo apresentou regressão significativa (F calculado superior ao F tabelado) enquanto a análise do F da falta de ajuste indicou que o modelo foi ajustado adequadamente.

O coeficiente de determinação ( $R^2=0,67$ ) indica que 67% das variações do rendimento em óleo puderam ser explicadas pelo modelo, sendo o restante atribuído a erros aleatórios. Mesmo com uma regressão significativa e não tendo falta de ajuste, o baixo valor de  $R^2$  indica que o modelo gerado não é adequado para predições.

O modelo não codificado proposto para representar o rendimento em óleo bruto de amendoim por prensagem, em função do teor de umidade está mostrado na Equação 5.2.

$$OAI = 89,9886 + 26,1150U - 50,0075U^2 \quad (5.2)$$

Onde: OAI = rendimento em óleo de amendoim (%); U = teor de umidade (%).

A visualização dos efeitos estudados está mostrada na Figura 5.6.

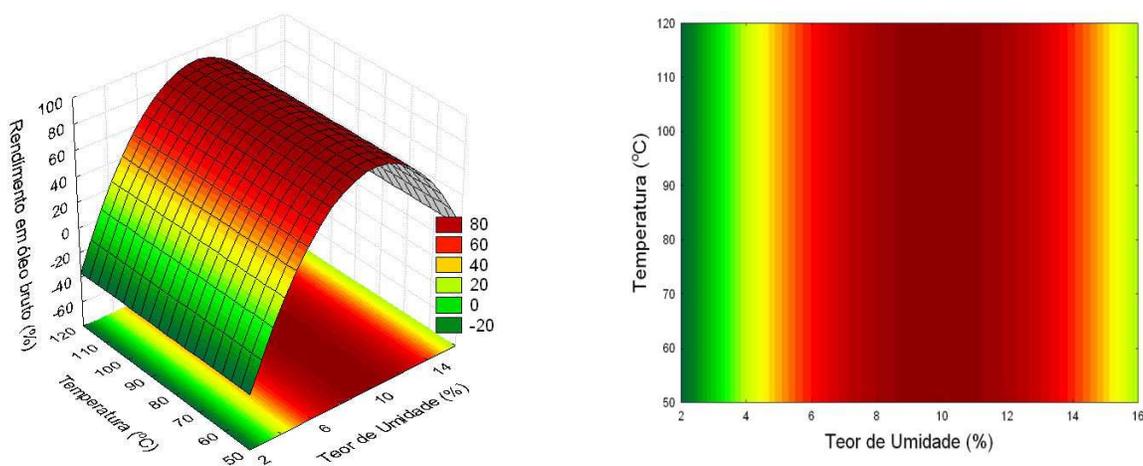


Figura 5.6 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim (temperatura x teor de umidade).

É possível observar pela superfície de resposta o efeito do teor de umidade, que tem um valor ótimo entre 8 e 12%, enquanto a temperatura não contribuiu para um aumento no rendimento, para a faixa de valor experimental aqui utilizada.

Por fim foi feita uma análise do desvio relativo médio entre os valores de rendimento em óleo bruto de amendoim resultantes da Equação 5.2 e aqueles valores experimentais. O altíssimo valor do desvio (superior a 100%) invalida o modelo proposto.

A análise dos pontos centrais apresentou um coeficiente de variação de 7,5%.

### 5.1.2.3 Planejamento experimental III (rotação x teor de umidade)

Como última etapa do estudo da prensagem de grãos de amendoim as variáveis rotação e teor de umidade foram avaliadas para relacioná-las ao rendimento em óleo bruto. Assim, todos os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente, que estava em 25°C. Os resultados experimentais estão mostrados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>Teor de umidade (%)</i>	<i>(resposta)</i>
			<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	5,5 (-1)	65,49
2	90 (-1)	12,5 (+1)	94,15
3	114 (+1)	5,5 (-1)	31,49
4	114 (+1)	12,5 (+1)	93,95
5	85 (-1.41)	9 (0)	95,74
6	119 (+1.41)	9 (0)	89,54
7	102 (0)	4,05 (-1.41)	81,13
8	102 (0)	13,95 (+1.41)	83,23
9	102 (0)	9 (0)	87,90
10	102 (0)	9 (0)	95,13

O maior rendimento, 95,74 %, foi alcançado para rotação de 85rpm e 9% de teor de umidade. Já o valor mais baixo de rendimento em óleo bruto (31,5%) foi para 114rpm e 5,5% de umidade.

A análise estatística que fornece a influência das variáveis independentes (rotação da prensa e teor de umidade dos grãos) sobre o rendimento em óleo bruto está mostrada na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>91,6087</b>	<b>3,615320</b>	<b>0,025111</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) U (L)	-10,7706	3,620775	0,206457
U (Q)	-7,0675	4,801005	0,379871
(2) R (L)	<b>23,5934</b>	<b>3,620775</b>	<b>0,096943</b>
R (Q)	-17,5917	4,801005	0,169611
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	16,8974	5,112926	0,187056

(L): linear (Q): quadrático

Considerando para as análises um intervalo de confiança de 85% ( $p < 0,15$ ) e analisando os resultados através do MS Erro Puro, pode-se considerar somente a rotação linear teve efeito significativo e positivo.

Eliminando os parâmetros não significativos verificou-se, através da Análise de Variância (ANOVA), a significância da regressão e da falta de ajuste, utilizando o teste F, para o planejamento estudado, conforme a Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	1	1,11E+03	1,11E+03	3,61	3,4579	0,31
Resíduo	8	2,46E+03	3,07E+02			
Falta de ajuste	7	2,43E+03	3,48E+02	13,30	58,906	
Erro puro	1	2,61E+01	2,61E+01			
Total	9	3,57E+03				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Embora o modelo tenha apresentado regressão significativa e não tenha apresentado a falta de ajuste, nota-se pelo baixo valor de  $R^2$  que não houve um ajuste adequado do modelo gerado. A superfície de resposta e a curvas de nível geradas apenas como indicativo de tendência estão apresentadas na Figura 5.7.

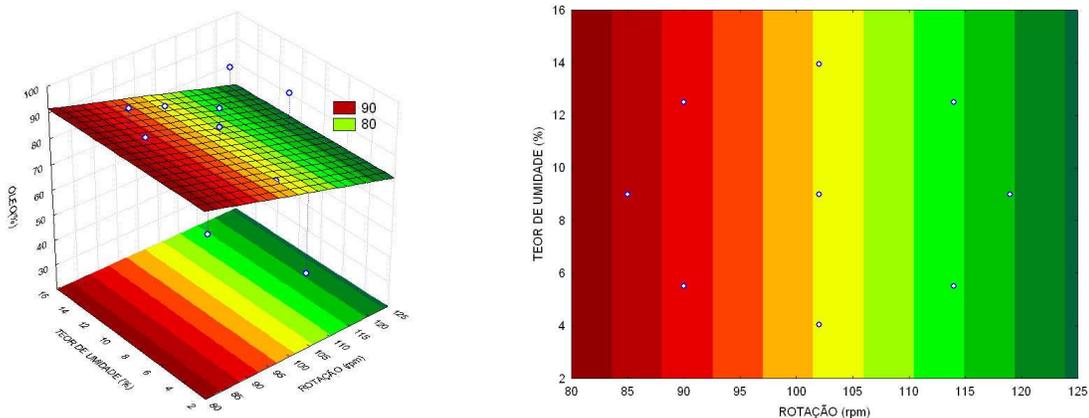


Figura 5.7 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do amendoim (rotação x teor de umidade).

Pela superfície de resposta pode-se facilmente notar o efeito negativo da rotação, indicando que quanto menor a rotação maior será o rendimento em óleo, para qualquer valor de umidade utilizado nos experimentos. O desvio relativo médio foi de 24,3%, considerado um valor muito alto, tornando o modelo gerado não confiável para predições. Já a análise dos pontos centrais apresentou um coeficiente de variação de 5,6%.

### 5.1.3 Melhor condição para prensagem do amendoim

Através da análise global de todos os planejamentos experimentais feitos para a prensagem do amendoim em casca foi possível definir faixas de valores operacionais para cada uma das variáveis.

O aumento no teor de umidade do amendoim contribuiu para um aumento no rendimento em óleo, no entanto o óleo extraído não apresentou a qualidade mínima para ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Possivelmente, a presença de água no óleo contribuiu para sua deterioração, aumentando a presença de ácidos graxos livres e com isso, a reação de transesterificação, feita para as condições reacionais utilizadas neste trabalho, tais como tipo e concentração de catalisador e razão molar, não ocorreu. Para tornar viável a utilização deste tipo de óleo há a necessidade de estudos complementares utilizando outros tipos de catalisadores e outras rotas de produção, tais como a neutralização prévia do óleo ou a esterificação antes da reação de transesterificação.

Quanto à rotação, um valor entre 80 e 90rpm foi o que apresentou um melhor rendimento em óleo e também foi a faixa onde foi possível observar um melhor desempenho

da prensa, produzindo uma torta com consistência adequada e um óleo sem a presença de particulados ou finos, que são constituídos por pedaços de cascas e outras impurezas presentes na matéria-prima.

Para a temperatura, embora ela não tenha influenciado no rendimento em óleo, foi possível observar que a prensa funcionava melhor com os grãos aquecidos, reduzindo assim o tempo de prensagem e os custos da operação da prensa. Como a etapa de aquecimento é de alto custo, recomenda-se aquecer os grãos a temperaturas mais baixas, entre 40 e 50°C.

O teor de umidade que favoreceu a prensagem, sem contaminar o óleo com água, está dentro da faixa de comercialização do grão de amendoim (8 e 12%), não exigindo assim nenhuma etapa anterior a prensagem, como secagem ou umidificação.

#### **5.1.4 Caracterização físico-química do óleo de amendoim**

Os óleos brutos obtidos de todos os experimentos foram homogeneizados e levados para o laboratório de Bromatologia do CCQA/ITAL. Os óleos ficaram armazenados por 5 dias para decantação dos particulados remanescentes da prensagem, facilitando assim a filtração em papel filtro. As amostras seguiram para as análises físico-químicas de acordo com as metodologias mostradas anteriormente e os resultados estão na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Análises físico-químicas do óleo bruto de amendoim obtido por prensagem.

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,56
Índice de peróxidos (meq/kg)	5,49
Cor Lovibond (5 ¼")	40 Amarelo 3 Vermelho 0,8 Neutro
Índice de refração 40 °C	1,465
Umidade e matéria volátil (%)	0,05

A composição em ácidos graxos está mostrada na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de amendoim

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Concentração (%)</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>
C16:0 Palmítico	10,2	226,45
C17:0 Margárico	0,1	240,47
C18:0 Esteárico	2,0	254,50
C18:1 $\omega$ 9 Oléico	46,7	252,48
C18:2 $\omega$ 6 Linoléico	32,0	250,47
C20:0 Araquídico	1,2	282,55
C20:1 $\omega$ 11 cis-11-eicosenóico	1,4	280,54
C22:0 Behênico	3,7	310,61
C22:1 Erúico	0,1	308,59
C24:0 Lignocérico	2,2	338,66
C22:5 $\omega$ 3 cis – 7, 10, 13, 16, 19 – docosapentaenóico (DPA)	0,4	300,53

A massa molar total do óleo bruto de amendoim, calculada com base nos valores da Tabela 5.15, é de 800,77g/mol.

### **5.1.5 Produção de biodiesel de amendoim em laboratório**

O óleo bruto de amendoim foi transesterificado utilizando etanol, como álcool, e metilato de sódio 30%, como catalisador. Os resultados da transesterificação de óleo de amendoim para produção de biodiesel estão apresentados na Tabela 5.16. As amostras analisadas são referentes ao biodiesel bruto, sem nenhum tipo de purificação.

Tabela 5.16 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para biodiesel de amendoim

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Razão molar</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>(resposta)</i>
			<i>Biodiesel bruto (%)</i>
1	4,7 (-1)	1,58 (-1)	87,30
2	4,7 (-1)	4,42 (+1)	89,37
3	13,3 (+1)	1,58 (-1)	90,60
4	13,3 (+1)	4,42 (+1)	88,27
5	3 (-1.41)	3 (0)	89,21
6	15 (+1.41)	3 (0)	90,33
7	9 (0)	1 (-1.41)	88,44
8	9 (0)	5 (+1.41)	92,88
9	9 (0)	3 (0)	94,82
10	9 (0)	3 (0)	96,82
11	9 (0)	3 (0)	96,50

As massas obtidas de biodiesel sem purificar correspondente aos diferentes ensaios variaram entre 87,30% e 96,82%, conforme mostrado na Tabela 5.16. O melhor resultado foi associado ao ensaio número 10, feito com razão molar etanol:óleo de 9:1 e concentração de catalisador de 3%. Foi possível observar uma tendência de aumento na massa de biodiesel sem purificar com o aumento na razão molar. Os coeficientes de ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático estão apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de amendoim.

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>96,0518</b>	<b>0,6202</b>	<b>0,0000</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) Razão molar (L)	0,9476	0,7608	0,3391
Razão molar (Q)	<b>-6,9708</b>	<b>0,9078</b>	<b>0,0165</b>
(2) Catalisador (L)	1,5046	0,7608	0,1866
Catalisador (Q)	<b>-6,0755</b>	<b>0,9078</b>	<b>0,0216</b>
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	-2,2000	1,0743	0,1771

(L): linear (Q): quadrático

Pela Tabela 5.17 os fatores quadráticos de razão molar e do catalisador (Q) foram significativos a 95% de confiança, ambos com efeito negativo.

Não foi encontrado nenhum trabalho científico que empregasse o óleo de amendoim na transesterificação etílica, com os experimentos conduzidos por um planejamento experimental e avaliando os resultados pela metodologia da superfície de resposta. Por essa razão foram citados os dois trabalhos que utilizaram o óleo de amendoim para produção de biodiesel em rota metílica.

O biodiesel derivado do óleo bruto de amendoim foi preparado reagindo o óleo com metanol, a uma razão molar de 6:1 (metanol:óleo), com 0,5% (por massa de óleo) de catalisador NaOH. A reação foi conduzida por 2 horas a 60°C, com rendimento de 89% em ésteres metílicos (KAYA *et al.*, 2009). Os autores não apresentaram o índice de acidez da matéria-prima antes de ser produzido o biodiesel.

Eevera *et al.* (2009) avaliaram os efeitos da concentração de catalisador (hidróxido de sódio), razão molar, tempo de reação e temperatura na transesterificação metílica de diversos óleos, inclusive para o óleo de amendoim. Para as reações conduzidas a uma razão molar de 4:1 (metanol:óleo), 55°C e 90 minutos, a concentração de catalisador apresentou um efeito positivo, com ponto máximo de 2%, para a faixa avaliada de 0,5 a 2,5% de catalisador por massa de óleo. O rendimento obtido nesse ponto foi de 97%. É importante mencionar que o índice de acidez inicial da matéria-prima não foi apresentado pelos autores deste estudo. O

estudo do efeito da razão molar mostrou que essa variável teve um efeito positivo sendo seu ponto máximo referente a razão molar de 4:1 (metanol:óleo). Um incremento na razão molar dificultou a separação das fases, já que o álcool aumenta a solubilidade dos compostos parcialmente miscíveis.

O maior rendimento obtido neste trabalho com biodiesel bruto, ou seja, composto de mistura de ésteres e outras impurezas, foi de 96,8%, para as condições reacionais de 9:1 etanol:óleo, 3% de concentração de catalisador NaOCH<sub>3</sub>, temperatura de 45°C e tempo de reação de 30 minutos. Dermibas *et al.* (2005) menciona em seu estudo que o metilato de sódio (NaOCH<sub>3</sub>) é o catalisador mais ativo, entre os alcóxidos, apresentando altos rendimentos, em curto tempo reacional e baixas concentrações. As variações observadas entre os resultados aqui obtidos e os citados na literatura podem ser atribuídos a diferentes temperaturas e tempos reacionais, a qualidade inicial do óleo de amendoim e aos tipos de catalisador e de álcool utilizados.

Após a eliminação dos parâmetros não significativos, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA), conforme consta na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para biodiesel de amendoim.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	2	9,31E+01	4,65E+01	16,78	4,46	0,81
Resíduo	8	2,22E+01	2,77E+00			
Falta de ajuste	6	1,99E+01	3,31E+00	2,87	19,33	
Erro puro	2	2,31E+00	1,15E+00			
Total	10	1,15E+02	-			

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), indica que o modelo explicou 81% da variação dos dados experimentais, o restante está relacionado a erros experimentais. As análises do F para regressão e para a falta de ajuste comprovaram que o modelo é significativo e preditivo, além de não apresentar falta de ajuste. Com base nos dados experimentais foi possível apresentar um modelo codificado para representar o rendimento em biodiesel de amendoim (Equação 5.3).

$$BA = 96,0518 - 3,4854RM^2 - 3,0377C^2$$

5.3

Onde: BA = rendimento em biodiesel bruto de amendoim (%); RM = razão molar; C = catalisador (%).

A superfície de resposta e curva de nível geradas estão apresentadas na Figura 5.8.

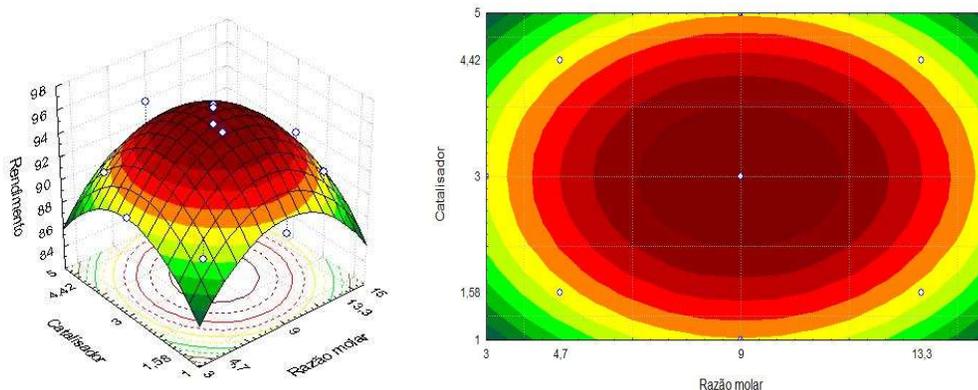


Figura 5.8 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de amendoim.

Pela análise da superfície de resposta pode-se observar que o ponto ótimo, rendimento máximo em biodiesel bruto, é correspondente a razão molar de 9:1 etanol:óleo, e concentração de catalisador de 3%.

Como uma última análise estatística, avaliou-se o desvio relativo médio entre os valores de rendimento experimental em biodiesel de amendoim e aqueles resultantes do modelo teórico. O desvio foi de 5,50% enquanto a triplicata do ponto central mostrou uma variação de 1,12% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade.

### 5.1.6 Produção de biodiesel de amendoim em reator piloto

O ponto mais crítico obtido nos experimentos laboratoriais foi levado para as reações no reator piloto, correspondente a razão molar de 3:1 e 3% de catalisador. As massas utilizadas no reator foram: 17,749kg de óleo, 3,044kg de etanol e 0,532kg de metilato de sódio, sendo produzidos 17,714kg de biodiesel bruto e 3,611kg de glicerina bruta.

A reação de transesterificação tem caráter reversível e por essa razão necessita de no mínimo 3 mols de álcool para formar os produtos, biodiesel e glicerol. A presença de etanol no

biodiesel bruto indicou que a reação de transesterificação para o óleo bruto de amendoim foi incompleta ao término dos 30 minutos, o que pode ser confirmado pela presença de mono-, di- e tri- nas amostras de biodiesel purificadas (item 5.1.8). Foi separada uma amostra de 5 litros de biodiesel bruto que foi submetida a evaporação em laboratório e completado o processo, observou-se no biodiesel uma grande quantidade de sabões, formado pela ligação do ácido graxo do óleo com o catalisador, que por estar em excesso favoreceu as reações secundárias, prejudicando assim o rendimento e a qualidade do produto final.

### 5.1.7 Purificação

#### 5.1.7.1 Lavagem com água acidificada

Como o biodiesel bruto apresentava uma grande quantidade de sabões, a etapa de purificação por lavagem foi ineficiente, ocorrendo uma grande formação de emulsões e exigindo um grande volume de água. Ao total, foram necessárias 7 lavagens, e o volume gerado de resíduo em cada uma delas está mostrado na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Volume de efluente para purificação do biodiesel de amendoim

<i>Lavagem</i>	<i>Volume água residual (L)</i>
1	1,750
2	1,050
3	1,000
4	1,500
5	1,200
6	1,200
7	1,200
<b>TOTAL</b>	<b>8,900</b>

A alta concentração de mono- e di- presentes no biodiesel favoreceu a formação de emulsões na presença da água de lavagem. Por essa razão, houve muita perda de biodiesel e com isso uma grande redução no volume de biodiesel purificado, sendo necessária a adição de mais 1 litro de biodiesel bruto para que fosse possível a realização das análises de caracterização. A etapa de lavagem do biodiesel de amendoim apresentou um rendimento de

43,5%, em relação ao volume de biodiesel bruto inicial, produzindo 8,9L de água residual por litro de biodiesel produzido.

#### **5.1.7.2 Sílica**

A presença de sabões no biodiesel de amendoim não prejudicou operacionalmente o uso de sílica para a purificação. O rendimento desta etapa foi de 76,9%, sendo produzidos aproximadamente 85g de resíduo sólido por litro de biodiesel purificado, constituído de 26g de sílica, 20,8g de auxiliar filtrante e 63,94g de resíduos constituídos por óleo, biodiesel e sabões.

#### **5.1.7.3 Destilação**

O alto teor de sabões no biodiesel somado a falta de monitoramento da temperatura durante a destilação prejudicou a eficiência desse método de purificação, com rendimento de 85% da fase biodiesel. O rendimento observado é considerado baixo, indicando que nos 15% não destilados pode haver a presença inclusive de biodiesel, além de restos de glicerina, sabões, mono, di e tri.

#### **5.1.7.4 Melhor método de purificação**

Quanto à eficiência dos métodos de purificação aqui avaliados, pode-se eleger a destilação como o melhor, apresentando um maior rendimento em biodiesel. No item de caracterização do biodiesel produzido e análise econômica, os métodos de purificação foram analisados sob o ponto de vista econômico e de qualidade do produto final.

### 5.1.8 Caracterização físico-química do biodiesel produzido

Na Figura 5.9 estão as amostras de biodiesel de amendoim purificado pelos diferentes métodos.

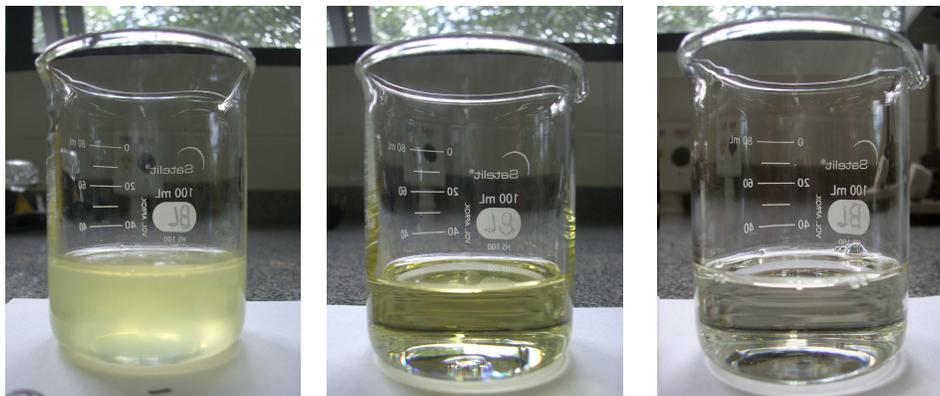


Figura 5.9 – Biodiesel de amendoim purificado (a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado.

O óleo de amendoim contém aproximadamente 20% de ácidos graxos saturados, conforme mostrado anteriormente no item 5.1.4 “caracterização físico-química do óleo”. As amostras de biodiesel de amendoim foram refrigeradas de forma a preservar sua qualidade antes de seguirem para as análises de caracterização. As baixas temperaturas do armazenamento favoreceram a cristalização dos ésteres saturados, que uma vez formados exigem temperaturas muito altas, acima de 70°C, para quebrar os cristais.

Devido a cristalização dos ésteres saturados foi possível observar quanto ao aspecto, que o biodiesel purificado com água acidificada apresentou uma grande quantidade de sólidos suspensos além de alto teor de água, o que deixou o biodiesel com aspecto turvo e rico em impurezas.

O biodiesel purificado com sílica apresentou um aspecto límpido e isento de impurezas, mantendo sua coloração amarela, que é a característica de sua matéria-prima original, o óleo de amendoim. O biodiesel destilado também teve aspecto límpido e isento de impurezas, quase sem coloração, uma vez que os compostos responsáveis por dar coloração ao óleo foram removidos, tais como os carotenóides (O'BRIEN, 2004).

Na Tabela 5.20 está a caracterização completa do biodiesel produzido.

Tabela 5.20 – Caracterização físico-química do biodiesel de amendoim

<i>Análise</i>	<i>Água acidificada</i>	<i>Sílica</i>	<i>Destilado</i>	<i>Limite</i>
Aspecto	Turvo	LII	LII	LII <sup>1</sup>
Massa específica 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	877	877,5	873,5	850-900
Viscosidade cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5,9	5,8	5,1	3,0-6,0
Teor de água (mg/kg)	1242,3	2122,9	825,7	500
Contaminação total (mg/kg)	499	63	12	24
Ponto de fulgor (°C) mínimo	193,6	187,6	147,6	100,0
Teor de éster (% massa) mínimo	88,7	87,5	96,7	96,5
Resíduo de carbono (% massa)	0,050	0,020	0,020	0,050
Cinzas sulfatadas (% massa)	n.d.	n.d.	n.d.	0,020
Enxofre total (mg/kg)	19	18	18	50
Sódio + Potássio (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	5
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	5
Fósforo (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	1	1	1	1
Ponto entupimento de filtro a frio (°C)	10	16	5	19
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,92	0,90	0,50	0,50
Glicerol livre (% massa)	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
Glicerol total (% massa)	2,27	1,65	0,60	0,25
Monoacilglicerídeos (% massa)	6,46	4,49	1,42	Anotar
Diacilglicerídeos (% massa)	2,55	2,06	0,10	Anotar
Triacilglicerídeos (% massa)	2,04	1,66	2,04	Anotar
Etanol (% massa)	0,02	0,02	0,02	0,20
Índice de iodo (g/100g)	94,7	93,5	102,3	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	1,80	1,83	<1	6

LII: livre e isento de impurezas.

Anotar: significa que deverá ser avaliado o conjunto das análises da tabela.

n.d.: não detectado.

Na literatura foi encontrado dois trabalhos que abordam a produção de biodiesel de amendoim e cita resultados de sua caracterização, sendo que os dois utilizaram metanol como álcool e NaOH como catalisador (KAYA *et al.*, 2009; EEVERA *et al.*, 2009).

Todas as amostras apresentaram valores próximos de massa específica, todos dentro da especificação da ANP. Isso já era esperado, pois como é citado na literatura, este parâmetro depende da composição em ácidos graxos da matéria-prima constituinte do biodiesel e também da presença de impurezas (TAT & GERPEN, 2000), não sendo influenciada pelos métodos de produção ou etapas de purificação (MITTELBACH, 1996). Kaya *et al.* (2009) obteve massa específica de  $848,5\text{kg/m}^3$ , sendo a análise realizada a temperatura de  $15^\circ\text{C}$ . A diferença na temperatura da análise influenciou na redução da massa específica. Eevera *et al.* (2009) encontraram um valor de massa específica para ésteres metílicos de amendoim de  $878\text{kg/m}^3$  para determinação feita a  $20^\circ\text{C}$ , valor bem próximo ao obtido nesse trabalho.

A viscosidade está correlacionada ao teor de triacilglicerídios não reagidos (MITTELBACH, 1996) e também a soma das frações de diacilglicerídios e monoacilglicerídios não reagidos. Analisando os resultados da Tabela 5.20 já era esperado que o biodiesel purificado com água acidificada tivesse o maior valor de viscosidade, já que a soma dos glicerídios não reagidos para esta amostra foi de 11,05%. A amostra purificada com sílica apresentou um valor intermediário de viscosidade e também da soma dos glicerídios não reagidos, que foi de 8,21%. A amostra destilada foi a que apresentou um menor valor observado de viscosidade coerente com a soma dos glicerídios não reagidos, que foi de 3,56%. Todas as amostras apresentaram viscosidade dentro dos valores exigidos pela legislação. Na literatura, a viscosidade determinada para o biodiesel de amendoim foi de  $4,4\text{mm}^2/\text{s}$  (KAYA *et al.*, 2009). Já era esperado um valor inferior ao encontrado nesta tese uma vez que os autores citados utilizaram uma razão molar duas vezes maior do que aquela aqui empregada, favorecendo a conversão em ésteres e reduzindo o percentual de glicerídios não reagidos.

A água presente nas amostras pode ter sido incorporada durante a reação de transesterificação, sendo proveniente do etanol ou do catalisador, ou mesmo durante o manuseio e estocagem do biodiesel. A presença da água promove a hidrólise do biodiesel, o que resulta na liberação de ácidos graxos livres e também favorece a proliferação de microorganismos, além de corroer tanques de armazenamento.

Dentre os métodos de purificação aqui avaliados, a destilação foi a que forneceu um biodiesel com menor teor de água, como já era esperado, devido a combinação de vácuo com a alta temperatura. No entanto, não era esperado que o teor de água ficasse fora dos níveis permitidos pela legislação. A explicação para valores altos de água na amostra destilada fica por conta do sistema de condensador utilizado, que necessitou ser refrigerado com bolsas térmicas congeladas que durante o processo foram sendo descongeladas, e a água eliminada migrou para a amostra do biodiesel.

Para a purificação com sílica não era esperado que ela absorvesse água da amostra de biodiesel. Como o sistema de vácuo utilizado foi ineficiente, a água contida nos poros da sílica migrou para o biodiesel, fazendo com que a amostra apresentasse o maior teor de água entre as amostras produzidas. Recomenda-se melhorar o sistema de vácuo e também realizar a secagem da amostra de biodiesel à vácuo, para eliminar toda a água em excesso. Na purificação com água acidificada, mesmo o biodiesel tendo sido filtrado com sulfato de sódio anidro, a água ainda permaneceu na amostra. Também se recomenda secar esta amostra sob vácuo para evaporação completa da água presente. O vácuo é necessário para evitar a degradação da amostra na presença de oxigênio e alta temperatura.

A contaminação total está relacionada a resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel. O maior valor de contaminação total foi observado na amostra purificada com água acidificada, como já era esperado. Nessa amostra, a somatória dos contaminantes, constituídos de ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios, resultou em 14,24%, indicando um alto grau de contaminação e também indicando que a reação de transesterificação não foi completa. A purificação com sílica também não foi adequada, apresentando valor de contaminação total fora da especificação, com somatória dos contaminantes de 10,76%. Na amostra destilada, a contaminação total estava dentro da especificação, e a somatória dos contaminantes foi de 4,66%. Recomenda-se utilizar uma razão molar maior e assim favorecer o deslocamento da reação de transesterificação no sentido de formar os produtos, e sendo a reação completa os níveis de contaminação total serão reduzidos.

O ponto de fulgor apresenta redução significativa quando mínimas quantidades de álcool são adicionadas nas amostras. Além do álcool, o ponto de fulgor é afetado pelo tipo de ésteres etílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel. Nas três amostras aqui avaliadas, o teor

de etanol presente era o mesmo: 0,02%. Nas amostras purificadas com água acidificada e com sílica, já era esperado que os pontos de fulgor apresentassem valores próximos entre si. Isso porque não houve uma alteração na composição molecular do biodiesel, como houve na destilação, onde o aquecimento favoreceu a destilação de ésteres etílicos de menor ponto de fulgor enquanto que os ésteres com maior ponto de fulgor não foram destilados. O índice de iodo da amostra destilada corrobora esta afirmação, sendo de valor superior ao das demais amostras, indicando a existência de mais insaturados na amostra destilada. Segundo Kaya *et al.* (2009), o biodiesel metílico de óleo refinado de amendoim apresentou um ponto de fulgor de 166°C, para 0% de metanol na amostra, e o ponto de fulgor do óleo de amendoim foi de 198°C. Comparando os valores de ponto de fulgor para as amostras purificadas com água acidificada e com sílica com o valor mostrado na literatura é possível ver o aumento significativo quando 0,02% de etanol está presente nas amostras.

O resíduo de carbono, assim como a contaminação total, está relacionado aos contaminantes, constituídos de ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios. Pode-se observar que nas amostras purificadas com sílica e a destilada, houve uma menor concentração de resíduo de carbono, e a somatória dos contaminantes foi de 10,76 e 4,66%, respectivamente. A amostra purificada com água acidificada, o resíduo de carbono foi de 0,050%, e a somatória dos contaminantes foi de 14,24%.

Não foi detectada a presença de cinzas em nenhuma das amostras bem como dos minerais, sódio, potássio, cálcio e magnésio, indicando que os três métodos de purificação foram eficientes na remoção dos mesmos. Como na reação de transesterificação foi utilizado um catalisador a base de sódio, a inexistência desse mineral nas amostras de biodiesel é um forte indicativo da não existência de restos de catalisador contaminando a amostra. O enxofre detectado, nas três amostras e com valores próximos, indica que este mineral pode ter sido proveniente do óleo de amendoim. O biodiesel de amendoim metílico apresentou um teor de cálcio de 62,1mg/kg e não foi detectado enxofre (KAYA *et al.*, 2009). O cálcio presente na amostra da literatura pode ser proveniente da água de lavagem utilizada para purificar os ésteres. Quanto a não detecção de enxofre, a explicação é que a origem e variedade dos grãos de amendoim utilizados nesta tese foram diferentes daqueles utilizados no artigo citado.

A corrosividade ao cobre mede a capacidade que o combustível tem de causar corrosão em peças metálicas dos motores ou dos tanques de armazenamento e está associada à presença de ácidos ou compostos de enxofre no biodiesel. Todas as amostras avaliadas estavam dentro das especificações exigidas pela ANP.

A presença de insaturados nas amostras contribui para uma redução na temperatura de ponto de entupimento de filtro a frio, o que é confirmado pela temperatura determinada para a amostra destilada. O alto índice de iodo, quando comparado as demais amostras, também serve de indicativo da alta concentração de insaturados, que levam a uma degradação mais rápida da amostra por oxidação. O processo de destilação removeu alguns ácidos graxos presentes na amostra, o que acarretou na redução da temperatura de ponto de entupimento. As amostras purificadas com água acidificada e com sílica apresentaram os maiores valores de ponto de entupimento de filtro a frio, devido a menor concentração de insaturados, comprovado pela análise do índice de iodo. Em países de clima frio, o ponto de entupimento é um dado importante, que limita o uso de biodiesel produzido a partir de certas matérias-primas. A limitação fica por conta de entupimentos de filtros e danos causados ao motor, quando o limite máximo dessa temperatura não é respeitado.

O índice de acidez está relacionado a presença de água no biodiesel. Dessa forma já era esperado que as amostras apresentassem valores elevados desse índice. As amostras purificadas com água acidificada e com sílica apresentaram valores de índice de acidez fora da especificação, sendo de 0,92 e 0,90 mg KOH/g, respectivamente. O aumento dessa acidez em relação ao óleo de amendoim (0,56 mgKOH/g) foi devido ao alto teor de água presente nestas amostras, que causou reações de hidrólise dos ésteres em álcool e em ácidos, e com o tempo, a oxidação dos ésteres etílicos de ácidos graxos em ácidos graxos, aumentando assim o índice de acidez do biodiesel. O uso de ácido clorídrico na purificação por lavagem também contribuiu para um aumento na acidez, conforme explicado no trabalho de Wyatt *et al.* (2005). A destilação produziu um biodiesel com índice de acidez dentro da especificação da ANP. Na literatura, o valor observado de índice de acidez foi de 0,28 mg KOH/g (KAYA *et al.*, 2009) e de 0,20 mg KOH/g (EEVERA *et al.*, 2009), sendo que em nenhum dos artigos foi mencionado o índice de acidez inicial do óleo.

O índice de iodo está relacionado aos processos oxidativos que levam à degradação do biodiesel na armazenagem (MARQUES *et al.*, 2008). Este índice não é limitado na legislação já que depende da origem da matéria-prima utilizada para produzir o biodiesel. Os valores observados de índice de iodo estão relacionados aos valores de estabilidade oxidativa. As amostras que foram purificadas com água acidificada e com sílica foram aquelas que tiveram um menor valor de índice de iodo, indicando uma maior presença de ácidos graxos do tipo saturados e apresentando um tempo um pouco maior de estabilidade oxidativa, quando comparado a amostra destilada. Durante a destilação, os ácidos graxos insaturados foram destilados juntamente com o biodiesel, ocasionando em um aumento no índice de iodo e também uma redução na estabilidade oxidativa do biodiesel. Os antioxidantes naturais presentes no óleo também podem ter sido destilados, deixando o biodiesel mais susceptível a oxidação. A adição de antioxidantes solucionaria os problemas de instabilidade das amostras e é uma prática bastante aplicada na indústria de biodiesel.

Não foi detectada a presença de glicerol livre em nenhuma das amostras, indicando a completa separação entre o éster e glicerol após a reação de transesterificação. A análise de glicerol total consiste na somatória do glicerol existente nas moléculas de mono, di e tri e também do glicerol livre. Como a razão molar utilizada nas reações foi a crítica, 3 mols de etanol para 1 mol de óleo, já era esperado que a reação não fosse completa. O menor valor foi observado na amostra destilada, que também apresentou um menor valor na somatória de mono-, di- e tri- (3,56%).

A reação de transesterificação do óleo de amendoim, com a quantidade de etanol e de catalisador empregados, não foi completa, permanecendo no produto final, altas concentrações de mono-, di- e triacilglicerídios. A baixa concentração de etanol nas reações favoreceu o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido inverso ao da formação dos produtos. A legislação brasileira não limita os níveis desses componentes mas na legislação européia, as concentrações máximas permitidas são de 0,8% para mono- e de 0,2% para di- e tri-. Os glicerídios têm grande afinidade pela fase biodiesel, apresentando dificuldades de remoção durante a purificação. Era esperado que a destilação fosse capaz de separar adequadamente a fração dos ésteres da fração formada pelos glicerídios, mas isso não aconteceu. Embora tenha sido o método mais eficiente entre os aqui estudados, a destilação foi afetada pela falta de

controle adequado da temperatura e pela agitação ineficiente da mistura a ser destilada, que pode ter acarretado na destilação acidental dos contaminantes.

Como a reação de transesterificação não foi completa no tempo estipulado de 30 minutos, o álcool utilizado sobrou ao final da reação, sendo evaporado em laboratório. A evaporação feita no laboratório não foi eficiente para remoção do etanol, bem como as etapas de purificação. As amostras produzidas apresentaram um teor de etanol dentro da especificação, o que pode ser confirmado pelas análises dependentes da quantidade de etanol presente, que são a viscosidade, massa específica e ponto de fulgor (MARQUES *et al.*, 2008).

O teor de éster é a medida da pureza do biodiesel e está relacionado as condições reacionais. Como a reação de transesterificação do óleo de amendoim não foi completa, como se pode observar pelos altos níveis de tri-, di- e mono-, já era esperado um baixo teor de ésteres. Como na amostra destilada houve uma remoção mais eficiente nos glicerídios, o teor de ésteres quantificado foi maior do que aqueles quantificados para as amostras purificadas com água acidificada e sílica. Na amostra destilada o teor de ésteres está dentro das especificações da ANP. Na literatura foi encontrado um teor de ésteres de 89% para reação de transesterificação com óleo bruto de amendoim utilizando razão molar metanol:óleo de 6:1 e 0,5% de catalisador NaOH (KAYA *et al.*, 2009) e de 97% para razão molar metanol:óleo de 4:1 e 2% de catalisador NaOH (EEVERA *et al.*, 2009).

Como base em todos os resultados aqui apresentados é possível propor medidas para que a produção de biodiesel de amendoim em rota etílica atenda os níveis de qualidade propostos pela legislação brasileira. O aumento da razão molar e do tempo de reação podem contribuir para que o biodiesel produzido atenda as especificações quanto a contaminação total, teor de ésteres e glicerídios. O teor de água pode ser minimizado pela secagem das amostras de biodiesel sob vácuo e com isso o índice de acidez também seria reduzido. O uso de antioxidantes irá melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Dentre as técnicas de purificação avaliadas, a destilação foi considerada a melhor, produzindo um combustível dentro das especificações da ANP, para a maioria dos aspectos avaliados. Ajustes operacionais na destilação, tais como, refrigeração do condensador mais eficiente e controle preciso da temperatura, irão favorecer melhores rendimentos e produção de um biodiesel de mais qualidade, através do aumento do ponto de fulgor e redução do índice de iodo.

## 5.2 ALGODÃO

### 5.2.1 Caracterização físico-química dos caroços

O caroço de algodão com línter estava com um teor de umidade inicial de 5,58% e 16,9% de lipídios, correspondente determinados conforme as metodologias já descritas. Para o cálculo dos rendimentos de prensagem para cada um dos pontos experimentais, foi considerado como rendimento de 100% a massa de óleo presente em 5kg de caroço de algodão, que foi de 0,845kg.

### 5.2.2 Extração do óleo por prensagem

Inicialmente foram realizados experimentos preliminares para entender quais eram as condições mais importantes para o caroço de algodão relativas a prensagem. Observou-se que nas condições de alto teor de umidade da matéria-prima (15%) ocorreu o travamento do eixo da prensa, impossibilitando a remoção do óleo, conforme mostra a Figura 5.10. O equipamento precisou ser desmontado para poder ser utilizado novamente. Com base neste teste, a faixa de teor de umidade inicialmente prevista teve que ser alterada, considerando como valor máximo, 13,95%. A avaliação da temperatura e da rotação da prensa não apresentou nenhum tipo de limitação durante a prensagem do caroço de algodão, sendo mantida a faixa inicialmente proposta.



Figura 5.10 – Prensagem de caroço de algodão com alta umidade.

Durante os testes preliminares também foi observado, para o algodão, que rotação muito baixa (menor que 85rpm) impossibilitava a extração do óleo. Para uma configuração muito aberta dos espaçadores houve a saída de muitas partículas juntamente com o óleo. O tempo médio de prensagem para 5kg de grãos foi de 20 minutos.

Já na Figura 5.11 são mostrados momentos durante a prensagem, onde é vista a eliminação da torta e a recuperação do óleo de algodão, que se destaca por coloração avermelhada.



Figura 5.11 – Torta sendo eliminada durante a prensagem e recuperação do óleo.

#### 5.2.2.1 Planejamento experimental 1 (rotação x temperatura)

Da mesma forma como foi feito para o amendoim, a primeira etapa do planejamento experimental analisou a influência da rotação e da temperatura no rendimento em óleo de algodão. Na Figura 5.12 está mostrado o cozedor e os caroços de algodão durante o aquecimento.



(A)



(B)

Figura 5.12 – (A) Cozedor (B) Caroço de algodão sendo aquecido

Para a realização desse primeiro estudo de prensagem do caroço de algodão, os grãos foram prensados sem sofrer alterações em seu teor de umidade inicial (10,45%). Os resultados experimentais estão listados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) prensagem do algodão (rotação x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>(resposta)</i>
			<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	72 (-1)	62,49
2	90 (-1)	107 (+1)	69,59
3	114 (+1)	72 (-1)	59,05
4	114 (+1)	107 (+1)	73,02
5	85 (-1.41)	85 (0)	74,08
6	119 (+1.41)	85 (0)	68,64
7	102 (0)	60 (-1.41)	66,63
8	102 (0)	110 (+1.41)	71,48
9	102 (0)	85 (0)	65,80
10	102 (0)	85 (0)	67,10

O maior rendimento ficou próximo aos 74%, nas condições de 85rpm e 85°C, enquanto o menor rendimento foi de 59% para 114rpm e 72°C. Na literatura não foram encontradas referências sobre a influência da rotação no rendimento em óleo para algodão com línter.

A análise estatística dos dados está mostrada na Tabela 5.22. Considerando um intervalo de confiança de 85%, com um  $p < 0,15$ , a análise através do MS Erro puro mostrou que apenas a temperatura linear foi significativa, tendo um efeito positivo, indicando que quanto maior a temperatura, maior o rendimento em óleo bruto, para qualquer velocidade de rotação dentro do intervalo aqui analisado.

Tabela 5.22 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (rotação x temperatura).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>66,4747</b>	<b>0,6509</b>	<b>0,0062</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	-1,9247	0,6519	0,2079
R (Q)	2,8061	0,8643	0,1902
(2) T (L)	<b>6,9974</b>	<b>0,6519</b>	<b>0,0591</b>
T (Q)	0,4846	0,8643	0,6747
<b>Efeito de interação</b>			
R x T	3,4320	0,9205	0,1668

(L): linear (Q): quadrático

Eliminando-se os parâmetros não significativos, seguido da Análise de Variância (ANOVA), tem-se os resultados mostrados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do algodão.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F calculado</i>	<i>F tabelado</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	1	9,76E+01	9,76E+01	8,04	5,3177	0,50
Resíduo	8	9,71E+01	1,21E+01			
Falta de ajuste	7	9,63E+01	1,38E+01	16,23	236,7684	
Erro puro	1	8,47E-01	8,47E-01			
Total	9	1,95E+02	-			

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Seguindo as mesmas análises feitas para a prensagem do amendoim, nota-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de apenas 0,50, o que significa que o modelo conseguiu explicar somente 50% da variação dos dados experimentais. Já o teste F mostrou um modelo significativo e preditivo, sem falta de ajuste. O seguinte modelo não codificado foi construído conforme a Equação 5.4.

$$OAI = 68,2774 + 6,3578T \quad (5.4)$$

Onde: OAI = rendimento em óleo bruto de algodão (%); T = temperatura.

A superfície de resposta e curva de nível geradas pelo modelo estão apresentadas na Figura 5.13.

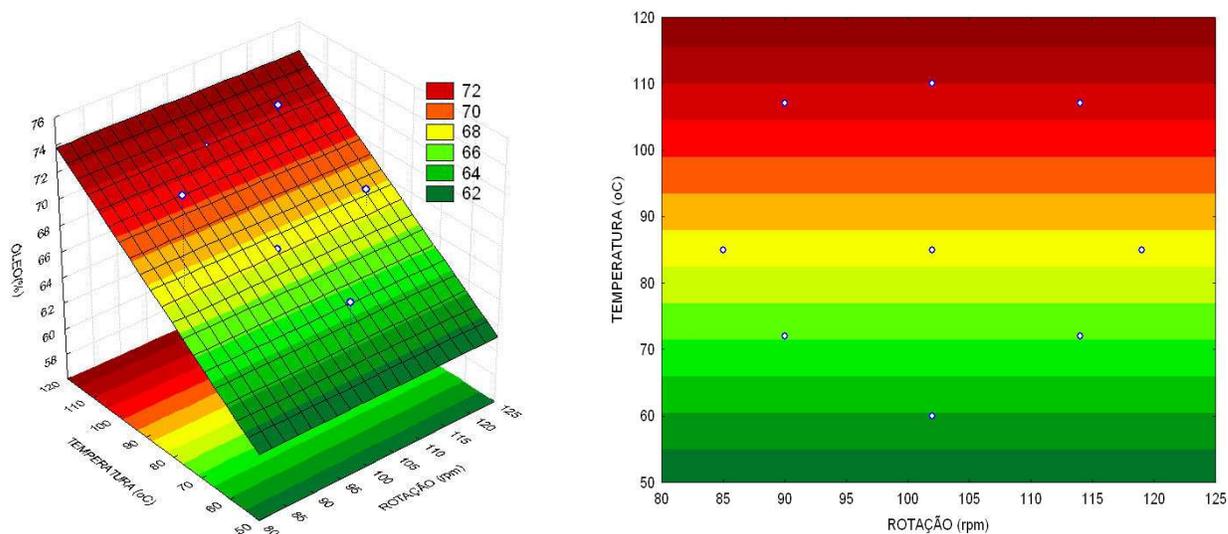


Figura 5.13 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do algodão.

Pela superfície de resposta é facilmente visualizado que o aumento da temperatura leva a um aumento na massa de óleo de algodão extraída, para qualquer valor considerado de rotação, dentro do intervalo experimental considerado nesse estudo.

O desvio relativo médio, calculado entre os valores de rendimento em óleo bruto de algodão, resultantes da Equação 5.4, e os valores experimentais, foi de 5,10%. Já a duplicata do ponto central mostrou um coeficiente de variação bem baixo (1,39%), o que significa que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade.

#### 5.2.2.2 Planejamento experimental 2 (teor de umidade x temperatura)

Para o segundo planejamento, onde a influência do teor de umidade e da temperatura foram estudados, todos os ensaios foram conduzidos a 119rpm, que é a rotação máxima da prensa.

Para que os caroços de algodão atingissem o teor de água adequado, houve a remoção de água, conforme os valores apresentados na Tabela 5.24. Os cálculos foram feitos para uma massa de 5kg de caroço.

Tabela 5.24 – Total de água removida para caroços de algodão

<i>Níveis de umidade</i>	<i>Água removida (g)</i>
4,05	332,53
5	286,84
7,25	172,51
9,5	52,49

O caroço de algodão, devido ao línter, exigiu um aumento da temperatura ao final do processo, para ser possível chegar ao nível mais baixo de umidade. Após a secagem, o material foi acondicionado em sacos plásticos lacrados por 15 dias, tempo suficiente para todo o material entrar em equilíbrio, alcançando assim um teor de umidade uniforme.

Os resultados da prensagem estão mostrados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do algodão (teor de umidade x temperatura)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Teor de umidade</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>(resposta)</i>
	<i>(%)</i>		<i>Óleo bruto (%)</i>
1	5,5 (-1)	72 (-1)	43,55
2	5,5 (-1)	107 (+1)	46,39
3	12,5 (+1)	72 (-1)	43,55
4	12,5 (+1)	107 (+1)	59,76
5	4,05 (-1.41)	85 (0)	54,08
6	13,95 (+1.41)	85 (0)	56,92
7	9 (0)	60 (-1.41)	60,95
8	9 (0)	110 (+1.41)	60,59
9	9 (0)	85 (0)	59,76
10	9 (0)	85 (0)	72,19

O maior rendimento (72,19%) foi para as condições de 9% de teor de umidade e 85 °C, valor bem diferente da sua duplicata (59,76%). O menor rendimento, 43,55%, foi alcançado nas condições de 72 °C, tanto para 5,5% de umidade quanto para 12,5%.

Na literatura foi encontrado um trabalho que avaliou a influência da temperatura e do teor de óleo no rendimento em óleo de algodão sem línter para prensas hidráulicas. Embora a prensa seja diferente daquela utilizada neste trabalho, o mecanismo de extração de óleo pode ser considerado semelhante. Os autores utilizaram caroços de algodão sem línter, com teor de lipídios de 31,72% e com 8,2% de teor de umidade. A análise dos resultados experimentais mostrou que quanto maior a temperatura dos caroços maior o rendimento em óleo, para a faixa avaliada de 18 a 120°C. Quanto ao efeito do teor de umidade, foi observado que para extrações conduzidas a 18°C, o maior rendimento foi alcançado para umidade de 8,2%, sendo a faixa avaliada entre 2,94 e 11,23%. Quando há um aumento na temperatura (100°C), o rendimento continua sendo máximo para 8,2% de umidade, para a faixa de umidade avaliada entre 3,10 e 14,20%. Dessa forma, as faixas ótimas de umidade sugeridas pelo autor são de 6 a 11% para extrações feitas a 18°C e de 8 a 13% para extrações feitas 100°C (KOO, 1942).

A análise estatística aplicada aos dados experimentais da Tabela 5.25 é apresentada na Tabela 5.26, considerando-se um intervalo de confiança de 85%, ou seja, fatores com um valor de  $p < 0,15$  não são considerados significativos.

Tabela 5.26 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (teor de umidade x temperatura).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>66,0345</b>	<b>6,212907</b>	<b>0,059721</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) U (L)	4,3573	6,222280	0,611080
U (Q)	-15,5113	8,250500	0,311206
(2) T (L)	4,6520	6,222280	0,591298
T (Q)	-10,2135	8,250500	0,432570
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	6,6864	8,786534	0,585884

(L): linear (Q): quadrático

Como nenhum dos fatores que motivaram este estudo foi considerado significativo, não foi possível gerar um modelo para estes dados experimentais.

### 5.2.2.3 Planejamento experimental 3 (rotação x teor de umidade)

A última parte do estudo da prensagem do caroço de algodão com línter avaliou os fatores rotação e teor de umidade. Assim, como feito em todos os estudos anteriores, considerou-se uma temperatura de 25°C para todos os experimentos. A Tabela 5.27 mostra os resultados.

Tabela 5.27 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do algodão (rotação x teor de umidade)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente</i>
	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>Teor de umidade</i>	<i>(resposta)</i>
		(%)	<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	5,5 (-1)	70,06
2	90 (-1)	12,5 (+1)	52,07
3	114 (+1)	5,5 (-1)	56,57
4	114 (+1)	12,5 (+1)	60,47
5	85 (-1.41)	9 (0)	75,38
6	119 (+1.41)	9 (0)	51,01
7	102 (0)	4,05 (-1.41)	70,77
8	102 (0)	13,95 (+1.41)	66,86
9	102 (0)	9 (0)	69,47
10	102 (0)	9 (0)	53,02

O máximo de óleo expelido foi 75%, nas condições de 85rpm e 9% de umidade, enquanto apenas 51% foram expelidos nas condições de 119rpm e 9 % de umidade.

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.28. A análise foi feita através do MS Erro puro considerando um intervalo de confiança de 85%. Os resultados apresentados na Tabela 5.28 indicam que nenhum dos fatores estudados foi significativo, não sendo possível gerar um modelo aplicado a estes dados experimentais.

Tabela 5.28 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do algodão (rotação x teor de umidade).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>61,27974</b>	<b>8,22471</b>	0,084937
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	-9,89512	8,23711	0,441949
R (Q)	-1,21228	10,92209	0,929627
(2) U (L)	-4,91195	8,23711	0,657684
U (Q)	4,44267	10,92209	0,754061
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	10,94675	11,63170	0,519307

(L): linear (Q): quadrático

### 5.2.3 Melhor condição para prensagem do algodão

As condições operacionais propostas para uma melhor prensagem do algodão com línter foi rotação de 85rpm, com grãos a 9% de umidade, que é a umidade de comercialização do produto, e temperaturas entre 110 e 120°C.

### 5.2.4 Caracterização físico-química do óleo de algodão

O óleo bruto foi analisado após filtração. Os resultados estão na Tabela 5.29 e na Tabela 5.30 está a composição em ácidos graxos.

Tabela 5.29 – Resultados das análises físico-químicas do óleo bruto de algodão

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>
Índice de Acidez (mg KOH/g)	7,26
Índice de peróxidos (meq/kg)	6,8
Cor Lovibond (1'')	50 Vermelho 60 Amarelo 2 Azul
Índice de refração 40 °C	1,470
Umidade estufa (%)	0,1

Tabela 5.30 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de algodão.

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Concentração (%)</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>
C14:0 Mirístico	0,60	228,38
C16:0 Palmítico	21,91	226,45
C16:1 Palmitoléico	0,44	256,43
C17:0 Margárico	0,07	240,47
C18:0 Esteárico	2,2	254,50
C18:1 Oléico	15,7	252,48
C18:2 $\omega$ 6 Linoléico	58,4	250,47
C18:3 $\omega$ 3 $\alpha$ Alfa linolênico	0,14	278,44
C20:0 Araquídico	0,24	282,55
C20:1Gadoléico	0,11	280,54
C22:0 Behênico	0,17	310,61
C24:0 Lignocérico	2,2	338,66

Pela composição, calculou-se a massa molar do óleo de algodão, que foi de 775,49 g/mol.

### 5.2.5 Produção de biodiesel de algodão em laboratório

A produção de biodiesel de algodão em laboratório foi feita seguindo o planejamento experimental (Tabela 5.31), com as reações sendo feitas a 45°C e tempo de 30 minutos, utilizando etanol e metilato de sódio 30%, como catalisador. Durante a reação não foi possível observar a mudança de coloração referente a ocorrência da reação de transesterificação e após o tempo reacional de 30 minutos sob agitação, não foi possível observar a separação das fases nem a alteração na viscosidade em nenhuma das amostras. O elevado teor de ácidos graxos livres presentes no óleo de algodão (7,26mg KOH/g) pode ter sido o motivo deste resultado.

Como explica Barros *et al.* (2008), na presença de hidróxidos, os ácidos graxos livres são convertidos em íons carboxilatos. Esses íons são compostos característicos de sabões e com carga negativa, e a existência desta carga no íon carboxilato, o torna menos reativo para reações de substituição nucleofílica e, desta forma, não são convertidos em seus respectivos ésteres.

Tabela 5.31 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de algodão

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Razão molar</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>Biodiesel bruto (%)</i>
1	4,7 (-1)	1,58 (-1)	73,04
2	4,7 (-1)	4,42 (+1)	96,21
3	13,3 (+1)	1,58 (-1)	110,77
4	13,3 (+1)	4,42 (+1)	119,72
5	3 (-1.41)	3 (0)	71,31
6	15 (+1.41)	3 (0)	88,90
7	9 (0)	1 (-1.41)	74,75
8	9 (0)	5 (+1.41)	94,99
9	9 (0)	3 (0)	85,23
10	9 (0)	3 (0)	117,02
11	9 (0)	3 (0)	76,79

Embora durante os experimentos houvesse indícios de que a reação não tenha ocorrido, as análises cromatográficas identificaram a presença de ésteres. A presença de etanol em excesso favoreceu a solubilidade de certos componentes na mistura analisada na cromatografia, o que acarretou em rendimentos superiores a 100%. Isso reforça a necessidade de purificar o biodiesel antes de analisá-lo para a obtenção de resultados mais precisos.

Desconsiderando os pontos experimentais com rendimentos acima de 100%, pode-se observar que o maior rendimento foi alcançado para o segundo ensaio, com razão molar etanol:catalisador de 4,7:1 e concentração de catalisador de 4,42%, confirmando a alta acidez do óleo que demanda uma maior concentração de catalisador.

No trabalho de Rashid *et al.* (2009) foi avaliada a influência da razão molar metanol:óleo e da concentração de catalisador na transesterificação do óleo bruto de algodão. As faixas avaliadas foram de 0 a 1,5% de NaOCH<sub>3</sub> por massa de óleo transesterificada e as razões molares variaram entre 3:1 e 15:1. Segundo os autores, as melhores condições reacionais foram aquelas onde se utilizou 0,75% de catalisador por massa de óleo e razão molar de 6:1, obtendo-se rendimentos acima de 90% em biodiesel purificado. É importante dizer que

o óleo utilizado nesse trabalho estava com índice de acidez de 0,91 mg KOH/g, bem abaixo do valor encontrado para o óleo utilizado nesta tese.

Uma alternativa para que possibilita a utilização de óleo com alto índice de acidez na produção de biodiesel seria a realização de reações químicas em duas etapas. Primeiramente seria feita uma reação de esterificação com catálise ácida dos ácidos graxos livres e em seguida, a transesterificação com catálise básica dos triacilglicerídios (BARROS *et al.*, 2008).

Como o objetivo deste estudo era comparar o desempenho dos óleos de amendoim, girassol, soja e algodão transesterificados em rota etílica em laboratório, a comparação só seria adequada se feita para as mesmas condições reacionais e as mesmas quantidades de catalisador e etanol utilizadas em todos os experimentos. Por essa razão, o óleo de algodão foi descartado para as reações em maior escala no reator piloto.

Na Tabela 5.32 está mostrada a análise estatística feita com os resultados experimentais, indicando que somente a razão molar (linear) foi significativa a 85%. Como já era esperado, este fator teve um efeito positivo sobre o rendimento, indicando que quanto mais etanol maior será o rendimento em biodiesel.

Tabela 5.32 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de algodão.

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>80,9062</b>	<b>4,2199</b>	<b>0,0332</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) Razão molar (L)	<b>21,5747</b>	<b>4,2263</b>	<b>0,1231</b>
Razão molar (Q)	7,9650	5,6039	0,3903
(2) Catalisador (L)	15,2098	4,2263	0,1725
Catalisador (Q)	12,7585	5,6039	0,2635
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	-7,1100	5,9680	0,4445

(L): linear (Q): quadrático

Devido ao baixo valor de  $R^2$  (0,38) não foi possível a construção da superfície de resposta e nem da Análise de Variância (ANOVA).

## 5.3 GIRASSOL

### 5.3.1 Caracterização físico-química dos grãos

Os grãos de girassol utilizados na prensagem do girassol apresentavam um teor de umidade inicial de 7,5% (bu) e 46,8% de lipídios. Para a massa prensada de 5kg, o teor de óleo equivalente foi de 2,34kg.

### 5.3.2 Extração do óleo por prensagem

Durante testes preliminares de prensagem de girassol foi observado que grãos com teores de umidade diferentes do teor de umidade inicial (7,5%) não apresentaram um bom desempenho. Por essa razão, o planejamento experimental feito levou em consideração somente a temperatura e a rotação da prensa, que se mostraram serem os fatores mais importantes. Os grãos de girassol foram submetidos ao aquecimento, conforma as temperaturas previstas no planejamento experimental. Sendo atingidas as temperaturas, a massa de 5kg de grãos foi prensada. Os resultados da prensagem estão apresentados na Tabela 5.33.

Tabela 5.33 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do girassol (rotação x temperatura I)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Rotação (Hz)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	72 (-1)	67,28
2	90 (-1)	107 (+1)	53,96
3	114 (+1)	72 (-1)	48,81
4	114 (+1)	107 (+1)	59,45
5	85 (-1.41)	85 (0)	67,23
6	119 (+1.41)	85 (0)	62,17
7	102 (0)	60 (-1.41)	66,89
8	102 (0)	110 (+1.41)	54,94
9	102 (0)	85 (0)	66,60
10	102 (0)	85 (0)	65,45

O maior rendimento, 67%, foi alcançado para rotação de 90rpm e temperatura do grão de 72°C, enquanto o menor rendimento, 48,81%, foi para rotação de 114rpm e temperatura de

72°C. Durante os experimentos pode-se notar que rotações mais elevadas, o rendimento em óleo era maior, para uma mesma temperatura. Na literatura, não foi encontrado nenhum trabalho que avaliasse a influência da rotação da prensa no rendimento em óleo. A análise estatística está mostrada na Tabela 5.34, para um intervalo de confiança de 85% ( $p < 0,15$ ).

Tabela 5.34 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) prensagem do girassol (rotação x temperatura I).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>66,05351</b>	<b>0,574458</b>	<b>0,005536</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	<b>-5,04469</b>	<b>0,575325</b>	<b>0,072291</b>
R (Q)	<b>-4,08400</b>	<b>0,762858</b>	<b>0,117561</b>
(2) T (L)	<b>-4,89979</b>	<b>0,575325</b>	<b>0,074410</b>
T (Q)	<b>-7,89391</b>	<b>0,762858</b>	<b>0,061332</b>
<b>Efeito de interação</b>			
R x T	<b>11,97872</b>	<b>0,812421</b>	<b>0,043111</b>

(L): linear (Q): quadrático

Dentre todos os fatores avaliados, todos foram considerados significativos. O efeito mais significativo foi o da interação da rotação com a temperatura, que apresentou um efeito positivo. Outro efeito significativo foi o da temperatura quadrática que impactou negativamente no rendimento em óleo. Os efeitos da rotação linear, da temperatura linear e da rotação quadrática foram negativos. Como a interação rotação x temperatura foi significativa, ela deverá ser analisada separadamente. O gráfico das interações está mostrado na Figura 5.14.

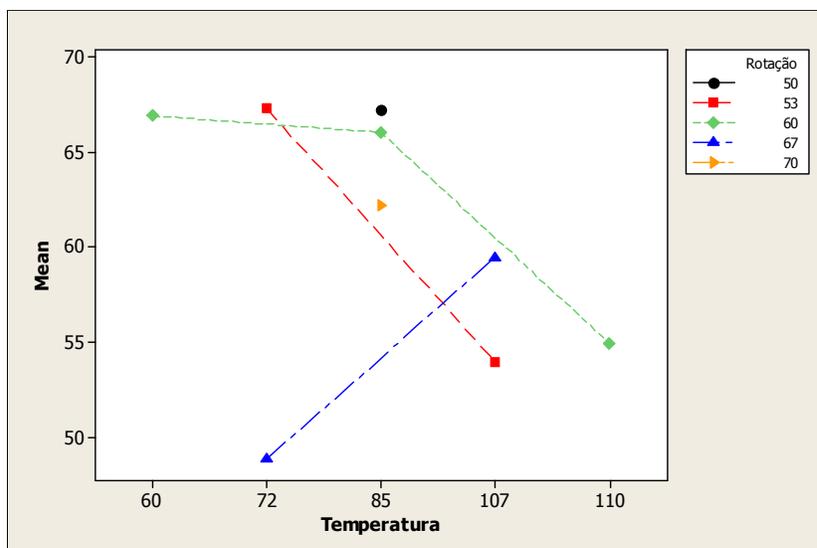


Figura 5.14 - Gráficos das interações para prensagem do girassol (rot. x temp.).

Analisando para um nível de temperatura menor, p.ex. 72°C, quando a rotação passa de uma intensidade maior (p.ex. 67Hz) para uma intensidade menor (p ex. 53Hz), há um aumento do rendimento em óleo bruto. Para um nível maior de temperatura, p.ex. 107°C, ocorre uma diminuição no rendimento em óleo bruto quando a rotação passa de um nível menor, p. ex. 53Hz, para um nível maior, p ex. 67Hz, embora esta diminuição seja em menor intensidade do que o observado para níveis menores de temperatura. No ponto central, observa-se que o rendimento sofre um ligeiro aumento quando a rotação é alterada de 119 para 102rpm e quando a rotação é diminuída de 102 para 85rpm, o rendimento aumenta em menor intensidade.

Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) estão mostrados na Tabela 5.35.

Tabela 5.35 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do girassol.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	5	3,13E+02	6,27E+01	2,83	3,07	0,78
Resíduo	4	8,85E+01	2,21E+01			
Falta de ajuste	2	8,78E+01	4,39E+01	132,82	5,67	
Erro puro	2	6,61E-01	3,31E-01			
Total	9	4,02E+02	-			

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Analisando os valores obtidos na Tabela 5.35, observa-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,78, indicando que o modelo explicou 78% da variação dos dados experimentais. O valor de F calculado para a regressão foi inferior ao valor de F tabelado, indicando que o modelo não pode ser considerado preditivo. A falta de ajuste foi verificada, já que o valor de F calculado é superior ao valor do F tabelado.

A superfície de resposta e curva de nível geradas pelo modelo estão apresentadas na Figura 5.15.

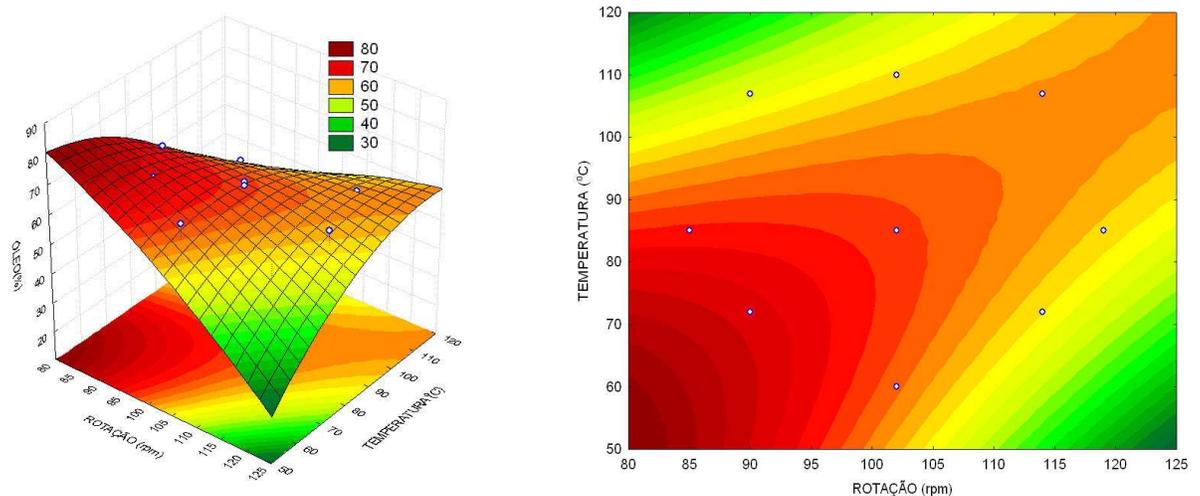


Figura 5.15 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do girassol.

O desvio relativo médio foi de 9,33%. A duplicata do ponto central nos mostra que a variação foi de 1,23% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade.

Como a superfície de resposta mostrou que valores de temperaturas menores, aumentam o rendimento, foi feito um novo planejamento, com outra faixa de temperatura (Tabela 5.36).

Tabela 5.36 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para prensagem do girassol (rot x temp II)

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Rotação (Hz)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Óleo bruto (%)</i>
1	90 (-1)	30 (-1)	54,77
2	90 (-1)	55 (+1)	61,49
3	114 (+1)	30 (-1)	68,38
4	114 (+1)	55 (+1)	64,38
5	85 (-1.41)	42,5 (0)	51,70
6	119 (+1.41)	42,5 (0)	62,72
7	102 (0)	25 (-1.41)	61,11
8	102 (0)	60 (+1.41)	64,85
9	102 (0)	42,5 (0)	68,04
10	102 (0)	42,5 (0)	66,13

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.37, para um intervalo de confiança de 85% ( $p < 0,15$ ), sendo a análise feita através do MS Erro puro.

Tabela 5.37 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para prensagem do girassol (rot x temp II).

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>67,07201</b>	<b>0,957430</b>	<b>0,009087</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) R (L)	<b>8,03657</b>	<b>0,958874</b>	<b>0,075600</b>
R (Q)	<b>-8,81102</b>	<b>1,271430</b>	<b>0,091234</b>
(2) T (L)	2,00682	0,958874	0,283765
T (Q)	-3,01055	1,271430	0,254395
<b>Efeito de interação</b>			
R x T	-5,36170	1,354034	0,167478

(L): linear (Q): quadrático

Os maiores efeitos significativos foram da rotação linear e quadrática, sendo os efeitos positivos e negativos, respectivamente. Eliminando-se os parâmetros não significativos, realizou-se a Análise de Variância (ANOVA), conforme consta na Tabela 5.38.

Tabela 5.38 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para prensagem do girassol.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	2	2,07E+02	1,04E+02	12,20	3,2574	0,78
Resíduo	7	5,95E+01	8,49E+00			
Falta de ajuste	6	5,76E+01	9,60E+00	5,24	58,2044	
Erro puro	1	1,83E+00	1,83E+00			
Total	9	2,67E+02				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Observa-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,78, indicando que o modelo explicou 78% da variação dos dados experimentais. O valor do F calculado para a regressão foi 4 vezes maior que o F tabelado, sendo possível afirmar que o modelo foi significativo e preditivo, comprovado pelo valor do F calculado, para a falta de ajuste no mesmo nível de confiança, que foi bem inferior ao F tabelado (aproximadamente 11 vezes). Com base nos dados experimentais e na análise estatística, pode-se apresentar um modelo não codificado para representar o rendimento em óleo bruto de girassol (Equação 5.5).

$$OGII = 65,3410 + 7,9824R - 7,3836R^2 \quad (5.5)$$

Onde: OGII = rendimento em óleo bruto de girassol II (%); R = rotação.

A superfície de resposta e curva de nível geradas pelo modelo estão apresentadas na Figura 5.16.

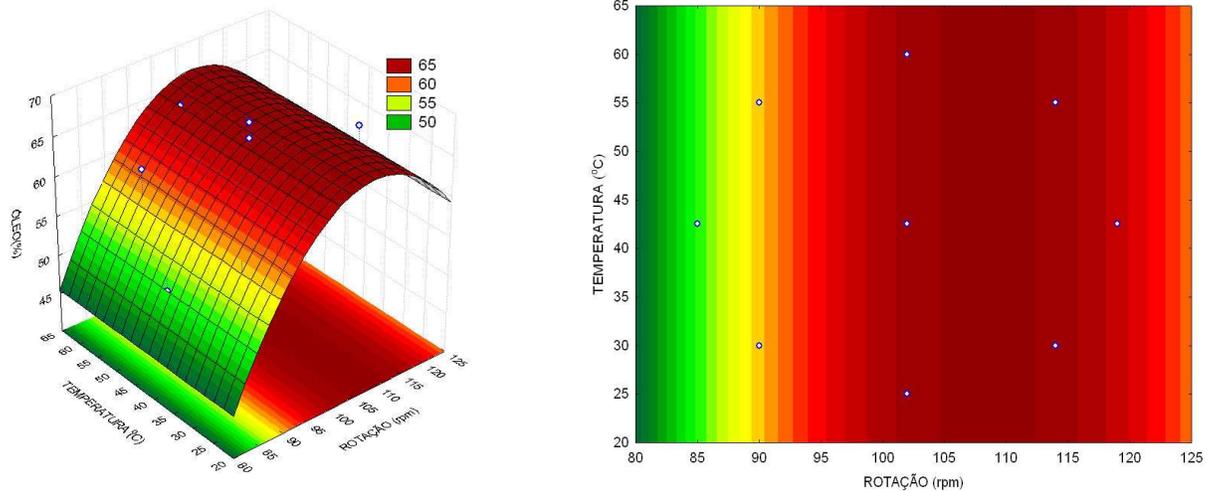


Figura 5.16 - Superfícies de resposta e curvas de nível para prensagem do girassol.

O desvio relativo médio foi de 7,30%. A duplicata do ponto central nos mostra que a variação foi de 2,02% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade.

### 5.3.3 Melhor condição para prensagem do girassol

Através da análise global de todos os planejamentos experimentais feitos para a prensagem do girassol foi possível definir faixas de valores operacionais para cada uma das variáveis.

Quanto à rotação, o girassol exige rotações mais altas do que o amendoim e o algodão, em torno de 100 a 115rpm. Essa diferença pode ser explicada pela geometria do grão e pela ausência de um elemento de atrito tão significativo, como foi a casca do amendoim e o líter do algodão. Durante as prensagens foi possível observar como a operação era melhor conduzida a rotações mais elevadas, possibilitando um tempo menor de prensagem.

Temperaturas próximas a ambiente (25 e 30°C) são adequadas, acarretando inclusive em uma economia energética do processo.

### 5.3.4 Caracterização físico-química do óleo de girassol

Os resultados das análises físico-químicas do óleo de girassol estão apresentados na Tabela 5.39 e na Tabela 5.40 estão os resultados da composição em ácidos graxos.

Tabela 5.39 – Resultados das análises físico-químicas do óleo de girassol

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,81
Índice de peróxidos (meq/kg)	1,8
Cor Lovibond (1'')	70 Amarelo 1,3 Vermelho
Índice de refração 40°C	1,470
Umidade estufa (%)	0,04

Tabela 5.40 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol.

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Concentração (%)</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>
C14:0 Mirístico	0,1	228,38
C16:0 Palmítico	3,5	226,45
C18:0 Esteárico	3,2	254,50
C18:1 Oléico	78,8	252,48
C18:2 $\omega$ 6 Linoléico	12,5	250,47
C18:3 $\omega$ 3 $\alpha$ Alfa linolênico	0,1	278,44
C20:0 Araquídico	0,3	282,55
C20:1 $\omega$ 11 cis-11-eicosenóico	0,1	280,54
C22:0 Behênico	0,9	310,61
C24:0 Lignocérico	0,3	338,66

O óleo de girassol utilizado é do tipo alto oléico, diferindo quanto a predominância do ácido graxo oléico. Pela composição, calculou-se a massa molar do óleo de girassol, que é de 788,52 g/mol.

### 5.3.5 Produção de biodiesel de girassol em laboratório

Os resultados da transesterificação de óleo de girassol para produção de biodiesel estão apresentados na Tabela 5.41.

Tabela 5.41 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para biodiesel de girassol

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Razão molar</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>Biodiesel bruto (%)</i>
1	4,7 (-1)	1,58 (-1)	79,24
2	4,7 (-1)	4,42 (+1)	95,53
3	13,3 (+1)	1,58 (-1)	93,86
4	13,3 (+1)	4,42 (+1)	91,41
5	3 (-1.41)	3 (0)	83,69
6	15 (+1.41)	3 (0)	100,21
7	9 (0)	1 (-1.41)	85,19
8	9 (0)	5 (+1.41)	96,29
9	9 (0)	3 (0)	97,71
10	9 (0)	3 (0)	97,19
11	9 (0)	3 (0)	98,39

Nas amostras produzidas com altas concentrações de etanol (13,3 e 15) não ocorreu a separação das fases, sendo a amostra integral (biodiesel bruto+glicerol) analisada pelo HPSEC. A amostra do ensaio 6 apresentou rendimento acima de 100%, confirmando a presença de outros componentes miscíveis em álcool na amostra, elevando assim o rendimento. Portanto excluindo este ponto do planejamento, as condições ótimas correspondem a razão molar etanol:óleo 9:1 e concentração de catalisador 3%.

A análise estatística dos resultados está na Tabela 5.42, indicando que todos os efeitos foram significativos a 95% de confiança.

Tabela 5.42 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de girassol.

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>97,7685</b>	<b>0,3474</b>	<b>0,0000</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) Razão molar (L)	<b>8,4735</b>	<b>0,4262</b>	<b>0,0025</b>
Razão molar (Q)	<b>-6,5055</b>	<b>0,5085</b>	<b>0,0061</b>
(2) Catalisador (L)	<b>7,3948</b>	<b>0,4262</b>	<b>0,0033</b>
Catalisador (Q)	<b>-7,7227</b>	<b>0,5085</b>	<b>0,0043</b>
<b>Efeito de interação</b>			
R x C	<b>-9,3700</b>	<b>0,6018</b>	<b>0,0041</b>

(L): linear (Q): quadrático

Georgogianni *et al.* (2008) avaliaram a transesterificação metílica e etílica do óleo bruto de girassol (índice de acidez de 1 mg KOH/g), utilizando como catalisador o hidróxido de sódio. Neste estudo foi avaliada a influência da concentração do catalisador (1, 1,5 e 2%), no rendimento em biodiesel. Para isso, os autores fixaram a razão molar álcool:óleo em 7:1, que segundo outros autores, é a condição ótima para transesterificação de óleos de girassol, amendoim e soja (FREEDMAN *et al.*, 1984). Após 30 minutos, o rendimento em biodiesel metílico foi de 82, 85 e 94%, para concentrações de catalisador de 1, 1,5 e 2%, respectivamente. Para o biodiesel etílico, os rendimentos foram de 56, 67 e 78%, para as mesmas concentrações de catalisador. Aumentando o tempo de reação para 60 minutos, os rendimentos máximos foram de 96% para biodiesel metílico (2% de NaOH) e de 85% para biodiesel etílico (2% de NaOH), indicando que a concentração de catalisador teve um efeito positivo, para a razão molar utilizada.

Rashid *et al.* (2008) avaliaram a influência da razão molar, tipo e concentração de catalisador e temperatura de reação, no rendimento em biodiesel purificado de óleo de girassol produzido pela transesterificação metílica. As razões molares avaliadas foram de 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 e 18:1. Os tipos de catalisadores avaliados foram NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub> e KOCH<sub>3</sub>, com concentrações de 0, 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00%, 1,25% e 1,50%. As temperaturas estudadas foram: 60, 45 e 30°C. Para avaliar o efeito da temperatura, as reações foram conduzidas a razão molar de 6:1 (metanol:óleo), com 1% de NaOCH<sub>3</sub>, 600rpm de agitação por

120 minutos. O maior rendimento obtido foi de 97,1% para temperatura de 60°C. Quanto ao tipo e concentração de catalisador, para a mesma razão molar e mesma velocidade de agitação supracitadas e temperatura de 60°C, o maior rendimento, 97,1%, foi alcançado para 1% de NaOH. Os autores verificaram que concentrações de catalisador acima de 1,25% afetam a qualidade e o rendimento do biodiesel produzido. Quanto a razão molar, 6:1 (metanol:óleo), foi a que apresentou o maior rendimento, sendo as reações conduzidas a 60°C, com 1% de NaOH e 600 rpm. Foi observado que um aumento na razão molar acima de 6:1 não causa aumento no rendimento em biodiesel.

Um estudo semelhante quanto a análise estatística foi feito por Jeong *et al.* (2009), para avaliar os efeitos da razão molar e da concentração de catalisador na transesterificação de gordura animal. A faixa de catalisador analisada foi de 0,16 a 1,84% e de razão molar metanol:gordura de 3,48 a 8,52. Para um nível de confiança de 90%, ambos os fatores foram significativos, assim como neste estudo. Os autores verificaram que a concentração de catalisador linear teve efeito positivo enquanto o catalisador quadrático, um efeito negativo. Já a razão molar linear teve um efeito positivo, enquanto a quadrática e os efeitos de interação não foram significativos.

A análise das interações está mostrada na Figura 5.17.

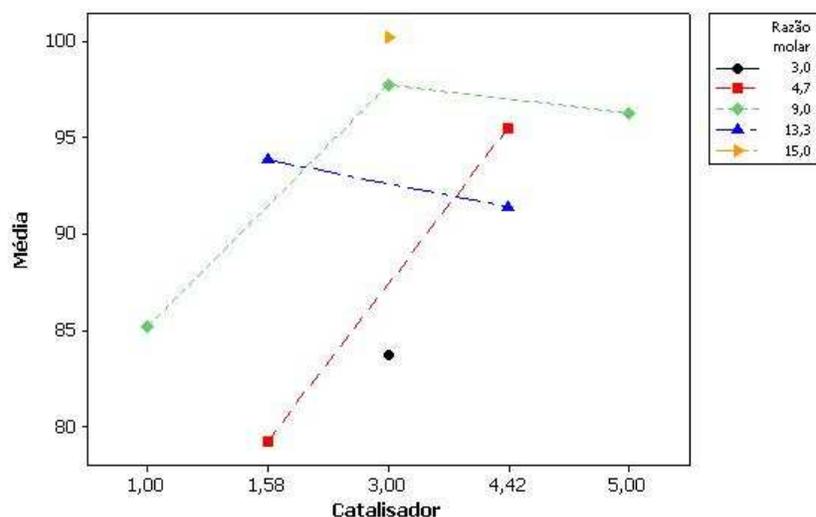


Figura 5.17 – Gráfico das interações para biodiesel de girassol.

Para uma baixa concentração de catalisador (1,58%), é possível visualizar pelo gráfico das interações que, o rendimento em biodiesel de girassol aumenta quando a razão molar

umenta. No ponto central, há um aumento de 10%, aproximadamente, quando a razão molar varia de 3 para 9, sendo menos significativa (2,5%) quando aumenta de 9 para 15. Para concentração de 4,42% de catalisador, há um aumento no rendimento em biodiesel bruto (próximo a 5%) quando a razão molar passa de 13,3 para 4,7.

A Análise de Variância (ANOVA) feita com todos os fatores estudados está mostrada na Tabela 5.43.

Tabela 5.43 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para rendimento em biodiesel de girassol.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	5	4,51E+02	9,02E+01	17,79	5,05	0,95
Resíduo	5	2,54E+01	5,07E+00			
Falta de ajuste	3	2,46E+01	8,21E+00	22,68	19,16	
Erro puro	2	7,24E-01	3,62E-01			
Total	10	4,77E+02				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Analisando os valores obtidos na Tabela 5.43, observa-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,95, indicando que o modelo explicou 95% da variação dos dados experimentais. O valor do F calculado para a regressão foi 3,5 vezes maior do que o F tabelado, sendo considerado o modelo significativo e preditivo. Para o mesmo nível de confiança, 95%, o F calculado para a falta de ajuste foi superior ao F tabelado, mas considerando-se um nível de confiança de 90%, o modelo não apresenta falta de ajuste.

Com base nos dados experimentais e na análise estatística, pode-se apresentar o modelo codificado proposto para representar o rendimento em biodiesel de girassol (Equação 5.6).

$$BG = 97,7685 + 8,4735RM - 6,5055RM^2 + 7,3948C - 7,7227C^2 - 9,3700RMC \quad (5.6)$$

Onde: BG = rendimento em biodiesel de girassol (%); RM = razão molar C = catalisador RMC = interação entre razão molar e catalisador.

A superfície de resposta e curva de nível geradas pelo modelo estão apresentadas na Figura 5.18.

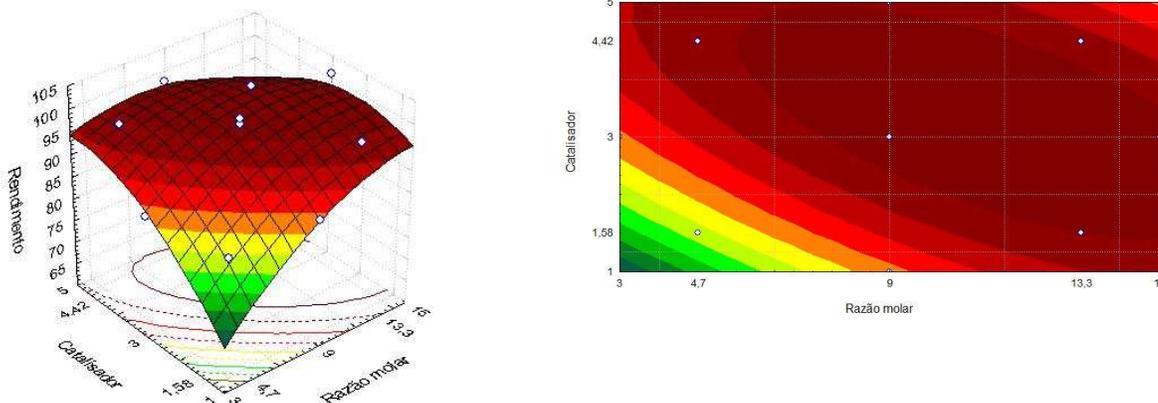


Figura 5.18 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de girassol.

A curvatura mostrada na superfície de resposta está mostrando uma tendência a um ponto ótimo, localizado em regiões de alta razão molar e concentração de catalisador intermediária.

O desvio relativo médio foi de 6,3%. A triplicata do ponto central nos mostra que a variação foi de 0,60% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetibilidade.

### 5.3.6 Produção de biodiesel de girassol em reator piloto

No estudo da produção em reator foi utilizada a condição de razão molar 4,7:1 (etanol:óleo) e 4,42% de catalisador, por massa de óleo. As massas utilizadas no reator foram: 15kg de óleo, 3,960kg de etanol e 0,660kg de metilato de sódio, sendo produzidos 17,815kg de biodiesel bruto e 1,653kg de glicerina bruta.

Após a evaporação, assim como no amendoim, foi observado no biodiesel uma grande quantidade de sabões. O catalisador estava em excesso, mesmo sendo o ponto ótimo em laboratório, mostrando que o uso dessa concentração no reator não foi adequada.

### **5.3.7 Purificação**

#### **5.3.7.1 Lavagem com água acidificada**

A lavagem do biodiesel de girassol foi menos prejudicada pela presença dos sabões do que o de amendoim. Ao total, foram necessárias 3 lavagens, consumindo 3 litros de água e gerando 2,8 litros de efluente líquido por litro de biodiesel purificado.

O rendimento desta etapa foi de 84,2%, em relação ao volume de biodiesel bruto inicial.

#### **5.3.7.2 Sílica**

A purificação com sílica não apresentou nenhum tipo de limitação. O rendimento foi de 84,6% com resíduo sólido de 126,91g/L biodiesel purificado.

#### **5.3.7.3 Destilação**

O rendimento desta etapa foi de 92,3%.

#### **5.3.7.4 Melhor método de purificação**

Da mesma forma como foi feito para o biodiesel de amendoim, os métodos de purificação foram comparados quanto ao rendimento apresentado. Novamente, a destilação foi o método que forneceu maior rendimento. Nos próximos itens foi feita uma complementação na comparação dos métodos de purificação, avaliando-os quanto a qualidade do biodiesel produzido e também sob aspectos econômicos.

### 5.3.8 Caracterização físico-química do biodiesel produzido

Na Figura 5.19 estão as amostras de biodiesel de girassol purificado pelos diferentes métodos.

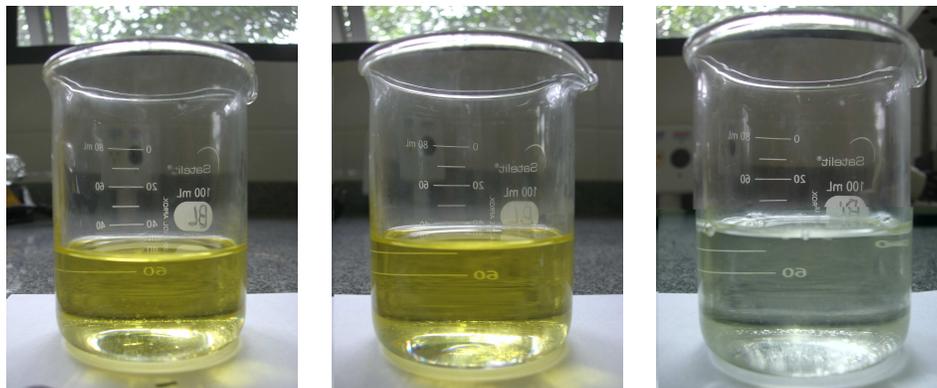


Figura 5.19 – Biodiesel de girassol purificado (a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado

O aspecto é uma análise que procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação decorrente da presença de água no biodiesel. O aspecto também tem relação com características moleculares do biodiesel e com o processo de degradação durante a estocagem (LÔBO *et al.*, 2009). Como é possível observar nas fotos presentes na Figura 5.19, todas as amostras, independente do método de purificação, apresentaram um aspecto límpido e isento de impurezas.

A caracterização completa do biodiesel produzido está na Tabela 5.44.

Tabela 5.44 – Caracterização físico-química do biodiesel de girassol

Análise	Água acidificada	Sílica	Destilado	Limite
Aspecto	LII	LII	LII	LII <sup>1</sup>
Massa específica 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	873,5	873	870	850-900
Viscosidade cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5,3	5,3	5,0	3,0-6,0
Teor de água (mg/kg)	1260,3	788,3	566,2	500
Contaminação total (mg/kg)	0,8	4	6,8	24
Ponto de fulgor (°C) mínimo	165,6	101,6	49,6	100,0
Teor de éster (% massa) mínimo	97,2	98,3	99,3	96,5
Resíduo de carbono (% massa)	0,02	0,05	0,01	0,050
Cinzas sulfatadas (% massa)	0,02	n.d.	0,01	0,020
Enxofre total (mg/kg)	3,1	3,1	3,8	50
Sódio + Potássio (mg/kg)	2,8	10,1	1,7	5
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	1,8	n.d.	n.d.	5
Fósforo (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	1	1	1	1
Ponto entupimento de filtro a frio (°C)	-9	-2	-11	19
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,10	0,93	0,30	0,50
Glicerol livre (% massa)	n.d.	n.d.	0,03	0,02
Glicerol total (% assa)	0,70	0,71	0,16	0,25
Monoacilglicerídeos (% massa)	2,53	2,52	0,4	Anotar
Diacilglicerídeos (% massa)	0,27	0,3	0,14	Anotar
Triacilglicerídeos (% massa)	0,04	0,04	0,12	Anotar
Etanol (% massa)	0,02	0,02	0,07	0,20
Índice de iodo (g/100g)	89,3	88,8	96,6	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	1,3	2,4	<1	6

LII: livre e isento de impurezas.

Anotar: significa que deverá ser avaliado o conjunto das análises da tabela.

A massa específica do biodiesel está fortemente ligada à estrutura molecular das suas moléculas: quanto maior o tamanho da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será sua massa específica. A massa específica decresce quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Outro fator que influencia na massa específica é a presença de impurezas (LÔBO *et al.*, 2009). Dos resultados obtidos, todas as amostras apresentaram valores de massa específica bem próximos, indicando a forte relação desta característica com a estrutura molecular do óleo que deu origem ao biodiesel. Os valores obtidos estão dentro da especificação da ANP. Pereyra-Irujo *et al.* (2009) encontraram valores próximos ao aqui relatados, para biodiesel produzido com variedades de girassol do tipo alto oléico.

A presença de sabões residuais, glicerídios não reagidos e produtos da degradação oxidativa do biodiesel aumentam a viscosidade do biodiesel (LÔBO *et al.*, 2009). Dos resultados obtidos já era esperado que as amostras de biodiesel purificada com água acidificada e com sílica apresentasse os maiores valores de viscosidade, já que a soma dos glicerídios não reagidos para estas amostras foi de 3,54 e 3,30%, respectivamente. A amostra destilada apresentou um menor valor de viscosidade coerente com a soma dos glicerídios não reagidos, que foi de 0,82%. Todas as amostras apresentaram viscosidade dentro dos valores exigidos pela legislação. Na literatura, a viscosidade determinada para o biodiesel de girassol foi de 4,90mm<sup>2</sup>/s (RASHID *et al.*, 2008). As condições reacionais utilizadas por esses autores são diferentes daquelas empregadas nesta tese (tipo e concentração de catalisador, temperatura e tempo reacionais, condições iniciais da matéria-prima), principalmente a razão molar metanol:óleo, que foi de 6:1, enquanto neste trabalho, foi de 4,7:1. Sendo a reação de transesterificação mais completa, os níveis de glicerídios diminuem, logo a viscosidade também diminuirá.

Assim como foi observado para o biodiesel de amendoim, o teor de água presente nas amostras ultrapassou o limite previsto na legislação brasileira. Essa água pode sido incorporada durante a reação de transesterificação, sendo proveniente do etanol ou do catalisador, ou mesmo durante o manuseio e estocagem do biodiesel. A presença da água é prejudicial, promovendo a hidrólise do biodiesel que resulta em ácidos graxos livres e também na proliferação de microorganismos (LÔBO *et al.*, 2009).

A destilação foi o método de purificação que forneceu um biodiesel com menor teor de água. Isso já era esperado, uma vez que a combinação de vácuo com a alta temperatura favorece a eliminação de água. Não era esperado um valor tão elevado, e este alto teor pode ter sido decorrente do sistema de condensador que era resfriado com bolsas térmicas congeladas que durante o processo eram descongeladas, e a água eliminada pode ter migrado para a amostra do biodiesel.

Não era esperado que a purificação com sílica absorvesse água da amostra de biodiesel. Essa característica do material combinado ao ineficiente sistema de vácuo utilizado pode ter permitido que a água contida nos poros da sílica migrasse para o biodiesel, elevando assim o teor de água da amostra. Para solucionar o problema recomenda-se a utilização de um sistema de vácuo mais eficiente e também a secagem da amostra de biodiesel à vácuo, para eliminar toda a água em excesso. A amostra purificada com água acidificada foi filtrada com sulfato de sódio anidro após a purificação mas a etapa de filtração não foi eficiente na sua remoção. Recomenda-se novamente secar a amostra de biodiesel sob vácuo até a adequação da amostra aos níveis previstos na legislação. O uso do vácuo evita que a combinação de alta temperatura com oxigênio degrade a amostra.

Quanto a contaminação total, todas as amostras apresentaram valores dentro do exigido pela legislação da ANP, sendo que a amostra destilada apresentou o maior valor, enquanto a amostra lavada com água acidificada, apresentou o menor valor. Somente na amostra destilada foi detectada a presença de glicerol livre, no total de 0,03%.

O ponto de fulgor é muito sensível a presença de álcool: a adição de pequenas quantidades na amostra pode fazer o ponto de fulgor aumentar consideravelmente. Com base nos resultados de teor de álcool apresentados, já era esperado que o ponto de fulgor da amostra destilada fosse menor, com valor fora da recomendação da ANP. No trabalho de Rashid *et al.* (2008) o ponto de fulgor encontrado foi de 170°C.

O resíduo de carbono é um índice que está relacionado aos contaminantes presentes na amostra, assim como a contaminação total. Os contaminantes que podem estar presentes são os ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios. Avaliando a somatória dos contaminantes, as amostras purificadas com água acidificada e com sílica apresentaram 3,54% e 3,30%, respectivamente. Os resíduos de carbono determinados para

estas amostras foi de 0,02 e 0,05%. A amostra destilada apresentou 0,01% de resíduo de carbono, para 0,85% de contaminantes.

O teor de cinzas foi detectado nas amostras destilada e purificada com água acidificada, mas todos os valores estão dentro das especificações da ANP. Rashid *et al.* (2008) encontraram teor de cinzas de 0,010% e 0,012% de enxofre. O enxofre tem relação com a origem da matéria-prima, e os valores observados foram próximos, independente da purificação utilizada. A presença do sódio tem forte relação com o tipo de catalisador utilizado, indicando que o método de purificação com sílica não foi eficiente na sua remoção. A presença de cálcio na amostra lavada pode ser oriunda da água de lavagem.

A corrosividade ao cobre estava dentro das especificações exigidas pela ANP.

O ponto de entupimento de filtro a frio aumenta conforme aumenta-se a presença de saturados no biodiesel. A análise conjunta das temperaturas de entupimento com os índices de iodo corrobora esta afirmação. A amostra destilada apresentou o maior valor de índice de iodo e com isso, teve a menor temperatura de ponto de entupimento. Na literatura, Rashid *et al.* (2008) encontraram um ponto de entupimento de filtro a frio de  $-1^{\circ}\text{C}$  para um biodiesel produzido com óleo de girassol rico em ácido graxo linólico.

O índice de acidez está relacionado a presença de água no biodiesel, logo já era esperado que todas as amostras apresentassem valores elevados desse índice. A amostra purificada com água acidificada foi a que apresentou um maior valor de índice de acidez e também um maior teor de água. A presença de água nas amostras causou hidrólise dos ésteres em álcool e em ácidos, e com o tempo, houve a oxidação dos ésteres etílicos de ácidos graxos em ácidos graxos, aumentando assim o índice de acidez do biodiesel. A destilação produziu um biodiesel com índice de acidez dentro da especificação da ANP. Na literatura, o valor observado de índice de acidez foi de 0,30 mg KOH/g (RASHID *et al.*, 2008).

As amostras que foram purificadas com água acidificada e com sílica foram aquelas que tiveram um menor valor de índice de iodo, indicando uma maior presença de ácidos graxos do tipo saturados e apresentando um tempo um pouco maior de estabilidade oxidativa, quando comparado a amostra destilada, 1,3h e 2,4h diante de menos que 1h para a amostra destilada. Na literatura a estabilidade oxidativa encontrada foi de 2h (RASHID *et al.*, 2008). O índice de iodo do óleo de girassol foi de 93,5 g/100g, e os valores de iodo para as amostras de biodiesel

estão próximos a este valor, como era esperado. Na literatura, Pereyra-Irujo *et al.* (2009) encontraram valores de índice de iodo, para o biodiesel produzido com óleo de girassol alto oléico, entre 81 e 88 g/100g, valores próximos ao aqui obtidos.

O glicerol livre foi detectado apenas na amostra destilada, com valor fora da especificação. Rashid *et al.* (2008) encontrou 0,015% de glicerol livre no biodiesel de girassol produzido. O glicerol total está relacionado à somatória do glicerol existente nas moléculas de mono, di e tri e também do glicerol livre. Somente a amostra destilada apresentou um valor dentro da legislação. Com base nos resultados, pode-se comprovar que a razão molar utilizada não foi suficiente, sendo que a reação de transesterificação não foi completa.

A reação de transesterificação do óleo de girassol com a razão molar etanol:óleo e concentração de catalisador aqui empregados não foi completa, permanecendo no produto final, altas concentrações de mono-, di- e triacilglicerídios. A baixa concentração de etanol nas reações favoreceu o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido inverso ao da formação dos produtos. A legislação brasileira não limita os níveis desses componentes mas na legislação européia, as concentrações máximas permitidas são de 0,8% para mono- e de 0,2% para di- e tri-. Era esperado que a destilação separasse adequadamente a fração dos ésteres da fração formada pelos glicerídios, mas isso não aconteceu, devido provavelmente a falta de controle adequado da temperatura e pela agitação ineficiente da mistura a ser destilada.

Uma vez que a reação de transesterificação foi incompleta ao término de 30 minutos, o álcool utilizado sobrou ao final da reação e foi evaporado em laboratório. A evaporação feita no laboratório não foi eficiente para remoção do etanol, bem como as etapas de purificação. As amostras produzidas apresentaram um teor de etanol dentro da especificação.

O teor de éster é a medida da pureza do biodiesel e está relacionado as condições reacionais. Mesmo a reação de transesterificação do óleo de girassol não tendo sido completa, os teores de ésteres nas três amostras apresentaram valores dentro do permitido pela legislação brasileira.

Embora o biodiesel produzido a partir de óleo bruto de girassol em rota ética não tenha atendido a todos os critérios previstos na legislação brasileira quanto a sua qualidade, é possível propor soluções práticas ao processo tecnológico utilizado de produção e de purificação para melhorar sua qualidade. Uma primeira medida seria utilizar razões molares

etanol:óleo maiores e um tempo de reação também maior, para garantir que a reação seja completa. Dessa forma, o biodiesel produzido poderá atender a especificação quanto ao teor de glicerídios. A quantidade de água presente na amostra poderá ser minimizado pela secagem das amostras de biodiesel sob vácuo, contribuindo também para a redução do índice de acidez. O uso de antioxidantes irá melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

Dentre as técnicas de purificação avaliadas, a destilação foi considerada a melhor, produzindo um combustível dentro das especificações da ANP, para a maioria dos aspectos avaliados. Alguns ajustes operacionais aplicados ao sistema de destilação irão favorecer na eficiência do sistema, tais como, refrigeração mais eficiente do condensador e controle preciso da temperatura. Além de melhorar o rendimento, a qualidade do biodiesel produzido será favorecida.

## 5.4 SOJA

### 5.4.1 Caracterização físico-química do óleo de soja

O índice de acidez do óleo de soja era de 0,56 mgKOH/g. A composição em ácidos graxos está mostrada na Tabela 5.45.

Tabela 5.45 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado.

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Concentração</i> (%)	<i>Massa molar</i> (g/mol)
C16:0 Palmítico	10,6	226,45
C16:1 Palmitoléico	0,1	256,43
C17:0 Heptadecanóico	0,1	240,47
C18:0 Esteárico	3,8	254,50
C18:1 Oléico	25	252,48
C18:2 $\omega$ 6 Linoléico	53,2	250,47
C18:3 $\omega$ 3 $\alpha$ Alfa linolênico	5,5	278,44
C20:0 Araquídico	0,4	282,55
C20:1 Gadoléico	0,6	280,54
C22:0 Behênico	0,5	310,61
C24:0 Lignocérico	0,2	338,66

Dessa forma, a massa molar do óleo de soja refinado é de 786,64 g/mol.

### 5.4.2 Produção de biodiesel de soja em laboratório

Os resultados da transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel estão apresentados na Tabela 5.46.

Tabela 5.46 - Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Razão molar</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>Biodiesel bruto (%)</i>
1	4,7 (-1)	1,58 (-1)	60,90
2	4,7 (-1)	4,42 (+1)	96,97
3	13,3 (+1)	1,58 (-1)	83,66
4	13,3 (+1)	4,42 (+1)	94,49
5	3 (-1.41)	3 (0)	63,58
6	15 (+1.41)	3 (0)	97,08
7	9 (0)	1 (-1.41)	81,14
8	9 (0)	5 (+1.41)	101,38
9	9 (0)	3 (0)	94,32
10	9 (0)	3 (0)	86,50
11	9 (0)	3 (0)	103,28

O ensaio número 11 foi desconsiderado para a realização da análise estatística. Nos ensaios 1, 5, 9 e 11 não ocorreu a separação das fases, devido as concentrações ineficientes de catalisador e etanol. Nos ensaios 3, 4 e 6, a separação de fases não ocorreu devido ao excesso de álcool, que aumentou a miscibilidade entre os componentes, dificultando a separação. A grande discrepância observada nos pontos centrais pode ser sido causada pela dificuldade na separação das fases. Os rendimentos observados acima de 100% comprovam a presença de outros componentes miscíveis em álcool na amostra, elevando assim o rendimento. Descartando estes pontos do planejamento, pode-se considerar como melhor condição reacional para a transesterificação do óleo de soja como sendo razão molar etanol:óleo 15:1 e concentração de catalisador de 3%.

A análise estatística está mostrada na Tabela 5.47.

Tabela 5.47 - Efeito estimado, MS erro puro e grau de significância estatística (p) para biodiesel de soja.

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>MS Erro puro</i>	<i>p</i>
Média global	<b>90,4205</b>	<b>3,9099</b>	<b>0,0275</b>
<b>Efeitos principais</b>			
(1) Razão molar (L)	<b>16,9291</b>	<b>3,9158</b>	<b>0,1447</b>
Razão molar (Q)	-11,0373	5,1922	0,2799
(2) Catalisador (L)	<b>18,9159</b>	<b>3,9158</b>	<b>0,1299</b>
Catalisador (Q)	-0,0419	5,1922	0,9949
<b>Efeito de interação</b>			
1L e 2L	-12,6200	5,5296	0,2629

(L): linear (Q): quadrático

Considerando um nível de significância de 85%, os fatores razão molar (linear) e catalisador (linear) foram considerados significativos, tendo um efeito positivo. Isso indica que quanto maior a razão molar e maior a concentração de catalisador, maior será o rendimento em biodiesel, para o intervalo considerado.

Kucek *et al.* (2007) avaliaram a influência da razão molar etanol:óleo, temperatura reacional e concentração de catalisador na transesterificação de óleo de soja refinado. A faixa de razão molar estudada foi de 6:1 a 12:1, a concentração de catalisador variou entre 0,3 e 1% e a temperatura entre 30 e 70°C. O maior rendimento em biodiesel foi de 97,2% para reações conduzidas com 12 mols de etanol para cada mol de óleo, 0,3% de catalisador por massa de óleo reagida e 70°C de temperatura reacional. A análise estatística dos fatores indicou que a razão molar teve o maior efeito sobre o rendimento, sendo este efeito positivo; em seguida tem-se o efeito positivo da concentração de catalisador, e por último o efeito da temperatura, que também foi positivo.

Após a retirada dos fatores não significativos, foi feita a Análise de Variância (ANOVA), como mostrado na Tabela 5.48.

Tabela 5.48 - Análise de Variância (ANOVA) do modelo ajustado para biodiesel de soja.

<i>Fonte de variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F<sub>calculado</sub></i>	<i>F<sub>tabelado</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	2	1,28E+03	6,42E+02	9,03	2,52	0,72
Resíduo	7	4,98E+02	7,11E+01			
Falta de ajuste	6	4,67E+02	7,79E+01	2,55	25,65	
Erro puro	1	3,06E+01	3,06E+01			
Total	9	1,78E+03				

GL: grau de liberdade SQ: soma quadrática MQ: média quadrática

Analisando os valores obtidos na Tabela 5.48, observa-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,72, indicando que o modelo explicou somente 72% da variação dos dados experimentais. O valor do F calculado para a regressão foi superior ao F tabelado, sendo considerado o modelo significativo e preditivo, além do F calculado para a falta de ajuste, no mesmo nível de confiança, ter sido inferior ao F tabelado, indicando que o modelo não apresentou falta de ajuste.

Com base nos dados experimentais e na análise estatística, pode-se apresentar o modelo codificado proposto para representar o rendimento em biodiesel bruto de soja (Equação 5.7). A superfície de resposta e curva de nível geradas pelo modelo estão apresentadas na Figura 5.20.

$$BS = 86,0020 + 16,9291RM + 18,9159C \quad (5.7)$$

Onde: BS = rendimento em biodiesel bruto de soja (%); RM = razão molar C = catalisador RMC = interação entre razão molar e catalisador.

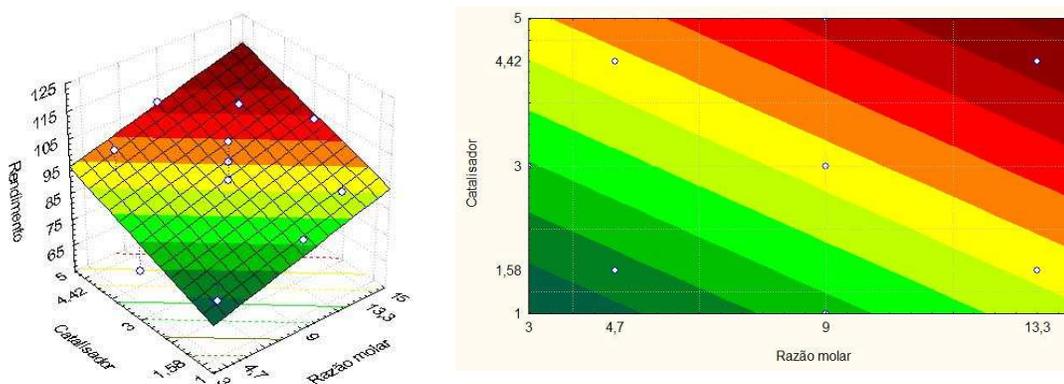


Figura 5.20 - Superfícies de resposta e curvas de nível para biodiesel de soja.

A superfície de resposta apresenta que um aumento na concentração de catalisador e na razão molar leva a um aumento no rendimento em ésteres etílicos de óleo de soja.

O desvio relativo médio, calculado entre os valores de rendimento em biodiesel bruto de soja, resultantes da Equação 5.7, e os valores experimentais, foi de 7,62%. A duplicata do ponto central nos mostra que a variação foi de 6,11% (coeficiente de variação) indicando que os experimentos apresentaram uma boa precisão e repetitibilidade.

### 5.4.3 Produção de biodiesel de soja em reator piloto

Para as condições de reator piloto foi utilizado a condição crítica: razão molar de 4,7:1 e 4,42% de catalisador.

As massas utilizadas no reator foram: 14,516kg de óleo, 3,816kg de etanol e 0,642kg de metilato de sódio, sendo produzidos 14,661kg de biodiesel bruto e 4,371kg de glicerina bruta. No biodiesel de soja não foi observada a presença de sabões após a evaporação do álcool. Na Figura 5.21 é possível observar três momentos da reação.

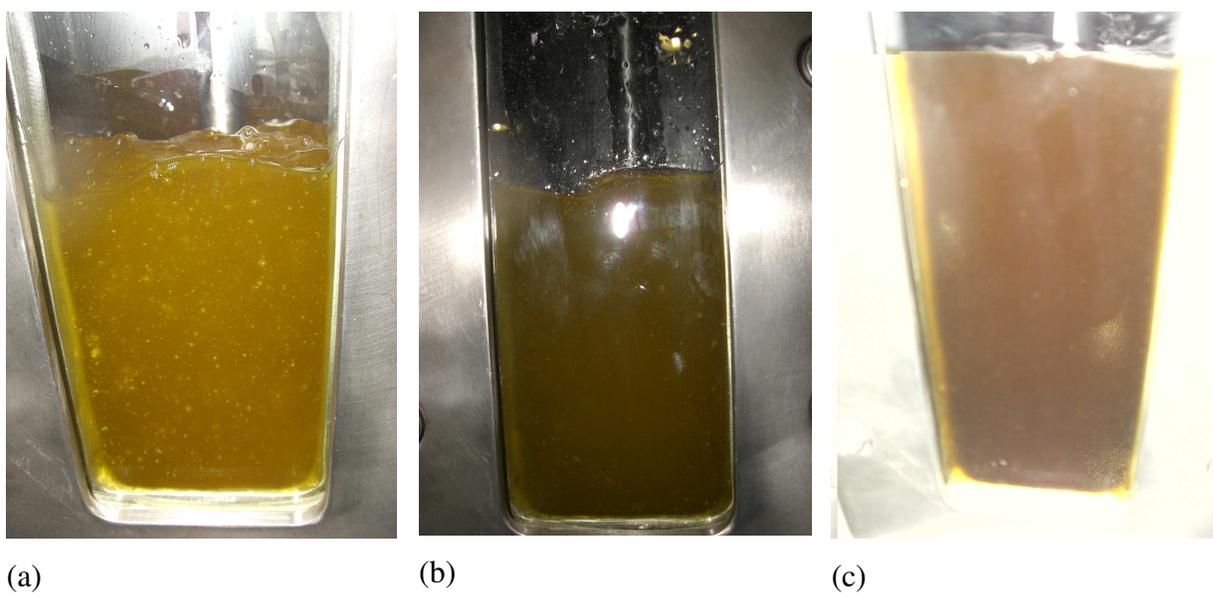


Figura 5.21 – (a) Adição do catalisador (b) Fim da conversão (c) Em decantação.

#### 5.4.4 Purificação

O rendimento da etapa de lavagem foi de 95,4%, consumindo 2 litros de água acidificada e gerando 1,7L/ L biodiesel purificado. A purificação com sílica não apresentou nenhum tipo de limitação. O rendimento foi de 86,2% com resíduo sólido de 75,1g/ L biodiesel purificado. O rendimento da etapa de destilação foi de 92,3%.

##### 5.4.4.1 Melhor método de purificação

Comparando os métodos de purificação quanto ao rendimento apresentado, a destilação foi aquele que apresentou um maior rendimento em biodiesel. Nos próximos itens, os métodos de purificação foram avaliados quanto a qualidade e aspectos econômicos.

#### 5.4.5 Caracterização físico-química do biodiesel produzido

As amostras de biodiesel de soja purificado pelos diferentes métodos estão mostradas na Figura 5.22. O aspecto de uma amostra de biodiesel é de grande importância e serve como um primeiro indicativo de presença de impurezas na amostra. Da Figura 5.22 é possível observar que todas as amostras apresentaram aspecto límpido e isento de impurezas. A caracterização completa do biodiesel de soja está na Tabela 5.49.

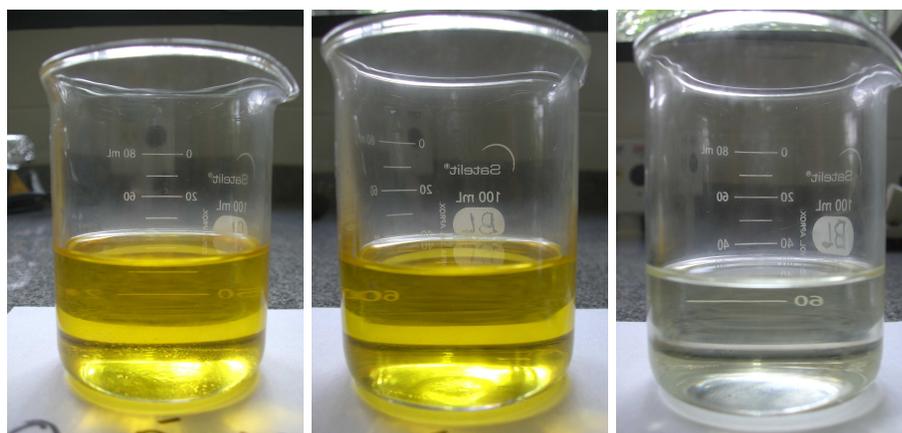


Figura 5.22 – Biodiesel de soja purificado (a) Água acidificada (b) Sílica (c) Destilado

Tabela 5.49 – Caracterização físico-química do biodiesel de soja.

<i>Análise</i>	<i>Água acidificada</i>	<i>Sílica</i>	<i>Destilado</i>	<i>Limite</i>
Aspecto	LII	LII	LII	LII <sup>1</sup>
Massa específica 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	879	878	877	850-900
Viscosidade cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4,9	4,8	4,7	3,0-6,0
Teor de água (mg/kg)	1247	1064	800	500
Contaminação total (mg/kg)	28	50	144	24
Ponto de fulgor (°C)	95,6	103,6	129,6	100,0
Teor de éster (% massa)	97,0	97,1	99,5	96,5
Resíduo de carbono (% massa)	0,040	0,020	0,020	0,050
Cinzas sulfatadas (% massa)	n.d.	n.d.	n.d.	0,020
Enxofre total (mg/kg)	24	22	6	50
Sódio + Potássio (mg/kg)	n.d.	n.d.	5	5
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	5
Fósforo (mg/kg)	3,0	n.d.	n.d.	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	1	1	1	1
Ponto entupimento de filtro a frio (°C)	-4	6	-7	19
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,92	0,90	0,25	0,50
Glicerol livre (% massa)	0,01	0,02	0,01	0,02
Glicerol total (% massa)	0,56	0,55	0,09	0,25
Monoacilglicerídios (% massa)	2,03	1,92	0,24	Anotar
Diacilglicerídios (% massa)	0,17	0,16	0,07	Anotar
Triacilglicerídios (% massa)	0,03	0,02	0,03	Anotar
Etanol (% massa)	0,03	0,02	0,03	0,20
Índice de iodo (g/100g)	94,68	93,47	123,21	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	0,53	2,11	<1	6

LII: livre e isento de impurezas.

Anotar: significa que deverá ser avaliado o conjunto das análises da tabela.

n.d.: não detectado.

Quanto a massa específica, todas as amostras apresentaram níveis que estão de acordo com o previsto pela legislação brasileira. Candeia *et al.* (2009) determinaram a massa específica do biodiesel de soja produzido em rota etílica e rota metílica. O biodiesel produzido com etanol apresentou  $878,4\text{kg/m}^3$  de massa específica, enquanto que para o metílico, este valor foi superior,  $882,8\text{kg/m}^3$ . Nos experimentos de Domingos *et al.* (2007), a massa específica do biodiesel de soja produzido em rota etílica foi de  $881\text{kg/m}^3$ .

A viscosidade do biodiesel produzido teve valor médio de  $4,8\text{mm}^2/\text{s}$ , com valores entre  $4,7$  e  $4,9\text{mm}^2/\text{s}$ . O biodiesel de soja destilado apresentou o menor valor da somatória dos glicerídios não reagidos, e já era esperado que sua viscosidade fosse a menor entre as amostras. Todas as amostras apresentaram viscosidade dentro dos valores exigidos pela legislação. Na literatura, os valores obtidos de viscosidade para biodiesel de soja etílico foram os que seguem:  $4,87\text{mm}^2/\text{s}$  (DOMINGOS *et al.*, 2007);  $5,83\text{mm}^2/\text{s}$  (CANDEIA *et al.*, 2009) e  $4,79\text{mm}^2/\text{s}$  (KUCEK *et al.*, 2007).

O teor de água foi alto, da mesma forma como aconteceu para o biodiesel de amendoim e o de girassol, ficando o biodiesel de soja fora da especificação para esta análise. Como os processos de produção e de purificação foram os mesmos, a água pode ter sido incorporada durante a reação de transesterificação, proveniente do etanol ou do catalisador ou absorvida durante o manuseio e estocagem do biodiesel.

A amostra destilada foi aquela com menor teor de água, devido a combinação de vácuo com alta temperatura. A água presente pode ter sido decorrente do sistema resfriamento do condensador que utilizou bolsas térmicas congeladas que durante o processo eram descongeladas, e a água eliminada pode ter migrado para a amostra do biodiesel. Na purificação com sílica, a água contida em seus poros pode ter contaminado o biodiesel, uma vez que o vácuo utilizado nesse processo não foi suficiente para evitar essa migração. Algumas medidas podem contribuir para minimizar o teor de água nas amostras. Para a amostra lavada com água acidificada e com sílica, a secagem do biodiesel logo após a purificação, em um sistema que combine vácuo e temperatura, irá retirar a água em excesso, evitando problemas de hidrólise na amostra, que acarretaria na elevação do índice de acidez e degradação rápida.

A contaminação total está relacionada a resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel. Com base na definição, era esperado que as amostras purificadas com água

acidificada e com sílica fossem aquelas com maior valor de contaminação total, já que a somatória dos contaminantes da amostra (ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios) foi de 3,69% e de 3,57%, respectivamente. No entanto, foi a amostra destilada que apresentou o maior valor. Isso pode ser atribuído a algum erro durante a análise de caracterização físico-química do biodiesel de soja, que foi realizado por um laboratório terceirizado.

O ponto de fulgor é muito sensível a presença de álcool nas amostras mas também é afetado pelo tipo de ésteres etílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel. Nas três amostras aqui avaliadas, o teor de etanol era próximo. O valor mais alto foi para a amostra destilada, indicando que pode ter acontecido durante a destilação uma alteração na composição molecular do biodiesel. O índice de iodo da amostra destilada corrobora esta afirmação, sendo de valor superior ao das demais amostras, indicando a existência de mais insaturados na amostra destilada. Os valores encontrados de ponto de fulgor na literatura, para biodiesel de soja etílica foram: 170°C (CANDEIA *et al.*, 2009); 191,3°C (KUCEK *et al.*, 2007) e 150°C (DOMINGOS *et al.*, 2007).

O resíduo de carbono, assim como a contaminação total, está relacionado aos contaminantes, constituídos de ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios. Pode-se observar que nas amostras purificadas com sílica e a destilada, houve uma menor concentração de resíduo de carbono, e a somatória dos contaminantes foi de 3,57 e 0,69%, respectivamente. A amostra purificada com água acidificada, o resíduo de carbono foi de 0,040%, e a somatória dos contaminantes foi de 3,69%. Todos os valores de resíduo de carbono estão dentro dos limites especificados pela legislação. Domingos *et al.* (2007) encontraram 0,11% de resíduo de carbono, enquanto Kucek *et al.* (2007) encontraram 0,014%.

Não foi observada a presença de cinzas em nenhuma das amostras. O enxofre detectado indica que este mineral pode ter sido proveniente do óleo de soja. Na amostra destilada foi detectada a presença de sódio, podendo ser um indício de traços de catalisador. O fósforo na amostra purificada com água acidificada pode ter origem no fato do óleo ser refinado. O potássio, cálcio e magnésio não foram detectados em nenhuma das amostras. No trabalho de Domingos *et al.* (2007), os seguintes minerais foram detectados: 2,5mg/kg de fósforo, 6mg/kg de sódio+potássio e não foi detectada a presença de cálcio e magnésio.

A corrosividade ao cobre estava dentro das especificações exigidas pela ANP.

Quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio, já era esperado que a amostra destilada apresentasse o menor valor, uma vez que o índice de iodo dessa amostra é o maior, indicando a presença de insaturados, que causa uma redução na temperatura de ponto de entupimento de filtro a frio. Pode ter ocorrido a destilação de alguns ácidos graxos presentes na amostra acarretando na redução da temperatura de ponto de entupimento. Todas as amostras estavam dentro da especificação, permitindo um amplo uso do biodiesel, em diversas condições climáticas. Os valores encontrados na literatura variaram bastante. Domingos *et al.* (2007) encontraram temperatura de  $-13^{\circ}\text{C}$ , enquanto Kucek *et al.* (2007) encontraram  $-7^{\circ}\text{C}$  e Candeia *et al.* (2009),  $10^{\circ}\text{C}$ .

Como todas as amostras apresentaram um alto teor de água, já era esperado que o índice de acidez estivesse acima do permitido na legislação. As amostras purificadas com água acidificada e com sílica apresentaram valores de índice de acidez fora da especificação, sendo de 0,92 e 0,90 mg KOH/g, respectivamente. As reações de hidrólise dos ésteres em álcool e em ácidos, e com o tempo, a oxidação dos ésteres etílicos de ácidos graxos em ácidos graxos, ocorrida na presença do excesso de água fez aumentar o índice de acidez do biodiesel em relação ao óleo de soja (0,56 mgKOH/g). A destilação produziu um biodiesel com índice de acidez dentro da especificação da ANP. Na literatura, o valor observado de índice de acidez foi de 0,55 mg KOH/g (DOMINGOS *et al.*, 2007), 0,41 mg KOH/g (KUCEK *et al.*, 2007) e de 0,50 mg KOH/g (CANDEIA *et al.*, 2009).

Embora o índice de iodo não seja limitado pela legislação, já que depende da origem da matéria-prima utilizada para produzir o biodiesel, ele é uma informação importante pois está relacionado aos processos oxidativos que levam à degradação do biodiesel durante sua armazenagem (MARQUES *et al.*, 2008). Os valores observados de índice de iodo estão relacionados aos valores de estabilidade oxidativa. Domingos *et al.* (2007) produziram um biodiesel com índice de iodo de 119 g/100g e com 0,16h de estabilidade oxidativa. O uso de antioxidantes é recomendado ao biodiesel, para solucionar os problemas de instabilidade das amostras e é uma prática bastante aplicada na indústria de biodiesel.

Houve a presença de glicerol livre em todas as amostras, indicando que não houve a completa separação entre o éster e glicerol após a reação de transesterificação no reator. Como

a separação era visual, pode ter ocorrido problemas de identificação do que era biodiesel e do que era glicerina. A análise de glicerol total consiste na somatória do glicerol existente nas moléculas de mono, di e tri e também do glicerol livre. Como a razão molar utilizada nas reações foi a crítica, 4,7 mols de etanol para 1 mol de óleo, já era esperado que a reação não fosse completa. O menor valor foi observado na amostra destilada, que também apresentou um menor valor na somatória de mono-, di- e tri- (0,34%).

Como a reação de transesterificação do óleo de soja foi conduzida em condição crítica, já era esperada a presença de álcool no produto final, bem como de mono-, di e triacilglicerídios, indicando que a reação não foi completa. A legislação brasileira não limita os níveis desses componentes mas comparando com os limites da legislação européia, todas as amostras estão de acordo quanto aos níveis de diacilglicerídios. Quanto ao triacilglicerídios, somente a amostra purificada com sílica apresentou valor dentro dos limites europeus. Na análise de mono-, somente a amostra destilada apresentou nível adequado.

Da mesma forma que os glicerídios, o teor de éster está relacionado as condições reacionais e também à pureza do biodiesel. Todas as amostras apresentaram bons níveis de ésteres.

Em uma análise global de todas as características, pode-se afirmar que a destilação foi o melhor método de purificação, dentre aqueles aqui estudados. Para adequar a produção de biodiesel de soja em rota ética aos níveis de qualidade propostos pela legislação brasileira, algumas medidas poderão ser tomadas. A primeira delas é quanto às condições reacionais. Um aumento na razão molar e no tempo de reação podem contribuir para que o biodiesel produzido atenda as especificações quanto à contaminação total e glicerídios. O teor de água pode ser minimizado pela secagem das amostras de biodiesel sob vácuo e com isso o índice de acidez também seria reduzido. O uso de antioxidantes irá melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Ajustes operacionais na destilação, tais como, refrigeração do condensador mais eficiente e controle preciso da temperatura, irão favorecer melhores rendimentos e produção de um biodiesel de mais qualidade, através do aumento do ponto de fulgor e redução do índice de iodo.

## 5.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL: AMENDOIM, GIRASSOL E SOJA

O intuito desta comparação é identificar qual tipo de óleo, dentre as 3 matérias-primas aqui estudadas, fornece um biodiesel de melhor quantidade, dentro de um mesmo método de purificação. Segundo Ramos *et al.* (2009), alguns parâmetros, tais como teor de ésteres, teor de álcool, viscosidade, índice de acidez, triacilglicerídios, diacilglicerídios, monoacilglicerídios e teor de glicerol (livre e total) e ponto de fulgor, são dependentes do grau de refino do óleo (etapas de pré-tratamento anteriores a produção de biodiesel), ao processo de transesterificação (conversão) e a qualidade das etapas de purificação. Os parâmetros críticos que dependem da natureza do óleo são: estabilidade oxidativa, índice de iodo e ponto de entupimento de filtro a frio.

### 5.5.1 Purificação água acidificada

A massa específica é relacionada a composição em ácidos graxos da matéria-prima constituinte do biodiesel e também da presença de impurezas. Com base nos resultados da Figura 5.23, é possível observar valores bem próximos e todos dentro da especificação da ANP.

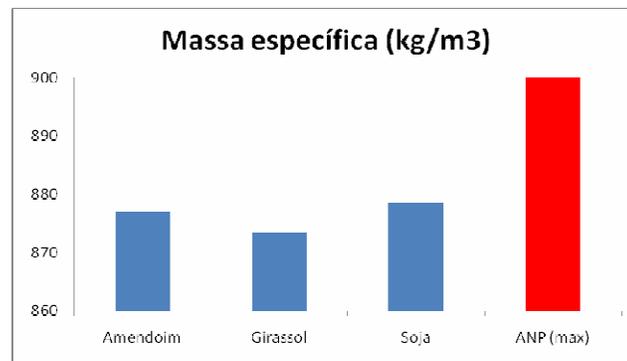


Figura 5.23 – Resultados de massa específica para purificação com água acidificada.

A viscosidade está correlacionada a somatória dos glicerídios não reagidos, servindo como um primeiro indicativo da pureza do biodiesel. Quanto menor o valor de viscosidade, menor a concentração de glicerídios não reagidos na amostra. Com base na Figura 5.24, pode-se afirmar que dentre as amostras purificadas com água acidificada, o biodiesel de soja foi aquele com menor concentração de glicerídios não reagidos.

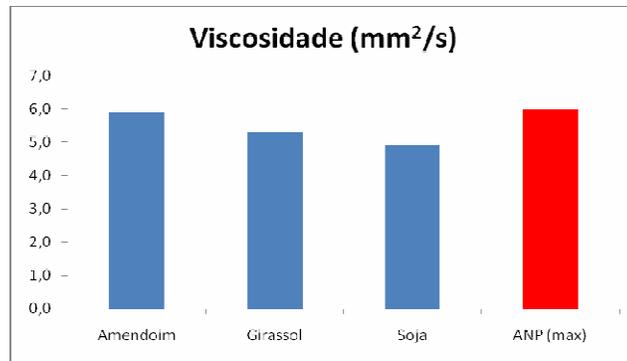


Figura 5.24 – Resultados de viscosidade para purificação com água acidificada.

O teor de cinzas foi detectado apenas no biodiesel de girassol, com valor de 0,02%, que é o máximo permitido pela ANP. O enxofre encontrado nas três amostras teve origem na matéria-prima, conforme mostrado na Figura 5.25. No biodiesel de amendoim purificado com água acidificada não foi detectada a presença de nenhum mineral. O sódio presente no biodiesel de girassol pode indicar traços de catalisador, uma vez que foi utilizado metilado de sódio nas reações de transesterificação enquanto a presença de cálcio pode ter tido origem na água de lavagem (Figura 5.26).

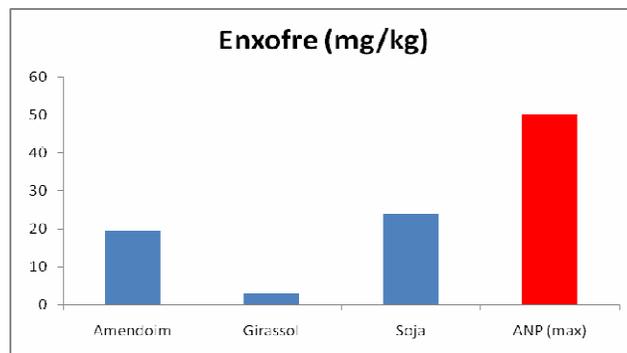


Figura 5.25 – Resultados de enxofre para purificação com água acidificada.

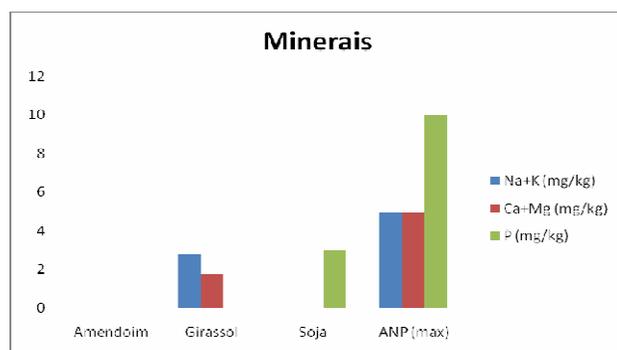


Figura 5.26 – Resultados de sódio+potássio, cálcio+magnésio, fósforo para purificação com água acidificada.

O índice de iodo é a medida da insaturação total da mistura de ácidos graxos. Seu valor deve ser sempre próximo ao valor de índice de iodo da matéria-prima original, ou seja, dos óleos vegetais. O limite da legislação europeia para este índice é de 120g/100g. Ramos *et al.* (2009) mencionam em seu trabalho que uma limitação no índice de iodo pode limitar a diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Eles consideram importante limitar apenas o teor de ácidos graxos insaturados, que quando são aquecidos resultam na polimerização de glicerídios, formando depósitos ou deteriorando o óleo lubrificante dos motores. Os resultados para as três matérias-primas estão apresentados na Figura 5.27.

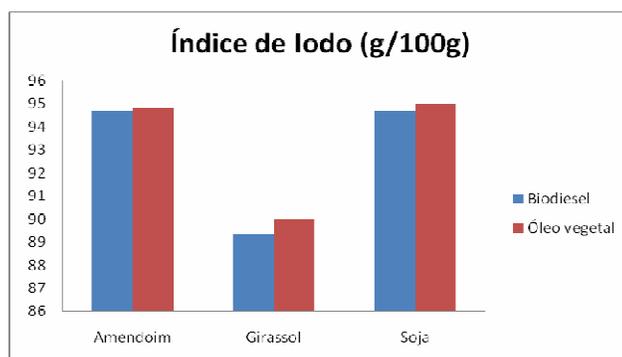


Figura 5.27 – Resultados de índice de iodo para purificação com água acidificada.

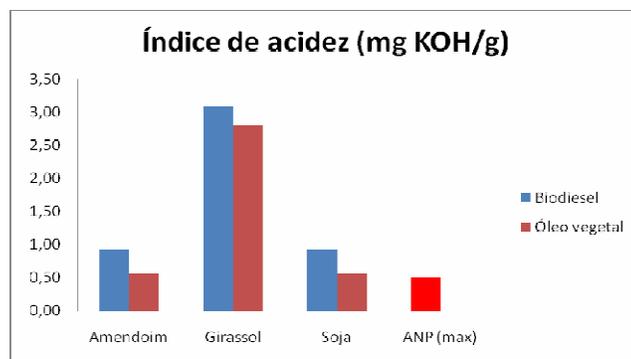


Figura 5.28 – Resultados de índice de acidez para purificação com água acidificada.

Os elevados índices de acidez observados para as três amostras (Figura 5.28) tem forte relação aos elevados teores de água (Figura 5.29) presentes nas amostras de biodiesel. A presença da água favorece reações de hidrólise dos ésteres em álcool e em ácidos, e com o tempo, ocorre a oxidação dos ésteres etílicos de ácidos graxos em ácidos graxos, aumentando assim o índice de acidez do biodiesel. Minimizar o teor de água no biodiesel e acondicioná-lo em recipientes bem fechados, ao abrigo da luz e sob temperaturas adequadas irão impedir este aumento de acidez, que pode prejudicar o uso do biodiesel como combustível.

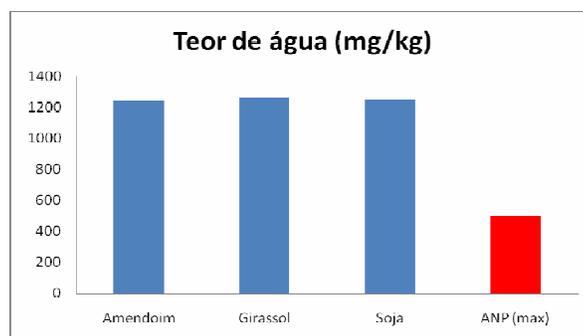


Figura 5.29 – Resultados de teor de água para purificação com água acidificada.

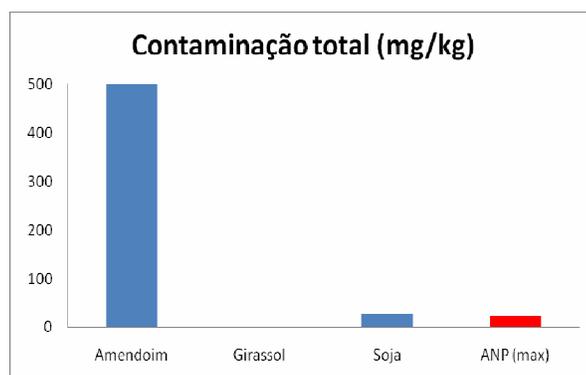


Figura 5.30 – Resultados de contaminação total para purificação com água acidificada.

A contaminação total (Figura 5.30) está relacionada a resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel, tais como ácidos graxos livres, glicerol livre, glicerol total, mono, di e triacilglicerídios. A somatória desses contaminantes no biodiesel de amendoim foi de 14,26%, enquanto no biodiesel de girassol foi de 6,64% e no de soja, 3,72%. Quanto ao resíduo de carbono (Figura 5.31) todas as amostras estão dentro dos limites previstos pela ANP.

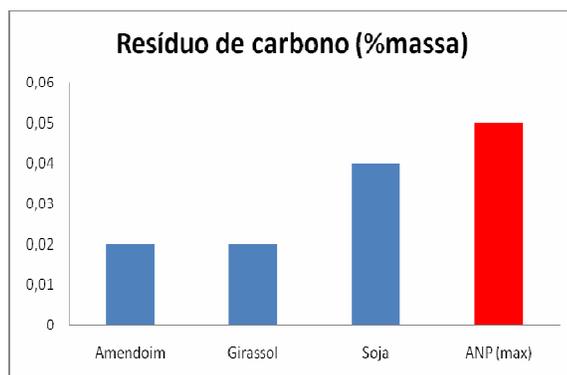


Figura 5.31 – Resultados de resíduo de carbono para purificação com água acidificada.

Combustíveis destilados tipicamente desenvolvem problemas operacionais como depósito de graxas e entupimento de filtros e de encanamentos dos motores durante a noite, quando a temperatura sofre um decréscimo. Nos estudos de Ramos *et al.* (2009) o biodiesel de amendoim foi o que apresentou um pior ponto de entupimento de filtro a frio, 17°C. O biodiesel de girassol alto oléico apresentou um valor de -6°C enquanto o de soja, -5°C. Como o biodiesel de amendoim possui uma concentração bem maior de ésteres de cadeia longa saturados, tais como ácidos behênico (C22:0; 3,7%) e lignocérico (C24:0), 2,2%), quando

comparado ao biodiesel de girassol e de soja, que não possuem quantidades significativas desses dois ácidos graxos, já era esperado esse alto valor de temperatura.

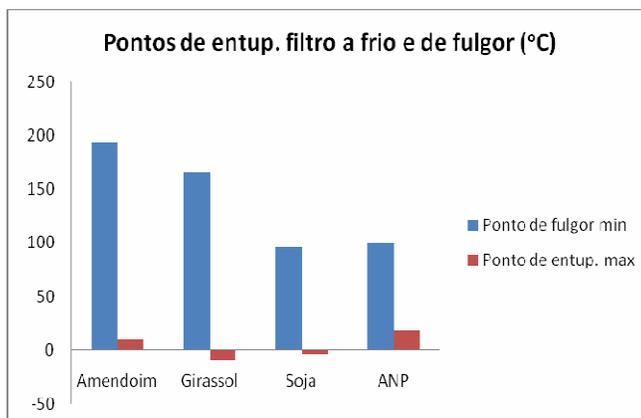


Figura 5.32 – Resultados dos pontos de fulgor mínimo e de entupimento de filtro a frio para purificação com água acidificada.

O ponto de fulgor (Figura 5.32) é sensível a presença de etanol nas amostras mas também tem relação com o tipo de ésteres etílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel. O etanol presente nas três amostras era aproximadamente o mesmo, logo a alteração no ponto de fulgor das amostras pode estar relacionado a composição molecular do biodiesel.

Os níveis de etanol estão adequados para as três amostras, de acordo com a legislação brasileira. O glicerol livre presente na amostra de biodiesel de soja indica que a separação das fases superior (biodiesel) e inferior (glicerol) não foi eficiente. O glicerol total tem relação com a presença de mono-, di- e tri-, indicando que a reação de transesterificação não foi completa e apresentando assim valores esperados (Figura 5.33).

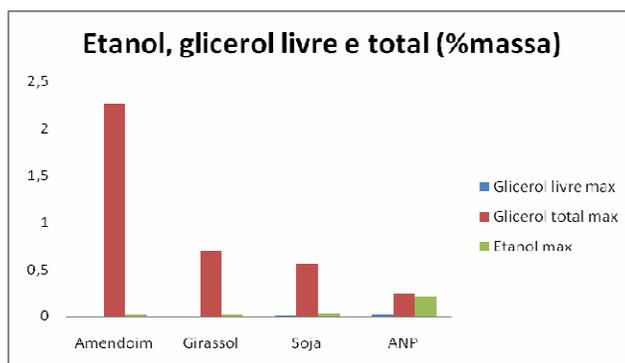


Figura 5.33 – Resultados de etanol, glicerol livre e total para purificação com água acidificada.

Os resultados apresentados na Figura 5.34 indicam que a reação de transesterificação não foi completa para nenhuma das amostras. O biodiesel de amendoim foi aquele produzido com menor quantidade de etanol, logo já era esperado que a concentração de mono, di e tri fosse maior do que para os demais. Aumentar a razão molar etanol:óleo e também o tempo de reação pode contribuir para minimizar as concentrações desses contaminantes no biodiesel, contribuindo para o aumento no teor de ésteres (Figura 5.35).

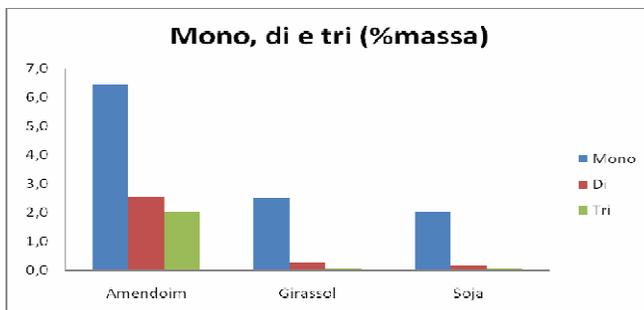


Figura 5.34 - Resultados de concentrações de mono, di e tri para purificação com água acidificada.

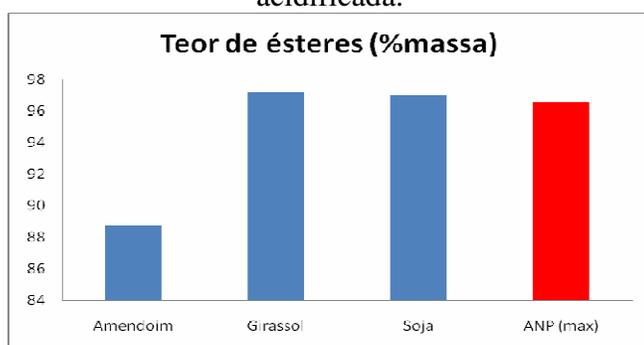


Figura 5.35 – Resultados de teor de ésteres para purificação com água acidificada.

Avaliando todos os resultados de qualidade apresentados para a purificação com água acidificada e levando em consideração as condições experimentais aqui utilizadas, pode-se eleger o óleo de girassol como a melhor opção de matéria-prima para a produção de biodiesel purificado com água acidificada. É importante ressaltar que a escolha de uma matéria-prima para biodiesel deverá levar em consideração também aspectos relacionados ao cultivo dos grãos, custo de produção, teor de óleo por hectare, adequação do cultivo na região onde deseje-se fabricar o biodiesel, entre outros aspectos importantes.

### 5.5.2 Purificação com sílica

Os valores de massa específica mostrados na Figura 5.36 são próximos aos valores obtidos para as amostras purificadas com água acidificada. Isso já era esperado pois a massa específica tem forte relação com composição em ácidos graxos da matéria-prima original, que são os óleos vegetais.

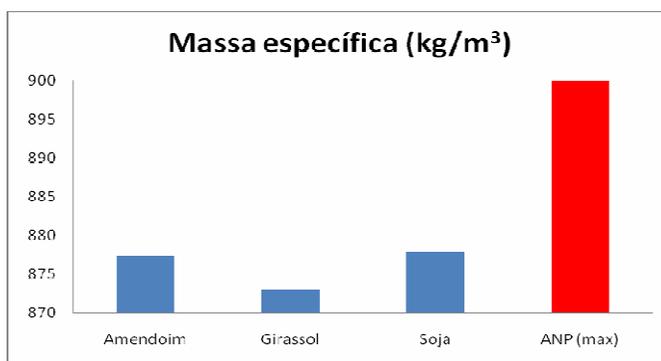


Figura 5.36 – Resultados de massa específica para purificação com sílica.

A viscosidade também é um indicativo da qualidade do biodiesel. Quanto menor for o seu valor, menos impurezas estarão presentes. Assim como aconteceu para a purificação com água acidificada, o biodiesel de soja foi aquele com menor valor de viscosidade, indicando uma menor concentração de glicerídios não reagidos (Figura 5.37).

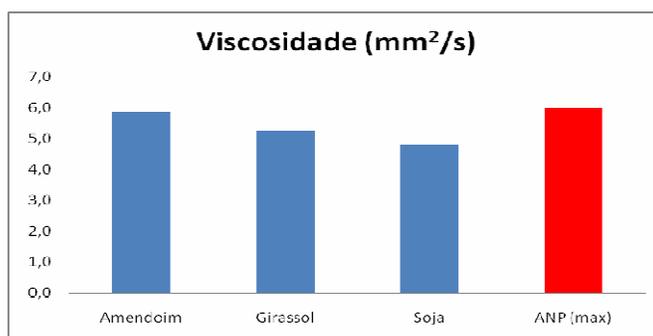


Figura 5.37 – Resultados de viscosidade para purificação com sílica.

Quanto ao teor de enxofre (Figura 5.38) foi observada uma mesma variação entre as concentrações: maior para biodiesel de soja, em seguida para amendoim e menor para biodiesel de girassol. Isso mostra a relação deste índice com a origem da matéria-prima.

O teor de cinzas foi detectado apenas no biodiesel de girassol, com valor de 0,01%, dentro dos limites da ANP. Para o biodiesel de amendoim e de soja purificados com sílica não

houve a detecção de nenhum mineral (Figura 5.39). Assim como na purificação com água acidificada, o biodiesel de girassol apresentou alta concentração de sódio, indicando a presença de resíduos de catalisador.

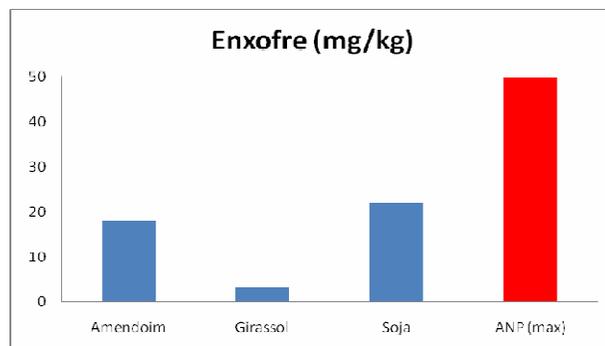


Figura 5.38 – Resultados de enxofre para purificação com sílica.

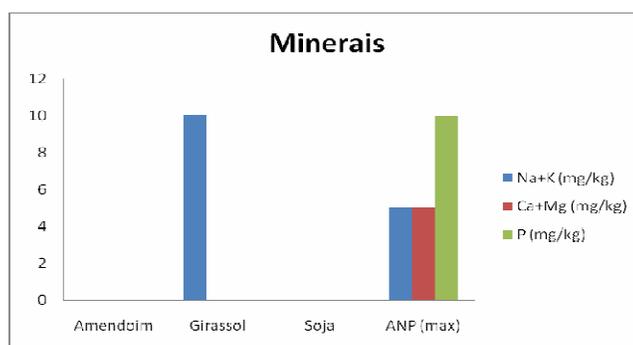


Figura 5.39 – Resultados de minerais para purificação com sílica.

O índice de iodo (Figura 5.40) tem relação com a composição em ácidos graxos do biodiesel. Altos valores de iodo indicam a presença de ácidos graxos insaturados e também indicam a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel. Neste gráfico foi comparado o biodiesel (azul) com o óleo vegetal (vermelho).

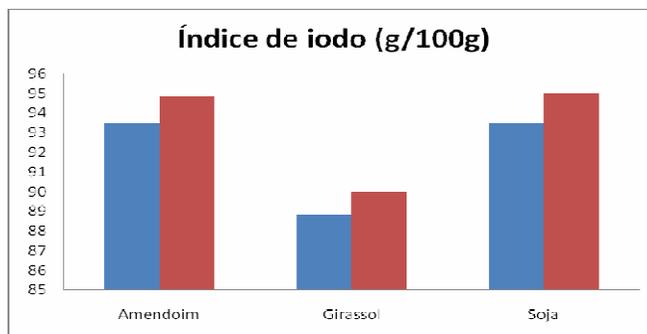


Figura 5.40 – Resultados de índice de iodo para purificação com sílica.

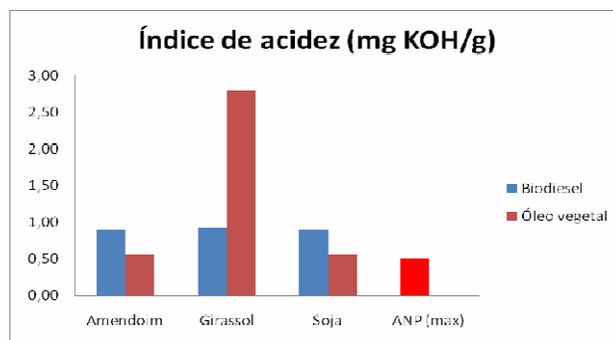


Figura 5.41 – Resultados de índice de acidez para purificação com sílica.

Todas as amostras purificadas com sílica apresentaram altos teores de água (Figura 5.42). Com a água presente nas amostras ocorreu reações de hidrólise, contribuindo para elevados índices de acidez no biodiesel (Figura 5.41).

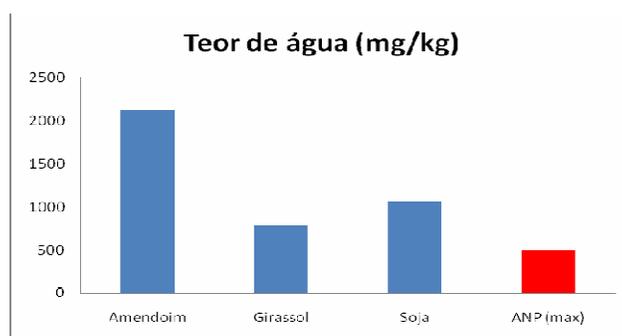


Figura 5.42 – Resultados de teor de água para purificação com sílica.

As análises de contaminação total (Figura 5.43) e do resíduo de carbono (Figura 5.44) estão relacionadas a presença de contaminantes no biodiesel. O biodiesel de amendoim purificado com sílica foi aquele que apresentou uma maior concentração de contaminantes (ácidos graxos livres e glicerídios não reagidos): 10,76%; e também os maiores valores de contaminação total e de resíduo de carbono.

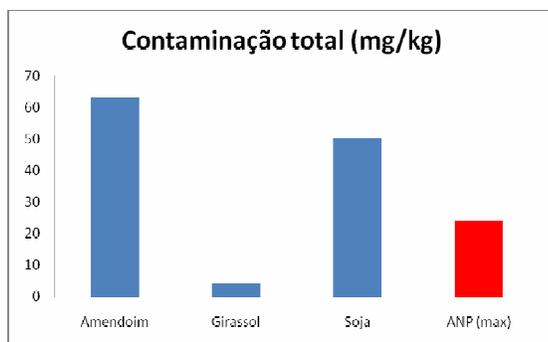


Figura 5.43 – Resultados de contaminação total para purificação com sílica.

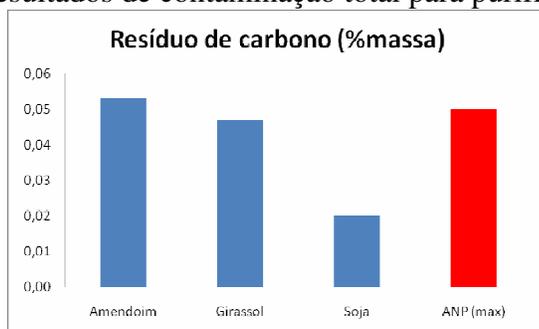


Figura 5.44 – Resultados de resíduo de carbono para purificação com sílica.

Embora o teor de etanol seja o mesmo para as 3 amostras, houve uma variação no ponto de fulgor mínimo (Figura 5.45). Isso pode ser explicado pela composição em ésteres das amostras, que interfere no ponto de fulgor individual de cada éster formado.

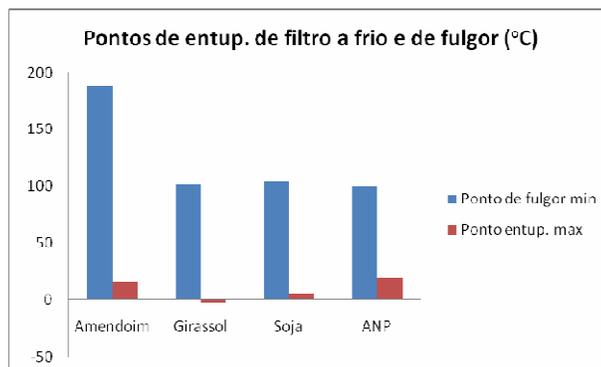


Figura 5.45 – Resultados de pontos de fulgor mínimo e de entupimento de filtro a frio para purificação com sílica.

A presença de insaturados na amostra de biodiesel contribui para a redução da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio.

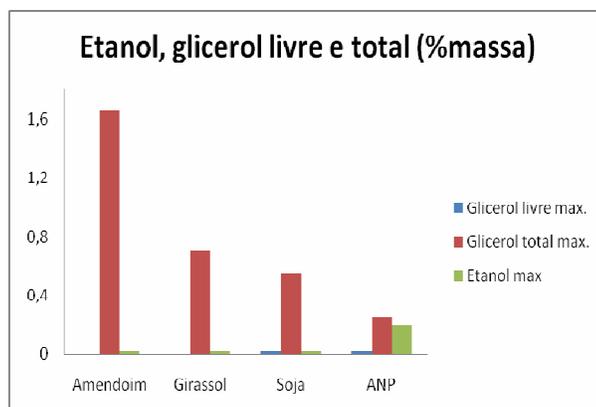


Figura 5.46 – Resultados de etanol, glicerol livre e total para purificação com sílica.

O glicerol livre indica que a separação das fases superior (biodiesel) e inferior (glicerol) não foi eficiente, para o biodiesel de soja. A alta concentração de glicerol total nas três amostras indica que a reação não foi completa, o que pode ser confirmado pelos altos níveis de mono, di e tri (Figura 5.47). Para o biodiesel de amendoim, a condição crítica empregada no reator, razão molar etanol:óleo de 3:1, contribuiu para que esta amostra apresentasse os níveis mais elevados de glicerídios não reagidos, e logo, o menor teor de éster dentre as matérias-primas utilizadas (Figura 5.48).

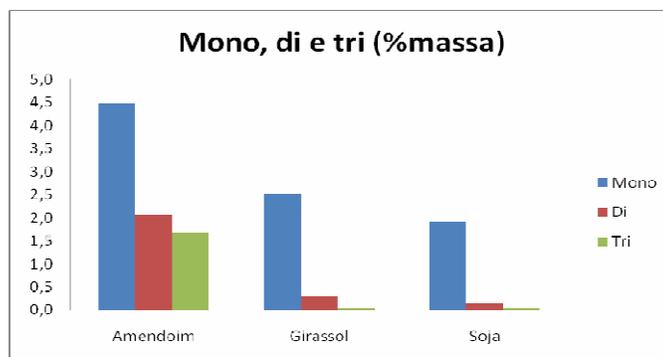


Figura 5.47 – Resultados de mono, di e tri para purificação com sílica.

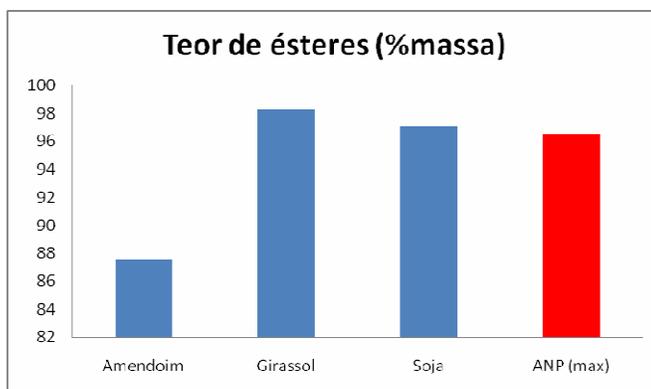


Figura 5.48 – Resultados de teor de ésteres para purificação com sílica.

Para a purificação com sílica, o óleo de girassol foi considerado a melhor opção, produzindo um biodiesel com o maior número de parâmetros dentro do previsto na legislação da ANP. Como já foi explicado para a purificação com água acidificada, não basta a matéria-prima produzir um combustível de qualidade, deve-se observar outros fatores, inclusive agrônômicos e econômicos, para comprovar a viabilidade da cultura na produção do biocombustível.

### 5.5.3 Destilação

As massas específicas (Figura 5.49) dos ésteres produzidos e destilados apresentaram valores próximos aos de suas matérias-primas de origem, como já havia sido identificado nas amostras purificadas com água acidificada e com sílica. Quanto à viscosidade (Figura 5.50), o mesmo padrão observado para a água acidificada foi aqui observado. Houve relação entre o tamanho da cadeia do éster e ao grau de saturação da matéria-prima. A soma dos glicerídios não reagidos foi de 3,56%, 0,82% e 0,34%, para as amostras destiladas de amendoim, girassol e soja. Como já foi explicado anteriormente, a presença dos glicerídios não reagidos afetam diretamente na viscosidade, o que pode ser visto na Figura 5.50.

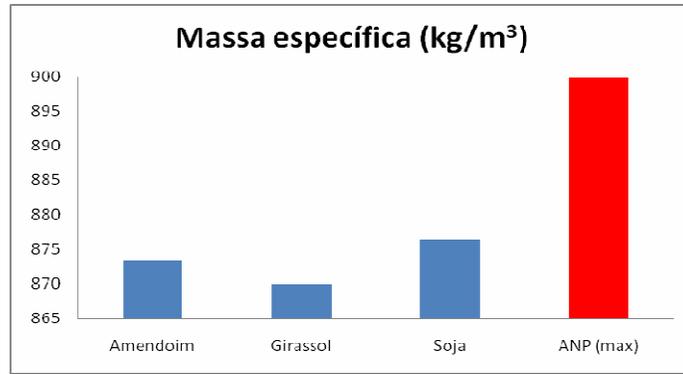


Figura 5.49 – Resultados de massa específica para biodiesel destilado.

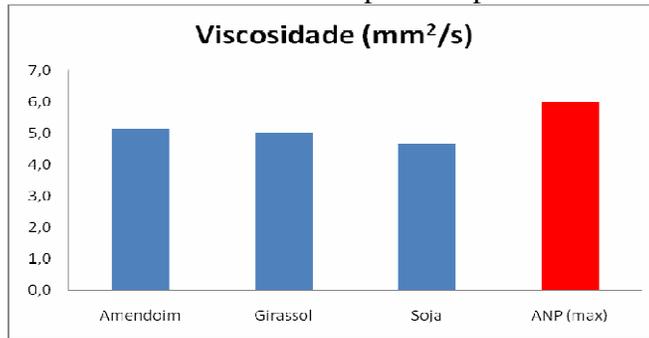


Figura 5.50 – Resultados de viscosidade para biodiesel destilado.

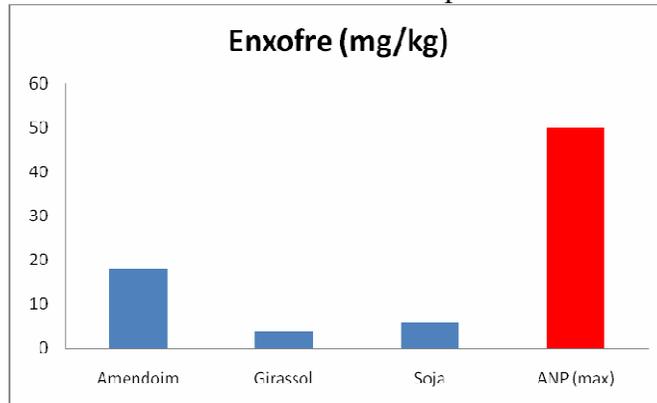


Figura 5.51 – Resultados de enxofre para biodiesel destilado.

O enxofre estava presente no biodiesel destilado das três matérias-primas, sendo que o menor valor foi para o biodiesel de girassol (Figura 5.51). Em relação aos demais métodos de purificação, houve uma grande redução no enxofre do biodiesel de soja destilado quando comparado aos demais métodos. O único mineral presente foi o sódio, nas amostras de biodiesel de girassol e de soja (Figura 5.52), indicando a presença de resíduos de catalisador.

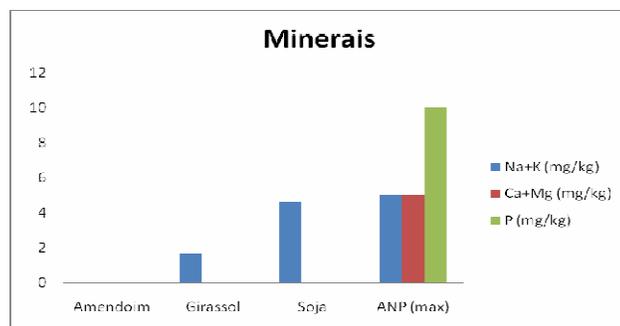


Figura 5.52 – Resultados de sódio+potássio, cálcio+magnésio e potássio para biodiesel destilado.

O índice de iodo (Figura 5.53) tem relação com a composição em ácidos graxos do biodiesel; os altos valores indicam a presença de ácidos graxos insaturados e também indicam a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel.

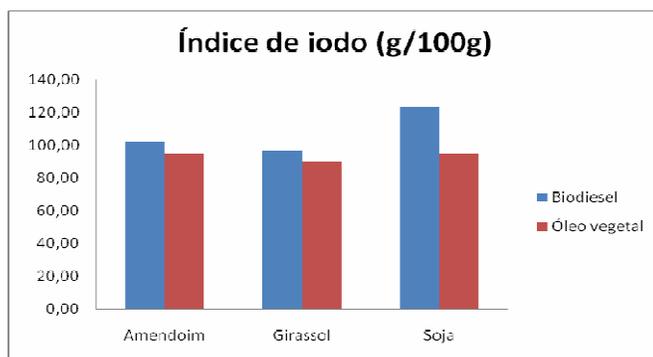


Figura 5.53 – Resultados de índice de iodo para biodiesel destilado.

O índice de acidez (Figura 5.54) tem relação ao teor de água. As amostras destiladas foram aquelas que apresentaram um menor teor de água (Figura 5.55), o que pode ser visualizado no índice de acidez.

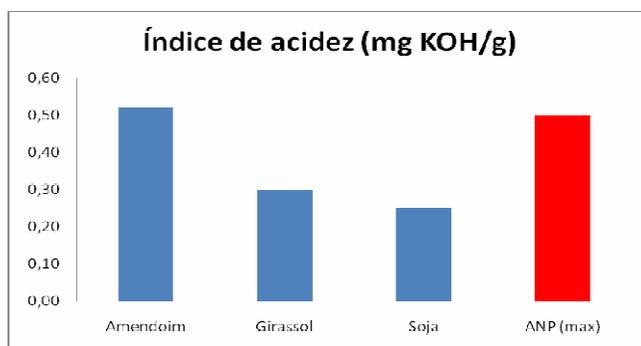


Figura 5.54 – Resultados de índice de acidez para biodiesel destilado.

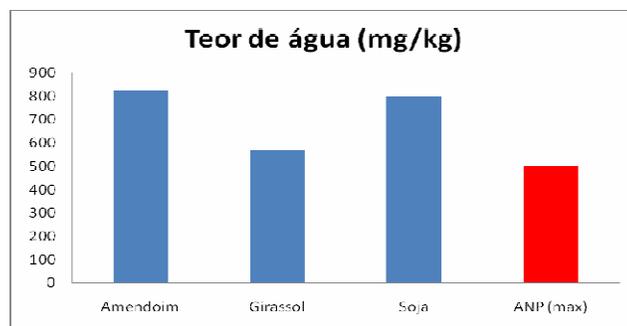


Figura 5.55 – Resultados de teor de água para biodiesel destilado.

As análises de contaminação total (Figura 5.56) e do resíduo de carbono (Figura 5.57) estão relacionadas a presença de contaminantes no biodiesel. O biodiesel de amendoim destilado apresentou uma concentração de contaminantes (ácidos graxos livres e glicéridos não reagidos) de 4,02%. Para o biodiesel de girassol, essa somatória foi de 0,96%. Para o biodiesel de soja, os contaminantes totalizaram 0,59%, logo a contaminação total para a soja deveria ser a menor. Isso não foi observado, e pode ser atribuído a algum erro durante a condução das análises, feitas por um laboratório de análises terceirizado.

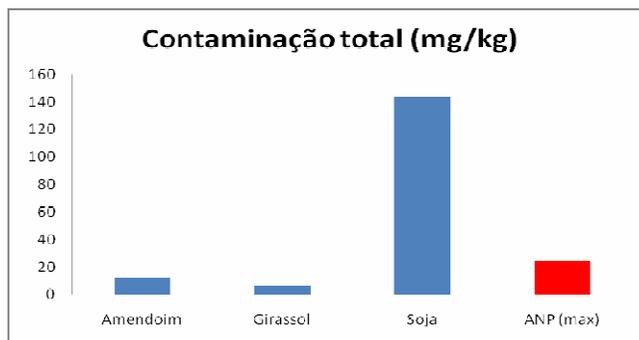


Figura 5.56 – Resultados de contaminação total para biodiesel destilado.

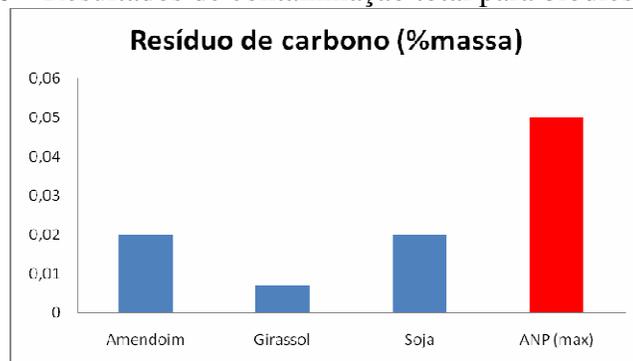


Figura 5.57 – Resultados de resíduo de carbono para biodiesel destilado.

O ponto de fulgor (Figura 5.58) apresenta redução significativa quando mínimas quantidades de álcool são adicionadas nas amostras mas também é afetado pelo tipo de ésteres etílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel. Os altos índices de iodo do biodiesel de girassol e de soja, indicando a presença de ácidos graxos insaturado, contribuíram para a redução do ponto de fulgor e redução no ponto de entupimento de filtro a frio.

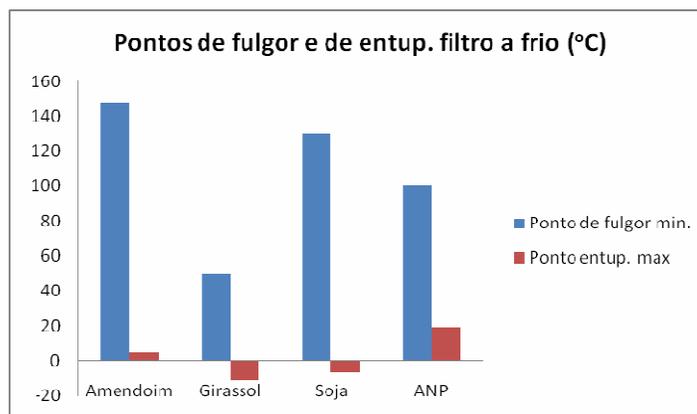


Figura 5.58 – Resultados de pontos de fulgor e de entupimento de filtro a frio.

O glicerol total (Figura 5.59) e a concentração de mono, di e tri (Figura 5.60) para o biodiesel de amendoim indica que a reação foi incompleta e que a razão molar etanol:óleo escolhida não foi adequada. Mesmo a destilação não foi capaz de remover os contaminantes, embora os níveis obtidos tenham sido bem menores do que para os outros métodos de purificação. Com a redução nos glicerídios não reagidos, houve um aumento no teor de ésteres (Figura 5.61).

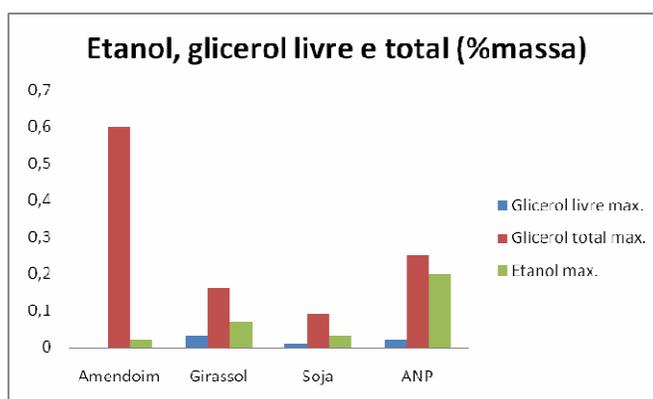


Figura 5.59 – Resultados de etanol, glicerol livre e total.

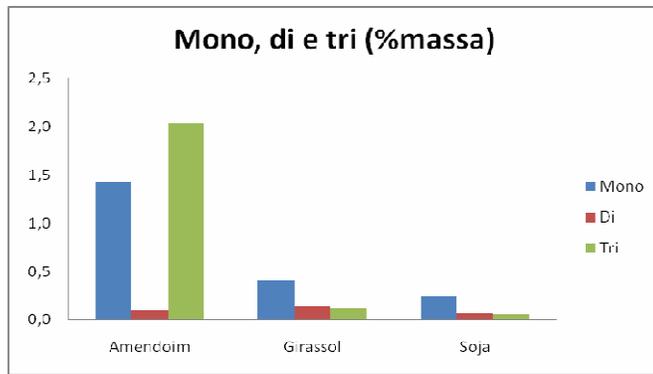


Figura 5.60 - Mono-, di-, tri- e teor de éster mínimo para biodiesel destilado.

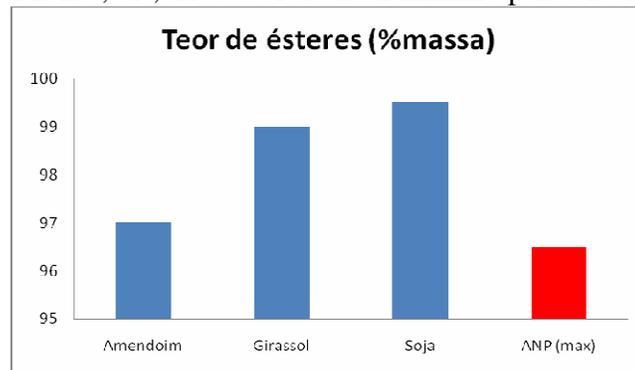


Figura 5.61 – Resultados de teor de ésteres para biodiesel destilado.

Para a técnica de purificação por destilação, todas as amostras apresentam um mesmo nível de impurezas e a maioria dos aspectos estão dentro da especificação da ANP.

## 5.6 COMPARAÇÃO ENTRE HPSEC E CG

Foi realizado um teste t para amostras dependentes para cada um dos compostos possíveis de identificação. A comparação foi feita considerando um intervalo de confiança de 95%, ou seja, valores de  $p$  menores que 0,05 indicam que os métodos são estatisticamente diferentes.

Os números das amostras contidos em todas as tabelas estão relacionados as amostras de biodiesel analisadas. Os números de 1 a 3 correspondem ao biodiesel de amendoim purificado com água acidificada, sílica e destilado, respectivamente. Os números de 4 a 6, são as amostras de girassol, purificadas com água acidificada, sílica e destilado, respectivamente. Os números restantes, correspondem as amostras de biodiesel de soja, purificados com água acidificada, sílica e destilado, respectivamente.

No Apêndice, Figuras 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8 e 8.9 estão apresentados todos os perfis cromatográficos em que se verifica a separação dos diferentes compostos analisados, tais como triacilglicerídios, diacilglicerídios, monoacilglicerídios, ésteres e ácidos graxos.

Na Tabela 5.50 estão os valores utilizados para quantificação dos ésteres.

Tabela 5.50 – Quantificação do ésteres.

<i>Amostras</i>	<i>HPSEC</i>	<i>CG</i>
1	86,90	88,70
2	87,50	89,30
3	98,20	96,70
4	97,10	97,20
5	98,00	98,30
6	99,50	99,30
7	97,30	97,00
8	97,80	97,10
9	99,70	99,50

A análise estatística mostrou um  $p = 0,7433$ , indicando que não há diferença estatística entre os métodos estudados, para a quantificação em ésteres.

Para a quantificação de triacilglicerídios, os valores utilizados estão na Tabela 5.51.

Tabela 5.51 – Quantificados dos triacilglicerídios.

<i>Amostras</i>	<i>HPSEC</i>	<i>CG</i>
1	2,20	2,04
2	1,36	1,66
3	1,50	2,04
4	n.d.	0,04
5	n.d.	0,04
6	0,02	0,12
7	n.d.	0,03
8	n.d.	0,02
9	0,06	0,03

n.d.: não detectado.

Da mesma forma, o HPSEC não diferiu da CG para quantificação de triacilglicerídios, com  $p = 0,6010$ .

A quantificação de diacilglicerídios, com os valores mostrados na Tabela 5.52, se mostrou estatisticamente igual, também para este composto, com  $p = 0,6845$ .

Tabela 5.52 – Quantificados dos diacilglicerídios.

<i>Amostras</i>	<i>HPSEC</i>	<i>CG</i>
1	2,97	2,55
2	2,64	2,06
3	0,21	0,10
4	0,39	0,27
5	0,30	0,30
6	0,02	0,14
7	0,40	0,17
8	0,20	0,16
9	0,09	0,07

Os valores mostrados na Tabela 5.53 são referentes aos monoacilglicerídios.

Tabela 5.53 – Quantificação dos monoacilglicerídios

<i>Amostras</i>	<i>HPSEC</i>	<i>CG</i>
1	7,99	6,46
2	6,65	4,49
3	0,09	1,42
4	2,56	2,53
5	1,70	2,52
6	0,43	0,40
7	2,25	2,03
8	1,94	1,92
9	n.d.	0,24

n.d.: não detectado.

O valor de  $p = 0,4071$  indica que o método HPSEC foi estatisticamente igual ao CG.

Dentre os resultados obtidos pode-se notar que a maior diferença entre os valores fornecidos pela técnica HPSEC e a CG foi para a análise dos monoacilglicerídios, chegando a 2,2% em um dos pontos avaliados. Como a massa molar do monoacilglicerídio é baixa, variando entre 352 e 356g/mol (ARZAMENDI *et al.*, 2006), e sua concentração no biodiesel também é baixa, se comparada com a concentração de ésteres, pode ter havido dificuldade na separação desse componente na coluna cromatográfica e na sua correta quantificação. O mesmo ocorreu com o glicerol, que possui massa molar de 92g/mol, e não foi quantificado pelo HPSEC, mesmo nas amostras em que ele estava presente, como na amostra de girassol destilado e nas de biodiesel de soja, conforme os resultados de quantificação apresentados na caracterização físico-química apresentada anteriormente.

A qualidade do biodiesel produzido é afetada pela presença de glicerol, álcoois, restos de catalisadores, ácidos graxos livres, triacilglicerídios, diacilglicerídios e monoacilglicerídios. Estes e outros tipos de contaminantes podem levar a sérios problemas operacionais. Assim, o controle de qualidade do biodiesel é condição fundamental para o sucesso de sua comercialização e aceitação no mercado. Os parâmetros mais importantes do biodiesel (ésteres, ácidos graxos, glicerol e seus derivados) são geralmente analisados por cromatografia gasosa

(CG), devido a sua alta precisão na quantificação de componentes menores. Entretanto, a técnica apresenta algumas falhas, como ajuste da linha de base, sobreposição de sinais e envelhecimento dos padrões e das amostras, que poderão afetar a precisão do método (MONTEIRO *et al.*, 2008).

A técnica de cromatografia de alta performance por exclusão de tamanho (HPSEC), embora bem menos utilizada na caracterização do biodiesel, apresenta vantagens operacionais, como menor tempo de análise e a não necessidade de derivatização da amostra. Além disso, a técnica pode ser aplicada ao biodiesel obtido de diversas matérias-primas e é mais apropriado do que a CG para a quantificação de misturas (MONTEIRO *et al.*, 2008).

## 5.7 ESTIMATIVA DE CUSTO

A análise econômica considerou as condições de prensagem referentes ao melhor rendimento em óleo para o amendoim e para o girassol. Para o biodiesel foi considerada as reações feitas no reator piloto.

### 5.7.1 Custo de produção de biodiesel a partir do amendoim

#### 5.7.1.1 Custo de obtenção do óleo de amendoim

O objetivo da primeira etapa será o de calcular o custo de obtenção do óleo a partir dos grãos comprados diretamente do mercado. Na Tabela 5.54, encontram-se os valores mensais do preço de mercado do amendoim em grão para o Estado de São Paulo.

Tabela 5.54 – Preço de mercado para a saca de amendoim

<i>Meses</i>	<i>Grãos R\$/sc 25kg)</i>
Setembro	17,41
Agosto	18,00
Julho	17,88
Junho	16,36
Mai	16,96
Abril	18,39
Março	19,69
Fevereiro	22,21
Janeiro	22,50
Dezembro	21,47
Novembro	24,55
Outubro	31,25
Média	20,56

Fonte: IEA (2009)

A partir dos resultados obtidos na prensagem, sendo que o melhor rendimento foi de 61,7% de óleo e considerando que o amendoim apresenta 39% de óleo, conforme as análises físico-química feitas para o grão, foi possível calcular o custo da matéria-prima para produção do óleo. Em um quilo de amendoim é possível obter 240,63 gramas de óleo, considerando o

rendimento da prensagem e o teor de óleo do grão. Pelo custo médio anual para grãos de amendoim apresentado na Tabela 5.54, que é de R\$0,82 por quilo, foi possível calcular o quanto será gasto de matéria-prima para se produzir 1 quilo de óleo. Este custo será de R\$3420,00 por tonelada de óleo.

Dentre os custos variáveis, calculou-se o custo de energia para operar a prensa, com base no consumo energético e no tempo de operação. O tempo de operação considerado foi de 0,20h. A prensa consumiu 0,8kWh, resultando em um custo de operação de R\$0,26 para extrair 1kg de óleo ou R\$260,00 por tonelada de óleo extraído. Para o aquecimento a gás, o tempo considerado foi de 0,33h, sendo consumidos 0,42kg de gás, resultando em um custo de aquecimento de R\$0,57 para cada quilo de óleo extraído (R\$570,00 por tonelada de óleo). O custo variável total para a prensagem do amendoim foi de R\$0,83 por quilo de óleo extraído (R\$830,00 por tonelada de óleo).

Para o cálculo dos custos fixos foram considerados:

a) Mão de Obra - 2 operários com salário de R\$ 800,00 reais mensais e encargos sociais de 80%;

b) Custo de capital – custo de aquisição da prensa de R\$ 15 mil, valor residual de 20% do valor inicial, vida útil de 10 anos e taxa mínima de atratividade de 12% ao ano.

A capacidade produtiva da prensa é de 175 toneladas anuais, portanto os seguintes valores são obtidos:

$$C_{maodeobra} = 2 * 1,8 * 800 * 12 = R\$35.000,00 / ano = R\$35.000,00 / 175ton / ano$$

$$C_{maodeobra} = R\$200,00 / ton$$

$$C_{capital} = R\$2480,00 / ano = R\$2480,00 / 175ton$$

$$C_{capital} = R\$14,17 / ton$$

Portanto o custo total da prensagem é igual a:

$$C_{\acute{o}leo\_prensado} = 3420,00 + 830,00 + 200,00 + 14,17$$

$$C_{\acute{o}leo\_prensado} = R\$4464,17 / ton$$

O custo de produção do óleo por prensagem é de R\$4,46/kg, sendo que o item de maior impacto no custo total é o custo da matéria-prima, cerca de 75%. Na Tabela 5.55 é possível verificar a influência de cada item no custo total.

Tabela 5.55 – Participação dos componentes no custo total de produção do óleo de amendoim por prensagem

<i>Item</i>	<i>% do custo total</i>
Matéria Prima	76,6%
Energia Prensagem	5,8%
Energia Aquecimento	12,8%
Mão-de-Obra	4,5%
Capital Investido	0,3%

Entretanto, pode-se escolher como opção a compra do óleo bruto diretamente no mercado. A Tabela 5.56 mostra os valores mensais do preço de mercado para o óleo de amendoim.

Tabela 5.56 - Preço de mercado do óleo bruto de amendoim

<i>Meses</i>	<i>Óleo bruto R\$/kg</i>
Setembro	2,31
Agosto	2,06
Julho	2,13
Junho	2,16
Maio	2,27
Abril	2,59
Março	2,6
Fevereiro	2,54
Janeiro	2,77
Dezembro	3,35
Novembro	3,51
Outubro	4,57
Média	2,74

Fonte: UFV (2009)

É possível observar que o preço de óleo bruto de amendoim praticado no mercado, considerando-se o valor médio anual, é cerca de 60% do valor do custo total obtido através da prensagem do amendoim. A redução neste custo pode ser alcançada pelo uso de variedades de amendoim com teor de óleo maior e com custo de produção mais baixo.

Outro custo considerável é o custo do aquecimento que representa 13% do custo total. Utilizar métodos alternativos disponíveis na propriedade agrícola ou na região de interesse, como a energia solar, poderia contribuir para a redução no custo da prensagem.

#### **5.7.1.2 Custo de produção do biodiesel bruto**

Calculado o valor do custo do óleo bruto de amendoim, a próxima etapa é o cálculo do custo de produção do biodiesel bruto. Para compor o custo de produção do biodiesel foram considerados o uso do óleo prensado e do óleo adquirido diretamente no mercado.

Com base nos resultados previamente mostrados da produção de biodiesel em reator piloto, é possível listar o consumo dos reagentes envolvidos no processo. Para se produzir 1 litro de biodiesel bruto foram consumidos 0,175kg de etanol e 0,030kg de metilato de sódio. O custo considerado para o etanol foi de R\$5,76 por quilo, do metilato de sódio R\$0,06 por quilo, totalizando um gasto com reagentes de R\$1,01. Somando-se o custo com o óleo, o total será de R\$5,47 para óleo prensado e de R\$3,75 para o óleo adquirido diretamente no mercado.

O custo de energia para operar o reator foi feito com base no consumo energético e no tempo de operação. O tempo de operação foi de 0,5h. O reator consumiu 0,40kWh, resultando em um custo de R\$0,20 para produzir 1 litro de biodiesel bruto. Para o aquecimento, foram consumidos 2kg de gás, resultando em um custo de aquecimento de R\$2,72 por litro de biodiesel. O custo variável total para a transesterificação do óleo de amendoim foi de R\$2,92/litro biodiesel.

Para o cálculo dos custos fixos foram considerados:

a) Mão de Obra - 1 operário com salário de R\$ 800,00 reais mensais e encargos sociais de 80%;

b) Custo de capital – custo de aquisição do reator de R\$23 mil, valor residual de 20% do valor inicial, vida útil de 10 anos e taxa mínima de atratividade de 12% ao ano.

A capacidade produtiva do reator é de 8323,8 litros anuais, portanto os seguintes valores são obtidos:

$$C_{maodeobra} = 1 * 1,8 * 800 * 12 = R\$17.280,00 / ano = R\$17.280,00 / 8323,8 \text{ litros} / ano$$

$$C_{maodeobra} = R\$2,08 / \text{litro}$$

$$C_{capital} = R\$3808,51 / ano = R\$3808,51 / 8323,8 \text{ litros}$$

$$C_{capital} = R\$0,46 / \text{litro}$$

No primeiro cenário, optou-se pelo uso do óleo obtido por prensagem. Portanto o custo total da produção de biodiesel bruto de amendoim foi de:

$$C_{biodiesel\_óleo\_prensado} = 1,01 + 4,46 + 2,92 + 2,08 + 0,46$$

$$C_{biodiesel\_óleo\_prensado} = R\$10,93 / \text{litro}$$

O item de maior impacto no custo total foi a matéria-prima, totalizando cerca de 40%. Na Tabela 5.57 estão resumidos os valores para a verificação da influência de cada item no custo total:

Tabela 5.57 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de amendoim.

<i>Item</i>	<i>% do custo total</i>
Reagentes	9,2
Matéria-Prima	40,8
Energia Reator	1,8
Energia Aquecimento	24,9
Mão-de-obra	19,1
Capital Investido	4,2

Considerando a compra do óleo bruto diretamente no mercado como opção de matéria-prima, a partir dos valores apresentados anteriormente na Tabela 5.56, e considerando o custo de mão-de-obra, o custo total de produção do biodiesel bruto foi de:

$$C_{biodiesel\_óleo\_comprado} = 1,01 + 2,74 + 2,92 + 2,08 + 0,46$$

$$C_{biodiesel\_óleo\_comprado} = R\$9,21/litro$$

A utilização do óleo adquirido no mercado irá reduzir o custo total de produção do biodiesel em 19%.

### 5.7.1.3 Custo de purificação

Para a purificação com água acidificada foram considerados os custos da água e a estimativa do custo de tratamento dos efluentes. Para tratar 1 litro de biodiesel bruto, foram gastos 7 litros de água e gerados 8,9 litros de resíduos. O custo para purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,20.

Já na purificação com sílica, o custo considerado foi somente o de aquisição da sílica. O custo para se purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,07.

Para a destilação foram considerados gastos com energia elétrica da manta de aquecimento (2kWh) e da bomba de vácuo (7,2kWh). O total gasto foi de R\$2,33 por litro de biodiesel bruto.

### 5.7.1.4 Custo final do biodiesel

Cada etapa de purificação apresentou um rendimento diferente, considerado na composição final dos custos. A purificação com água acidificada teve rendimento de 43,5%, enquanto a sílica 76,9% e a destilação, 84,6%.

O preço final para produção de biodiesel a partir do óleo bruto prensado:

$$CB_{H2O} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{pur\_H2O})}{0,435} = \frac{(10,93 + 0,20)}{0,435} = R\$25,59/litro$$

$$CB_{sílica} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{pur\_sílica})}{0,769} = \frac{(10,93 + 0,07)}{0,769} = R\$14,30/litro$$

$$CB_{destilado} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{destilado})}{0,846} = \frac{(10,93 + 2,33)}{0,846} = R\$15,67/litro$$

Para o óleo comprado, os custos serão R\$21,63/litro para purificação com água acidificada, R\$12,07/litro para sílica e R\$13,64/litro para destilado.

Nesta etapa da análise econômica pode-se notar o peso que o rendimento das purificações estudadas teve no custo final do biodiesel. Os baixos rendimentos observados, mesmo na destilação, onde era esperado um rendimento excelente, encareceu o produto final. Na purificação com água acidificada, o custo do biodiesel passou de R\$10,93 para R\$25,59, um aumento superior a 100%. Para a sílica, o aumento foi de 30,8% e na destilação, 43,4%. Nas condições aqui estudadas, pode-se dizer que nenhum dos métodos de purificação foi economicamente viável para o biodiesel de amendoim.

É importante notar que os custos aqui apresentados são para uma produção em pequena escala e que quando há um aumento na escala de produção, estes custos tendem a ser minimizados. Em uma indústria ou propriedade rural, o custo de aquisição de água será inferior ao aqui apresentado, pois geralmente estes estabelecimentos possuem um reservatório de água natural, e em algumas localidades a captação de água de mananciais ainda não está sendo cobrada. Optar pela instalação de uma unidade de tratamento de efluentes no local onde será instalada a unidade produtora de biodiesel também reduzirá o custo com a purificação de biodiesel por este método.

A outra técnica avaliada foi a purificação com a sílica. O uso deste agente purificador tem a grande vantagem de produzir menos resíduo que a purificação com água acidificada. Embora ainda seja uma técnica pouco empregada, mesmo a nível industrial, em termos de custo, a sílica foi considerada a melhor tecnologia para purificação do biodiesel. Estudar o reaproveitamento dos resíduos da purificação poderia contribuir para minimizar os custos de produção de biodiesel.

A purificação por destilação é muito utilizada a nível industrial, combinada com a purificação por água acidificada. Dentre as técnicas de purificação aqui avaliadas, a destilação foi a que apresentou um maior custo. Este alto custo foi de certa forma minimizado no custo final do biodiesel devido ao alto rendimento desta operação em relação às demais. O fato de a destilação ter sido feita em pequena escala afetou negativamente sua viabilidade econômica, com equipamentos que consomem muita energia elétrica, tais como a manta de aquecimento e a bomba de vácuo. Em escala industrial, possivelmente o custo da destilação por litro de produto final seria menor.

### 5.7.1.5 Custo total

Na Tabela 5.58 está um quadro resumo de todos os custos utilizados para compor o custo total de produção do biodiesel e na Tabela 5.59 está um comparativo dos custos entre os métodos de purificação aqui estudados e a origem do óleo utilizado para a produção do biodiesel.

Tabela 5.58 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de amendoim.

	<i>Tipo de custo</i>	<i>Valor</i>
<b>ÓLEO VEGETAL</b>	Mão de obra (R\$/ton)	200,00
	Custo de capital (R\$/ton)	14,17
	Prensagem (R\$/ton)	260,00
	Aquecimento (R\$/ton)	570,00
	Aquisição óleo (1000R\$/ton)	2,74
	Aquisição grãos (1000R\$/ton)	3,42
<b>BIODIESEL</b>	Reagentes biodiesel (R\$/litro)	1,01
	Óleo para biodiesel (R\$/litro)	4,46
	Reator (R\$/litro)	2,92
	Custo de capital (R\$/litro)	0,46
	Mão-de-obra (R\$/litro)	2,08
	Purificação água acidificada (R\$/litro)	0,20
	Purificação sílica (R\$/litro)	0,07
	Purificação destilação (R\$/litro)	2,33

Tabela 5.59 – Comparação dos custos de produção do biodiesel de amendoim.

	Água acidificada	Sílica	Destilado
Óleo prensado (R\$/litro)	25,59	14,30	15,67
Óleo comprado (R\$/litro)	21,63	12,07	13,64

A escolha por produzir um biodiesel a partir de óleo prensado ou adquirido no mercado deverá considerar outros aspectos além do custo, pois há outros fatores envolvidos e que não estão aqui contabilizados.

A aquisição de uma prensa, no caso de uma comunidade agrícola, irá trazer vantagens aos produtores, que poderão utilizá-la em conjunto para produção de outros tipos de óleos, alguns com alto valor de mercado, como o óleo de abacate, café, entre outros. A diversificação da produção também poderá ser feita pela incorporação da torta produzida na prensagem como ração animal e adubo, ambos utilizáveis na própria comunidade ou até mesmo comercializando este coproduto. O cultivo do amendoim contribui para renovação do solo, podendo ser cultivado em esquema de consórcio com outras culturas ou na entressafra.

Já a compra do óleo poderá ser inviabilizada no caso da unidade produtora de biodiesel estar longe do fornecedor, podendo assim encarecer o material, devido ao alto custo do frete ou até impossibilitando a compra, por falta do produto na região de interesse. A falta da principal matéria-prima para a fabricação do biodiesel, que são os óleos vegetais, torna a unidade produtora ociosa e com isso pode ocorrer a quebra da produção, trazendo grandes prejuízos ao produtor.

## 5.7.2 Custo de produção de biodiesel a partir do girassol

### 5.7.2.1 Custo de obtenção do óleo de girassol

Da mesma forma como foi feito para o amendoim, a primeira etapa levou em consideração o custo de aquisição dos grãos de girassol no mercado (Tabela 5.60).

Tabela 5.60 – Preço de mercado para a saca de girassol

<i>Meses</i>	<i>Grãos R\$/sc 25kg)</i>
Setembro	10,00
Agosto	11,25
Julho	17,00
Junho	12,00
Março	17,50
Fevereiro	17,75
Dezembro	17,00
Novembro	16,50
Média	14,88

Fonte: UFV (2009)

Com base nos resultados obtidos da prensagem, o melhor rendimento em óleo bruto de girassol foi de 68,4%. Pela análise físico-química o grão de girassol possui 47% de óleo em sua composição. Logo, para cada quilo de girassol tem-se 321,50 gramas de óleo, considerando no cálculo o rendimento apresentado pela prensagem e o teor de óleo do grão. Pelo custo médio anual para grãos de girassol apresentado na Tabela 5.60 calculou-se o quanto será gasto de matéria-prima para se produzir 1 quilo de óleo. Este custo será de R\$1850,00 por tonelada de óleo.

Para os custos variáveis envolvidos na prensagem do girassol foi considerado apenas o consumo energético da prensa, uma vez que a melhor condição de prensagem do girassol não exigiu o aquecimento dos grãos. Para o tempo de prensagem de 0,20h e consumo de 0,8kWh, o custo para se extrair 1 quilo de óleo de girassol foi de R\$0,26.

Os seguintes custos fixos foram considerados: custo de mão-de-obra e custo de capital. Da mesma forma como foi feito para a operação da prensa durante o processamento do

amendoim, considerou-se 2 operários com salário de R\$ 800,00 reais mensais cada e encargos sociais de 80%. O custo de mão-de-obra foi de R\$200,00/ton. O custo de capital considerou a mesma prensa, com custo de aquisição de R\$ 15 mil, valor residual de 20% do valor inicial, vida útil de 10 anos e taxa mínima de atratividade de 12% ao ano. A capacidade produtiva considerada para a prensa foi de 175 toneladas anuais. O custo de capital calculado foi de R\$14,17.

Portanto o custo total da prensagem foi igual a:

$$C_{\text{óleo\_prensado}} = 1850,00 + 260,00 + 200,00 + 14,17$$

$$C_{\text{óleo\_prensado}} = R\$2324,17 / ton$$

O custo de produção do óleo por prensagem é de R\$2,32/kg. O item que mais impactou o custo total foi o custo da matéria-prima, cerca de 80%. Na Tabela 5.61 é possível verificar a influência de cada item no custo total:

Tabela 5.61 – Participação dos componentes no custo total de produção do óleo de girassol por prensagem

<i>Item</i>	<i>% do custo total</i>
Matéria Prima	79,6
Energia Prensagem	11,2
Mão-de-Obra	8,6
Capital Investido	0,6

Como opção, pode-se adquirir o óleo de girassol diretamente no mercado, com os seguintes custos mostrados na Tabela 5.62.

Tabela 5.62 - Preço de mercado do óleo bruto de girassol.

<i>Meses</i>	<i>Óleo bruto R\$/kg</i>
Setembro	1,93
Agosto	1,91
Julho	2,02
Junho	2,10
Maiο	2,22
Abril	2,05
Março	2,04
Fevereiro	2,10
Dezembro	1,92
Novembro	2,11
Outubro	2,40
Média	2,07

Fonte: UFV (2009)

O preço de óleo bruto de girassol praticado no mercado é cerca de 10% menor do que para o óleo prensado.

#### **5.7.2.2 Custo de produção do biodiesel bruto**

Nesta etapa foi calculado o cálculo do custo de produção do biodiesel bruto. Da mesma forma como foi feito para o amendoim, o estudo considerou o uso do óleo prensado e do adquirido no mercado.

A quantificação dos reagentes de transesterificação considerou os resultados apresentados no item de “produção de biodiesel de girassol em reator piloto”. O melhor rendimento em biodiesel bruto consumiu, para produção de 1 litro de biodiesel, 0,194kg de etanol e 0,032kg de metilato de sódio. O custo considerado para o etanol foi de R\$5,76 por quilo, do metilato de sódio R\$0,06 por quilo, totalizando um gasto com reagentes de R\$1,12.

O custo de energia para operar o reator foi feito com base no consumo energético e no tempo de operação. O tempo de operação foi de 0,5h e o consumo, 0,40kWh, resultando em um custo de R\$0,20 para produzir 1 litro de biodiesel bruto. Para o aquecimento, foram consumidos 2kg de gás, resultando em um custo de aquecimento de R\$2,72 por litro de

biodiesel. O custo variável total para a transesterificação do óleo de girassol foi de R\$2,92/litro biodiesel.

A capacidade produtiva do reator é de 8323,8 litros anuais, valor utilizado para a composição dos custos fixos. Para o cálculo dos custos fixos foram considerados também a mão-de-obra de um operário, com salário de R\$ 800,00 reais mensais e encargos sociais de 80%, totalizando um custo de R\$2,08 por litro de biodiesel produzido. Outro custo fixo considerado foi o custo de capital, que engloba o custo de aquisição do reator de R\$23 mil, valor residual de 20% do valor inicial, vida útil de 10 anos e taxa mínima de atratividade de 12% ao ano, totalizando R\$0,46 por litro.

No primeiro cenário, optou-se pelo uso do óleo obtido por prensagem, onde teve-se o seguinte custo de produção de biodiesel bruto:

$$C_{biodiesel\_óleo\_prensado} = 1,12 + 2,32 + 2,92 + 2,08 + 0,46$$

$$C_{biodiesel\_óleo\_prensado} = R\$8,90/litro$$

Diferentemente do que aconteceu na produção de biodiesel de amendoim, o item de maior impacto no custo total da produção de biodiesel de girassol foi a energia de aquecimento do reator, totalizando cerca de 30%. A matéria-prima foi o segundo item de maior impacto no custo final. Na Tabela 5.63 estão resumidos todos os valores que compuseram o custo total de produção de biodiesel bruto de girassol.

Tabela 5.63 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de girassol.

<i>Item</i>	<i>% do custo total</i>
Reagentes	12,6
Matéria-Prima	26,1
Energia Reator	2,3
Energia Aquecimento	30,5
Mão-de-obra	23,3
Capital Investido	5,2

Considerando a compra do óleo bruto diretamente no mercado como opção de matéria-prima, a partir dos valores apresentados anteriormente na Tabela 5.62, e considerando o custo de mão-de-obra, o custo total de produção do biodiesel bruto foi de:

$$C_{biodiesel\_óleo\_comprado} = 1,12 + 2,07 + 2,92 + 2,08 + 0,46$$

$$C_{biodiesel\_óleo\_comprado} = R\$8,65/litro$$

A utilização do óleo adquirido no mercado irá reduzir o custo total de produção do biodiesel em 2,5%.

### 5.7.2.3 Custo de purificação

Para a purificação com água acidificada foram considerados os custos da água e a estimativa do custo de tratamento dos efluentes. Para tratar 1 litro de biodiesel bruto, foram gastos 3 litros de água e gerados 3,1 litros de resíduos. O custo para purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,06.

Já na purificação com sílica, o custo considerado foi somente o de aquisição da sílica. O custo para se purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,07.

Para a destilação foram considerados gastos com energia elétrica da manta de aquecimento (2kWh) e da bomba de vácuo (7,2kWh). O total gasto foi de R\$2,31 por litro de biodiesel bruto.

### 5.7.2.4 Custo final do biodiesel

Cada etapa de purificação apresentou um rendimento diferente, considerado na composição final dos custos. Considerando os rendimentos de cada etapa de purificação obteve-se o custo final da produção de biodiesel em pequena escala. Para o girassol os rendimentos foram maiores do que para o amendoim, sendo de 84,2% para lavagem com água acidificada, 84,6% para sílica e 92,3% para o destilado. O preço final para produção de biodiesel a partir do óleo bruto prensado:

$$CB_{H2O} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{pur\_H2O})}{0,842} = \frac{(8,90 + 0,06)}{0,842} = R\$10,64/litro$$

$$CB_{sílica} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{pur\_sílica})}{0,846} = \frac{(8,90 + 0,07)}{0,846} = R\$10,60 / litro$$

$$CB_{destilado} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_prensado} + C_{destilado})}{0,923} = \frac{(8,90 + 2,31)}{0,923} = R\$12,15 / litro$$

Para o óleo comprado, os custos serão R\$10,34/litro para purificação com água acidificada, R\$10,31/litro para sílica e R\$11,87/litro para destilado.

O biodiesel bruto de girassol estava com uma qualidade melhor do que o biodiesel de amendoim, dessa forma o impacto observado do custo de purificação no custo final do biodiesel não foi tão alto, como ocorreu no amendoim. Na purificação com água acidificada e sílica, o aumento no custo do biodiesel foi a 20%, enquanto na destilação, este aumento foi de 36,5%. Embora os rendimentos de purificação tenham sido maiores do que os observados para o amendoim nota-se que ainda estão muito baixos, prejudicando muito o custo de produção.

Mesmo sendo os custos aqui apresentados para uma produção em pequena escala, há a necessidade de melhorar os métodos de purificação, permitindo tornar a produção de biodiesel de girassol viável economicamente.

Os custos de produção poderão ser reduzidos com o uso da água de reservatórios de água natural localizados na propriedade agrícola ou próximo a indústria e através da instalação de uma unidade de tratamento de efluentes no local onde será instalada a unidade produtora de biodiesel. Para a purificação com a sílica, que não gera efluentes líquidos, o estudo do reaproveitamento dos resíduos da purificação poderia contribuir para minimizar os custos de produção de biodiesel. A técnica de destilação foi a que apresentou um maior custo e o maior rendimento. Uma melhora no sistema utilizado poderia viabilizar a técnica para ser utilizada na purificação do biodiesel. Em escala industrial, possivelmente o custo da destilação por litro de produto final seria menor.

#### 5.7.2.5 Custo total

Na Tabela 5.64 está um quadro resumo de todos os custos utilizados para compor o custo total de produção do biodiesel e na Tabela 5.65 está um comparativo dos custos entre os métodos de purificação aqui estudados e a origem do óleo utilizado para a produção do biodiesel.

Tabela 5.64 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de girassol.

	<i>Tipo de custo</i>	<i>Valor</i>
<b>ÓLEO VEGETAL</b>	Mão de obra (R\$/ton)	200,00
	Custo de capital (R\$/ton)	14,17
	Prensagem (R\$/ton)	260,00
	Aquisição óleo (1000R\$/ton)	2,07
	Aquisição grãos (1000R\$/ton)	1,85
<b>BIODIESEL</b>	Reagentes biodiesel (R\$/litro)	1,12
	Óleo para biodiesel (R\$/litro)	2,32
	Reator (R\$/litro)	2,92
	Custo de capital (R\$/litro)	0,46
	Mão-de-obra (R\$/litro)	2,08
	Purificação água acidificada (R\$/litro)	0,06
	Purificação sílica (R\$/litro)	0,07
	Purificação destilação (R\$/litro)	2,31

Tabela 5.65 – Comparação dos custos de produção do biodiesel de girassol.

	Água acidificada	Sílica	Destilado
Óleo prensado (R\$/litro)	10,64	10,60	12,15
Óleo comprado (R\$/litro)	10,34	10,31	11,87

A diferença aqui observada entre se produzir biodiesel a partir do óleo prensado ou adquirido no mercado é bem pequena, diferente do que foi observado para o amendoim. Mas da mesma forma, a escolha por produzir um biodiesel a partir de óleo prensado ou adquirido no mercado deverá considerar outros aspectos além do custo, pois há outros fatores envolvidos e que não estão aqui contabilizados.

A aquisição da prensa apresenta vantagens, principalmente se for um sistema de cooperativas, permitindo a diversificação da produção, incluindo a produção de óleo nobres, como abacate, café entre outros, aumento a renda dos produtores, sem deixar o equipamento

ocioso ou totalmente vinculado a produção de biodiesel. A torta produzida na prensagem é um coproduto, com aplicações diversas, podendo até conseguir um valor de mercado. O girassol é uma planta que vem sendo muito empregada para renovar os solos agrícolas, pode ser cultivada em sistema de consórcio, rotação de culturas e na produção de mel.

Caso a planta produtora de biodiesel esteja longe de mercado fornecedor de óleo de girassol, a opção de produção e prensagem torna-se a mais adequada. Custos envolvidos com frete e o risco de parar a produção por falta de matéria-prima pode inviabilizar a compra do óleo.

### 5.7.3 Custo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado

#### 5.7.3.1 Custo de obtenção do óleo de soja

Na Tabela 5.66 está o custo mensal do óleo de soja.

Tabela 5.66 – Preço de mercado do óleo de soja

<i>Meses</i>	<i>Óleo refinado R\$/kg</i>
Setembro	1,81
Agosto	1,82
Julho	1,86
Junho	2,01
Maiο	1,95
Abril	1,94
Março	1,83
Fevereiro	1,87
Janeiro	1,91
Dezembro	1,93
Novembro	2,02
Outubro	2,13
Média	1,92

Fonte: ABIOVE (2009)

#### 5.7.3.2 Custo de produção do biodiesel bruto

Com base nos resultados previamente mostrados da produção de biodiesel em reator piloto, é possível listar o consumo dos reagentes envolvidos no processo. Para se produzir 1 litro de biodiesel bruto foram consumidos 0,267kg de etanol, 0,044kg de metilato de sódio e 0,989kg de óleo de soja refinado. O custo considerado para o etanol foi de R\$5,76 por quilo, do metilato de sódio R\$0,06 por quilo, totalizando um gasto com reagentes de R\$1,55. Somando-se o custo com o óleo, o total será de R\$3,71.

O custo de energia para operar o reator foi feito com base no consumo energético e no tempo de operação. O tempo de operação foi de 0,5h. O reator consumiu 0,40kWh, resultando em um custo de R\$0,20 para produzir 1 litro de biodiesel bruto. Para o aquecimento, foram

consumidos 2kg de gás, resultando em um custo de aquecimento de R\$2,72 por litro de biodiesel. O custo variável total para a transesterificação do óleo de soja foi de R\$2,92/litro biodiesel.

Para o cálculo dos custos fixos foram considerados:

a) Mão de Obra - 1 operário com salário de R\$ 800,00 reais mensais e encargos sociais de 80%;

b) Custo de capital – custo de aquisição do reator de R\$23 mil, valor residual de 20% do valor inicial, vida útil de 10 anos e taxa mínima de atratividade de 12% ao ano.

A capacidade produtiva do reator é de 8323,8 litros anuais, portanto os seguintes valores são obtidos:

$$C_{maodeobra} = 1 * 1,8 * 800 * 12 = R\$17.280,00 / ano = R\$17.280,00 / 8323,8 \text{ litros} / ano$$

$$C_{maodeobra} = R\$2,08 / litro$$

$$C_{capital} = R\$3808,51 / ano = R\$3808,51 / 8323,8 \text{ litros}$$

$$C_{capital} = R\$0,46 / litro$$

Portanto o custo total da produção de biodiesel bruto de soja foi de:

$$C_{biodiesel} = 1,55 + 2,16 + 2,92 + 2,08 + 0,46$$

$$C_{biodiesel} = R\$9,17 / litro$$

O item de maior impacto no custo total foi o custo com aquecimento do reator, totalizando cerca de 30%. Na Tabela 5.69 estão resumidos os valores para a verificação da influência de cada item no custo total:

Tabela 5.67 – Participação dos componentes no custo total de produção do biodiesel de soja.

<i>Item</i>	<i>% do custo total</i>
Reagentes	16,9
Matéria-Prima	23,6
Energia Reator	2,2
Energia Aquecimento	29,7
Mão-de-obra	22,6
Capital Investido	5,0

### 5.7.3.3 Custo de purificação

Para a purificação com água acidificada foram considerados os custos da água e a estimativa do custo de tratamento dos efluentes. Para tratar 1 litro de biodiesel bruto, foram gastos 2 litros de água foram usados na lavagem, resultando em 2,2 litros de efluentes. O custo para purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,04.

Já na purificação com sílica, o custo considerado foi somente o de aquisição da sílica. O custo para se purificar 1 litro de biodiesel bruto foi de R\$0,07.

Para a destilação foram considerados gastos com energia elétrica da manta de aquecimento (2kWh) e da bomba de vácuo (7,2kWh). O total gasto foi de R\$2,31 por litro de biodiesel bruto.

### 5.7.3.4 Custo final do biodiesel

Cada etapa de purificação apresentou um rendimento diferente, considerado na composição final dos custos. Para a soja, os seguintes rendimentos de purificação foram obtidos: 95,4% para lavagem com água acidificada, 86,2% para sílica e 92,3% para o destilado.

O preço final para produção de biodiesel a partir do óleo de soja:

$$CB_{H2O} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_refinado} + C_{pur\_H2O})}{0,954} = \frac{(9,17 + 0,04)}{0,954} = R\$9,65 / litro$$

$$CB_{sílica} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_refinado} + C_{pur\_sílica})}{0,862} = \frac{(9,17 + 0,07)}{0,862} = R\$10,72 / litro$$

$$CB_{destilado} = \frac{(C_{biodiesel\_óleo\_refinado} + C_{destilado})}{0,923} = \frac{(9,17 + 2,31)}{0,923} = R\$12,44/litro$$

O aumento observado no custo quando utilizou-se a água acidificada foi de 5%. Na purificação com sílica, o aumento foi de 17% e na destilação, 36%. Os rendimentos das etapas de purificação foram maiores do que aqueles mostrados para a purificação do biodiesel de amendoim e de girassol, no entanto ainda estão muito baixo, contribuindo para o encarecimento do processo.

Como já foi dito anteriormente, os custos aqui apresentados são para uma produção em pequena escala e que quando há um aumento na escala de produção, estes custos tendem a ser minimizados. A aplicação do sistema de purificação com água acidificada em uma indústria ou propriedade rural, terá seu custo minimizado pois há a possibilidade de se adquirir a água de reservatórios de água natural, e em algumas localidades a captação de água de mananciais ainda não está sendo cobrada. Optar pela instalação de uma unidade de tratamento de efluentes no local onde será instalada a unidade produtora de biodiesel também reduzirá o custo com a purificação de biodiesel por este método.

A purificação com sílica, com os devidos ajustes operacionais, é uma técnica viável, com a grande vantagem de não gerar efluentes. A destilação apresenta um alto gasto energético, mas com equipamentos corretamente dimensionados, também poderá se tornar uma técnica economicamente viável para a purificação do biodiesel.

#### **5.7.3.5 Custo total**

Na Tabela 5.68 está um quadro resumo de todos os custos utilizados para compor o custo total de produção do biodiesel e na Tabela 5.69 está um comparativo dos custos entre os métodos de purificação aqui estudados.

Tabela 5.68 – Custos envolvidos na produção do biodiesel de soja.

	<i>Tipo de custo</i>	<i>Valor</i>
<b>ÓLEO</b>	Mão de obra (R\$/ton)	200,00
	Custo de capital (R\$/ton)	14,17
	Aquisição óleo (1000R\$/ton)	1,92
	Reagentes biodiesel (R\$/litro)	1,55
<b>BIODIESEL</b>	Óleo para biodiesel (R\$/litro)	2,16
	Reator (R\$/litro)	2,92
	Custo de capital (R\$/litro)	0,46
	Mão-de-obra (R\$/litro)	2,08
	Purificação água acidificada (R\$/litro)	0,04
	Purificação sílica (R\$/litro)	0,07
	Purificação destilação (R\$/litro)	2,31

Tabela 5.69 – Comparação dos custos de produção do biodiesel de soja.

	Água acidificada	Sílica	Destilado
Óleo comprado (R\$/litro)	9,65	10,72	12,44

#### 5.7.4 Comparação de custo das matérias-primas estudadas

Quanto aos custos apresentados acima, pode-se traçar uma análise comparativa entre as matérias-primas estudadas. Em relação aos óleos brutos, amendoim e girassol, foram comparados seus custos de produção e os custos de aquisição desses óleos no mercado e em seguida, os custos de produção de biodiesel, para cada tipo de purificação empregada.

O óleo de soja, por ter sido adquirido exclusivamente no mercado foi comparado aos óleos de amendoim e de girassol obtidos no mercado.

Os grãos de amendoim apresentam custo de R\$20,56 por saca de 25kg, enquanto os grãos de girassol o custo é de R\$14,88 para a mesma saca, uma diferença de 38%. Os custos de

produção diferem de região para região. No caso do amendoim, os custos utilizados foram para o estado de São Paulo enquanto para o girassol, os custos foram de Minas Gerais.

O óleo de amendoim obtido por prensagem apresentou um custo de R\$4,46 por quilo frente aos R\$1,85 por quilo do óleo de girassol. A grande diferença nos custos de prensagem se deve ao fato do aquecimento necessário para a prensagem dos grãos de amendoim, que corresponde a 12,8% do custo total de produção do óleo. A escolha de técnicas alternativas para o aquecimento dos grãos pode tornar o amendoim uma matéria-prima mais competitiva para extração de óleo e para produção de biodiesel.

Os custos para produção de biodiesel a partir dos óleos brutos obtidos por prensagem foram analisados para um mesmo método de purificação. No caso da purificação com água acidificada, a diferença no litro do biodiesel de amendoim e o de girassol foi de R\$14,95, superior a 100%. Na purificação com sílica, a diferença no custo foi menor, sendo ao redor de 35%. Para o biodiesel destilado, a diferença foi menor ainda, sendo de 29%.

Já para os óleos de amendoim e de girassol adquiridos no mercado, a diferença nos custos de aquisição foi em torno de 30%. A diferença observada para o biodiesel produzido com o óleo de amendoim comprado e o de girassol, purificados com água acidificada, foi de R\$11,29. Para a purificação com sílica, a diferença foi bem menor, sendo de 17%. O biodiesel destilado produzido com óleo de amendoim foi em torno de 15% mais caro do que aquele produzido com girassol.

A comparação entre os três óleos adquiridos no mercado mostrou que o óleo de soja é a opção mais viável, o que refletiu nos custos da produção do biodiesel. O óleo de soja apresentou custo inferior a 45% em relação ao óleo de amendoim e de 16% em relação ao óleo de girassol.

O biodiesel de soja purificado com água acidificada foi cerca de R\$12,00 mais barato, por litro, que o biodiesel de amendoim. Para os demais métodos, a diferença foi pequena. É importante observar que o óleo de soja é do tipo refinado, o que pode ter contribuído para um melhor rendimento durante a purificação, reduzindo assim os custos dessa etapa. O óleo de soja ainda é o mais produzido no Brasil, e ainda é a principal matéria-prima utilizada na fabricação do biodiesel.

### **5.7.5 Alternativas para minimizar os custos de produção do biodiesel**

Os co-produtos da produção de biodiesel são a glicerina, a torta resultante da prensagem e o álcool hidratado recuperado. Estes três produtos possuem valor de mercado, podendo ser comercializados e assim contribuir para a redução no custo de produção do biodiesel.

A torta do girassol é comercializada, segundo a empresa Caramurú, a R\$330,00 a tonelada. No trabalho de revisão apresentado por Ramachandran *et al.* (2007) há uma lista de aplicações para diversas tortas, dentre elas, as tortas de amendoim e de girassol. A torta de girassol contém 91% de matéria seca, 34,1% de proteína bruta, 13,2% de fibra bruta, 6,6% de cinzas, 0,30% de cálcio e 1,30% de fósforo. A torta de amendoim contém 92,6% de matéria seca, 49,5% de proteína bruta, 5,3% de fibra bruta, 4,5% de cinzas, 0,11% de cálcio e 0,74% de fósforo. As tortas são ricas em fibras, proteínas e teor energético, podendo ser empregadas na produção industrial de enzimas, antibióticos, biopesticidas, vitaminas e outros produtos bioquímicos, como substrato para fermentação e ração animal.

O álcool hidratado apresenta valor de mercado de R\$1,08 por litro, é o álcool utilizado como combustível nos veículos. Seria uma alternativa muito viável ao produtor de biodiesel comercializar esse álcool produzido como co-produto do biodiesel. No entanto, a legislação brasileira não permite que as usinas de biodiesel, que podem ser consideradas também usinas de álcool hidratado, comercializem esse produto.

De acordo com dados de 2006, o valor da glicerina purificada no mercado era de R\$2,50 o quilo. Para atingir valores viáveis no mercado, a glicerina deverá ser purificada. Sua purificação é uma etapa que exige grandes investimentos por parte do produtor de biodiesel. Muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de encontrar alternativas de menor custo para a purificação da glicerina.

## 5.8 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE AS MATÉRIAS-PRIMAS

Neste tópico foi feita uma comparação de todas as matérias primas utilizadas nesta pesquisa, para assim definir aquela mais adequada para a produção de biodiesel, considerando aspectos agronômicos, tecnológicos de prensagem e transesterificação e aspectos econômicos.

Embora o algodão tenha apresentado um rendimento superior na prensagem, seu óleo estava com alto índice de acidez, o que acarretaria um maior custo na produção de biodiesel, exigindo um pré-tratamento do óleo, pelo tipo de catálise e para as condições reacionais utilizadas nesse trabalho.

Dentre os grãos prensados pode-se eleger o girassol como a melhor opção. Além de um bom rendimento em óleo, sem exigir aquecimento, a torta produzida não é tóxica, podendo ser usada como adubo ou ração, e seu aproveitamento pode inclusive minimizar o custo de produção do biodiesel. Além disso, o cultivo de girassol é versátil, sendo aplicado em diversos tipos de solos e climas, com manejo simples e agindo como renovador do solo. O biodiesel de girassol também foi o melhor, dentre os aqui avaliados, independente do método de purificação.

Considerando aspectos econômicos, o biodiesel de girassol teve um custo intermediário, e os custos calculados para biodiesel obtido de óleo bruto e de óleo adquirido no mercado mostrou que o óleo prensado produz um combustível 1,9% mais barato. O óleo mais economicamente viável foi o de soja, sendo 7,5% mais barato que o de girassol.

Quanto aos pontos aqui avaliados, o óleo bruto de girassol foi o que atendeu a um maior número de quesitos, sendo assim a matéria-prima recomendada para produzir biodiesel, dentre aquelas avaliadas nesta tese. É importante ressaltar que a escolha do girassol considerou o nível tecnológico desta tese, podendo ser diferente conforme a infra-estrutura disponível pelo interessado em produzir o biodiesel.

## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 BIODIESEL DE AMENDOIM

- ✓ O maior rendimento em óleo bruto de amendoim foi de 61,7%, para as condições de prensagem: 85rpm de rotação da prensa, 85°C de aquecimento dos grãos e 7,5% de teor de umidade;
- ✓ O alto teor de umidade do grão contribuiu para um aumento no índice de acidez do óleo (de 0,56 para 9,3 mg KOH/g, inviabilizando a produção de biodiesel, pelo método de catálise básica para as condições experimentais utilizadas;
- ✓ A transesterificação em laboratório indicou um rendimento máximo, para a produção de biodiesel bruto, com razão molar 9:1 e 3% de catalisador;
- ✓ As condições referentes ao rendimento máximo em laboratório se mostraram inadequadas para a produção em reator piloto, sendo que a alta concentração de catalisador favoreceu a formação de sabões e a baixa concentração de álcool tornou a reação incompleta;
- ✓ Quanto à purificação, a destilação produziu um combustível com mais parâmetros dentro da especificação da ANP;
- ✓ Em termos de custos, o biodiesel purificado com sílica foi o mais barato, com valores próximos, independente de o óleo ter sido produzido por prensagem ou comprado.

## 6.2 BIODIESEL DE GIRASSOL

- ✓ O maior rendimento em óleo bruto de girassol foi de 68,4%, para as condições de prensagem: 114rpm de rotação da prensa, 25°C e 6,9% de teor de umidade;
- ✓ A transesterificação em laboratório indicou um rendimento máximo, para a produção de biodiesel bruto, com razão molar 9:1 e 3% de catalisador;
- ✓ Embora as condições supracitadas sejam referentes ao rendimento máximo em laboratório, estas se mostraram inadequadas para a produção em reator piloto, sendo afetada principalmente pela alta concentração de catalisador favoreceu a formação de sabões;
- ✓ Quanto à purificação, todos os métodos produziram um combustível com o mesmo número de parâmetros dentro da especificação da ANP;
- ✓ Em termos de custos, o biodiesel purificado com água acidificada e com sílica apresentaram um mesmo custo, independente de o óleo ter sido produzido por prensagem ou comprado.

### **6.3 BIODIESEL DE SOJA**

- ✓ A transesterificação em laboratório indicou um rendimento máximo, para a produção de biodiesel bruto, com razão molar 15:1 e 3% de catalisador;
- ✓ Quanto à purificação, a destilação foi o método mais adequado para a purificação do biodiesel de soja, com o maior número de parâmetros dentro da especificação da ANP;
- ✓ Em termos de custos o biodiesel purificado com água acidificada e com sílica apresentaram custos próximos.

### **6.4 BIODIESEL DE ALGODÃO**

- ✓ A prensagem apresentou um maior rendimento para 85rpm de rotação da prensa, 9% de teor de umidade do grão e 25°C, sofrendo uma maior influência da rotação;
- ✓ O óleo bruto produzido apresentou um elevado índice de acidez, não sendo adequado para a produção de biodiesel, nas condições de transesterificação aqui estudadas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. **Fuel**, v. 88, p. 75 – 80, 2009.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign: A.O.C.S., 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th. Arlington: AOAC, 2007.

ARZAMENDI, G., ARGUIÑARENA, E., CAMPO, I., GANDÍA, L.M. Monitoring of biodiesel production: Simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 31 – 40, 2006.

BARROS, A.A.C.; WUST, E.; MEIER, H.F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 255-262, 2008.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.

BERNARDINI, E. Groundnut. In: **Oilseeds, oils and fats: Raw Materials**. Publishing House: Rome, 1982a. p. 121-128.

BERNARDINI, E. Cottonseed. In: **Oilseeds, oils and fats: Raw Materials**. Publishing House: Rome, 1982b. p. 147-164.

BERNARDINI, E. Sunflower. In: **Oilseeds, oils and fats: Raw Materials**. Publishing House: Rome, 1982c. p. 109 – 120.

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 459 – 465, 2008.

BOUAID, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: Oxidation stability study. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2234 – 2239, 2009.

BOX, G. E. P.; & WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Tec. Report. n.9, 1973.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. An introduction designs, data analysis and model building. Nova York: Wiley, 1978.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT. Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL). Disponível em: <<http://mct.gov.br>>. Acesso em 05 maio de 2009a.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Disponível em: <<http://mme.gov.br>>. Acesso em 05 maio de 2009b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Avaliação da Safra Agrícola 2008/2009 – Quinto Levantamento de Grãos. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>. Acesso em 06 fevereiro 2009c.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. Histórico e dados econômicos. Disponível em: <[www.cnpso.embrapa.br](http://www.cnpso.embrapa.br)>. Acesso em 31/10/2009d.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP n° 7 - Estabelece a especificação do biodiesel a ser

comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 01 agosto de 2008.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1429 - 1436, 2001.

CANDEIA, R.A.; SILVA, M.C.D.; CARVALHO FILHO, J.R.; BRASILINO, M.G.A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I.M.G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. **Fuel**, v. 88, p. 738 – 743, 2009.

CÁNEPA, D. L. Sem título. In: IV Congresso Internacional de Economia e Gestão de Redes Agroalimentares. Caderno de Resumos, 2003, Ribeirão Preto. IV Congresso Internacional de Economia e Gestão de Redes Agroalimentares, 2003.

CARO, P.S.; MOULOUNGUI, Z.; VAITILINGOM, G.; BERGE, J.Ch. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines. **Fuel**, v. 80, p. 565-574, 2001.

CHICUTA, A.M., FREGOLENTE, L. V., MACIEL, M.R.W. Síntese de Monoglicerídeos a partir de óleo de soja comercial. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - CDROM, 2005, Campinas. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

CHRISTOPOULOU, C., PERKINS, E.G. High performance size exclusion chromatography of fatty acids, mono-, di- and triglyceride mixtures. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 63, p. 679-684, 1986.

COOKE, B.S. Adsorbent purification of Biodiesel. In: AOCs BIODIESEL SHORT COURSE, 1., 2007, Viena. **Abstracts...** Viena: American Oil Chemist's Society, 2007.

DOMINGOS, A.K., SAAD, E.B., WILHELM, H.M, RAMOS, L.P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1837 – 1845, 2008.

DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; VECHIATTO, W.W.D.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 18, n. 2, p. 416 – 423, 2007.

DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Óleo bruto de girasol como matéria-prima a produção de biodiesel. In: I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel - ANAIS, 2004, Lavras. I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, 2004.

EEVERA, T., RAJENDRAN, K., SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, p. 762 – 765, 2009.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513-522, 2007.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affection the yields and characteristics of the biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p. 5491-5499, 2005.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ, J.J., TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

ENWEREMADU, C.C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205 – 2224, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19 – 23, 2005.

FILLIÈRES, R., BENJELLOUN-MLAYAH, B., DELMAS, M. Ethanololysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di- and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 72, n. 4, p. 427 - 432, 1995.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNDS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 61, p. 1638 - 1643, 1984.

FREGOLENTE, L. V., MARTINS, P. F., BATISTELLA, C.B., MACIEL, M. R. W. Effect of reaction parameters in the synthesis of monoglycerides from soybean oil. In: Empromer, 2005, Costa Verde - RJ. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, CDROM, 2005.

FREITAS, S. M., MARTINS, S. S., NOMI, A. K., CAMPOS, A. F. Evolução do Mercado brasileiro de amendoim. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 17 - 44.

GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; POMONIS, P.J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 503 – 509, 2008.

GRACE DAVISON. **Catálogo técnico Trisyl®**. Disponível em: <[www.gracedavison.com.br](http://www.gracedavison.com.br)>. Acesso em 29 outubro de 2009.

GOMES, C. IAC lança girassol exclusivo para produção de óleo. Disponível em: <[www.iac.sp.gov.br](http://www.iac.sp.gov.br)>. Acesso em 13 janeiro 2009.

GOMEZ, M.E.G.; HOWARD-HILDIGE, R.; LEAHY, J.J.; RICE, B. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. **Fuel**, v. 81, p. 33 – 39, 2002.

HALIM, S.F.A., KAMARUDDIN, A.H., FERNANDO, W.J.N. Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 710 – 716, 2009.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA). **Banco de dados sobre produção de amendoim no estado de São Paulo**. Disponível em: <[www.iea.sp.gov.br](http://www.iea.sp.gov.br)>. Acesso em 27 outubro 2009.

ISSARIYAKUL, T., KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 429-436, 2007.

JEONG, G., YANG, H., PARK, D. Optimization of transesterification of animal fat Ester using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 25 – 30, 2009.

KAYA, C., HAMANCI, C., BAYSAL, A., AKBA, O., ERDOGAN, S., SAYDUT, A. Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1257 – 1260, 2009.

KINAST, J.A. **Production of biodiesel from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2003. 57p. Relatório.

KITTIRATTANAPIBOON, K., KRISNANGKURA, K. Separation of acylglycerols, FAME and FFA in biodiesel by size exclusion chromatography. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 422 – 427, 2008.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, v.86, p. 2560–2567, 2007.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 83, n. 10, p. 823 - 833, 2006.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v.84, p. 1059–1065, 2005.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059– 1070, 2005a.

KNOTHE, G. The history of vegetable oil-based diesel fuels. In: GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. (Eds). **Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005b, p.12 – 24.

KNOTHE, G. High resolution nuclear magnetic resonance: from chemical structure to food authenticity. **Grasas y Aceites**, v. 53, p. 22 - 33; 2002.

KOHEL, R. J. Cotton. In: ROBBELEN, G., DOWNEY, R. K., ASHRI, A. (Eds). **Oil crops of the world**. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1989, p. 404 – 415.

KOO, E.C. Expression of vegetable oils: a general equation on oil expression. **Industrial and engineering chemistry**, v. 34, n. 3, p. 342 – 345, 1942.

KUCEK, K. T., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 84, p. 385-392, 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, N.S., MACIEL, M.R.W., BATISTELLA, C.B., FREGOLENTE, L.V., MACIEL FILHO, R. New developments in biodiesel production. In: Empromer, 2005, Costa Verde - RJ. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, CDROM, 2005.

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.

LUZ JUNIOR, L.F.L. Modelagem e Simulação de destilação multicomponente e batelada. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993. 184p.

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

MARCHETTI, J.M; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906 – 910, 2007a.

MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300 – 1311, 2007b.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p. 72 – 87, 2008.

MCCORMICK, R.L.; ALLEMAN, T.L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. **Survey of the quality and stability of biodiesel and biodiesel blend in the United States in 2004**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2005. 60p. Relatório.

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

MINITAB, 15.1.30.0. Software estatístico, 2007.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 7 – 11, 1996.

MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593 – 605, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Verela, 1998. cap. 1 - p. 1 – 28.

MOURA, J.M.L.N., GONÇALVES, L.A.G., GRIMALDI, R., SOARES, M.S., RIBEIRO, A.P.B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos  $\omega$ -3. **Química Nova**, v. 29, n. 5, 956 – 959, 2006.

MPAGALILE, J.J., HANNA, M.A., WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1855-1866, 2006.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S.A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, v. 88, p. 253 – 259, 2004.

NOGUEIRA, R. J. M. C., TÁVORA, F. J. A. F. Ecofisiologia do amendoim (*Arachis hypogaea* L.). In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 73 – 99.

O'BRIEN, R. **Fats and Oils: formulating and processing for applications**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 592p.

PEREYRA-IRUJO, G.A.; IZQUIERDO, N.G.; COVI, M.; NOLASCO, S.M.; QUIROZ, F.; AGUIRREZÁBAL, L.A.N. Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: a simulation study. **Biomass & Bioenergy**, v. 33, p. 459 – 468, 2009.

PETERSON, C.L.; COOK, J.L.; THOMPSON, J.C.; TABERSKI, J.S. Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 18, p. 5 – 11, 2002.

PETERSON, C.L.; REECE, D.L.; THOMPSON, J.C.; BECK, S.M.; CHASE, C. Ethyl ester of rapeseed used as a biodiesel fuel – a case study. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 331 - 336, 1996.

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J.; MIGUEL, A.M.R.O.; OLIVEIRA, R.A. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 63 – 67, 2009.

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J.; MIGUEL, A.M.R.O.; BEVILAQUA, G.; GUILLAUMON FILHO, J.A. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, p.66-71, 2008.

PIGHINELLI, A.L.M.T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, 2007. 94p.

POMINSKI, J.; PEARCE, H.M.; SPADARO, J.J Partially defatted peanuts – factors affecting oil removal during pressing. **Food Technology**, v. 24, p. 92 – 94, 1970.

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

PÜTÜN, E., UZUN, B.B., PÜTÜN, A. E. Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, p. 592 – 598, 2006.

RAMACHANDRAN, S.; SINGH, S.K.; LARROCHE, C.; SOCCOL, C.R.; PANDEY, A. Oil cakes and their biotechnological applications – a review. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2000 – 2009, 2007.

RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência & Desenvolvimento**, Brasília - DF, v. 31, p. 28 – 37, 2003.

RAMOS, M.J.; FERNÁNDEZ, C.M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261 – 268, 2009.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1157–1163, 2009.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B.R.; ASHRAJ, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 1202 – 1205, 2008.

RODRIGUES JR., J. A.; CARDOSO, F. P.; LACHTER, E.R.; ESTEVÃO, L. R.M.; LIMA, E.; NASCIMENTO, R.S.V. Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 83, n. 4, p. 353 – 357, 2006.

SANTOS, R. C., GODOY, J. I., FÁVERO, A. P. Melhoria do amendoim.. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 125 - 172.

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography. **European Journal of Lipids Science Technology**, v. 105, p. 45 – 48, 2003.

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

SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SIVAKUMARAN, K.; GOODRUM, J.W.; BRADLEY, R.A. Expeller optimization for peanut oil production. **Transactions of the ASAE**, v. 28, p. 316 – 320, 1985.

STATSOFT, STATISTICA version 6.0. Data analysis software system. Tulsa, StatSoft, Inc., 2001.

TAT, M.E.; VAN GERPEN, J. H. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.77, n. 2, p. 115 – 119, 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. UFV. Custo de produção de óleos de amendoim e de girassol e custo de produção de sementes de girassol. Disponível em:<[www.gestaodoagronegocio.com.br](http://www.gestaodoagronegocio.com.br)>. Acesso em 15 outubro 2009.

VAN GERPEN, J.; KNOTHE, G. Biodiesel production. In: GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. (Eds). **Biodiesel Handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005, p.34 – 49.

VAN GERPEN, J.; SHANKS B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel production technology: August 2002–January 2004**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004. 110p. Relatório.

VERZIU, M.; COJOCARU, B.; HU, J.; RICHARDS, R.; CIUCULESCU, C.; FILIP, P.; PARVULESCU, V.I. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 373 – 381, 2008.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production, Part I. A study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1724 – 1733, 2007a.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production, Part II. A study of the material balance. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1754 – 1761, 2007b.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops Products**, v. 8, p. 29 – 35, 1998.

WAYNICK, J.A. **Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2005. 51p. Relatório.

WARD, J. A. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 261 – 264, 1976.

WEISS, E. A. **Oilseed crops**. 1a ed. London: Longman, 1983b. cap. 11 – Oilseed processing and products, p. 528 – 596.

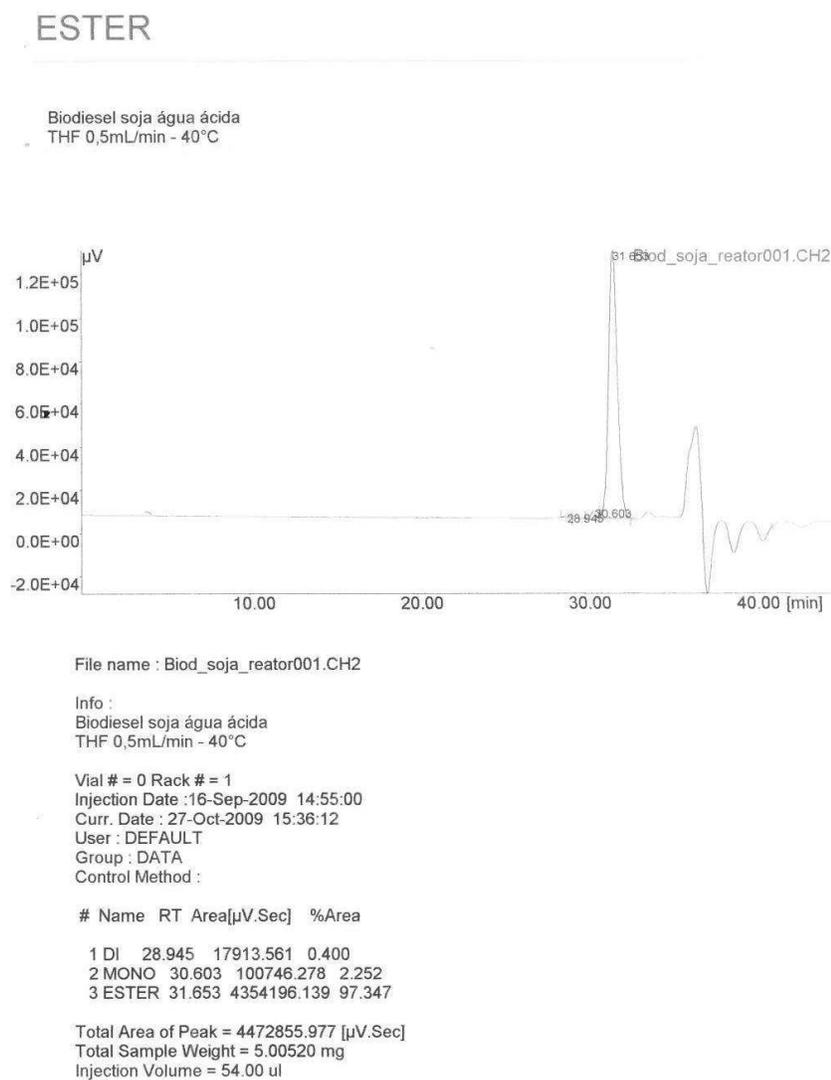
WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 157–163, 2002.

WYATT, V.; HESS, M.A.; DUNN, R.O.; FOGLIA, T.A.; HAAS, M.J.; MARMER, W.N. Fuel properties and nitrogen oxide emission levels of biodiesel produced from animal fats. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 82, p. 585 – 591, 2005.

ZAGONEL, G. F., PERALTA-ZAMORA, P. G., RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Science Technology Journal**, v. 1, p. 35 – 43, 2003.

ZHOU, W., KONAR, S. K., BOOCOOCK, D. G. V. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 80, p. 367-371, 2003.

## 8 APÊNDICE

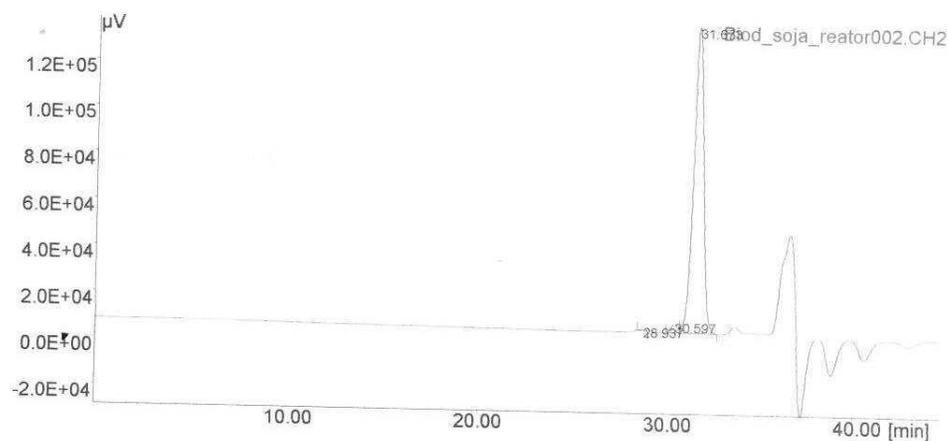


27-Oct-2009 15:36:12,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.1 - Cromatograma Biodiesel de Soja Purificado com Água Acidificada

# ESTER

Biodiesel soja sílica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_soja\_reator002.CH2

Info :  
Biodiesel soja sílica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 16-Sep-2009 15:40:54  
Curr. Date : 27-Oct-2009 15:47:12  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[µV.Sec]	%Area
1	DI	28.937	9537.255	0.203
2	MONOGLICERÍDIO	30.597	91474.373	1.946
3	ÁCIDO GRAXO	31.673	4598782.318	97.851

Total Area of Peak = 4699793.946 [µV.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00 ul

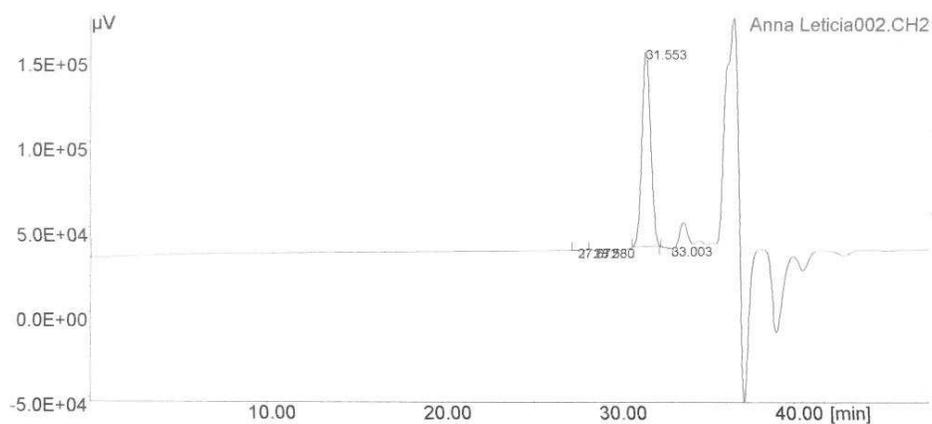
27-Oct-2009 15:47:12,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.2 – Cromatograma Biodiesel de Soja Purificado com Sílica

# ESTER

93128

Biodiesel de soja destilado  
THF 0,5mL/min



File name : Anna Leticia002.CH2

Info :  
Biodiesel de soja destilado  
THF 0,5mL/min

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 21-Oct-2009 10:19:58  
Curr. Date : 27-Oct-2009 14:39:26  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[ $\mu\text{V}.\text{Sec}$ ]	%Area
1	TRI	27.672	2179.185	0.057
2	DI	28.580	3270.174	0.086
3	ESTER	31.553	3807050.600	99.700
4	AG	33.003	6003.883	0.157

Total Area of Peak = 3818503.841 [ $\mu\text{V}.\text{Sec}$ ]  
Total Sample Weight = 0.00000 mg  
Injection Volume = 20.00  $\mu\text{l}$

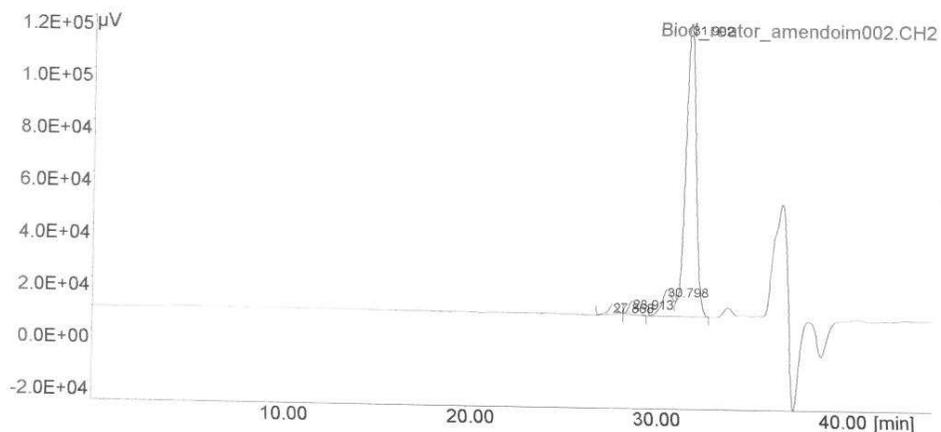
27-Oct-2009 14:39:26,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.3 – Cromatograma Biodiesel de Soja Destilado.

# ESTER

43733

Biodiesel Amendoim Reator Agua Acida  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_reator\_amendoim002.CH2

Info :  
Biodiesel Amendoim Reator Agua Acida  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 17-Sep-2009 9:50:12  
Curr. Date : 27-Oct-2009 15:00:44  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[ $\mu$ V.Sec]	%Area
1	TRIGLICERÍDIO	27.868	101695.016	2.152
2	DIGLICERÍDIO	28.913	140582.200	2.975
3	MONOGLICERÍDIO	30.798	378004.450	7.999
4	ÁCIDO GRAXO	31.902	4105581.880	86.875

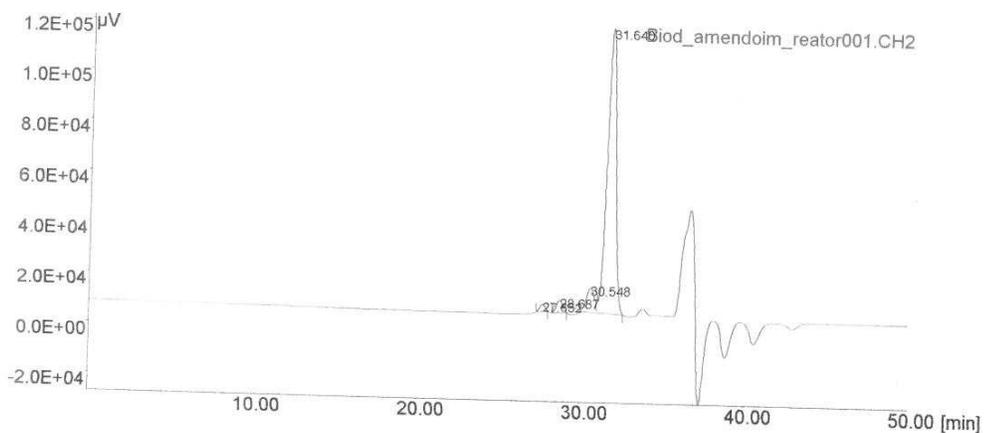
Total Area of Peak = 4725863.546 [ $\mu$ V.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00  $\mu$ l

7-Oct-2009 15:00:44,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.4 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Purificado com Água Acidificada

# ESTER

Biodiesel amendoim sílica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_amendoim\_reator001.CH2

Info :  
Biodiesel amendoim sílica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 16-Sep-2009 16:26:44  
Curr. Date : 27-Oct-2009 15:25:28  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

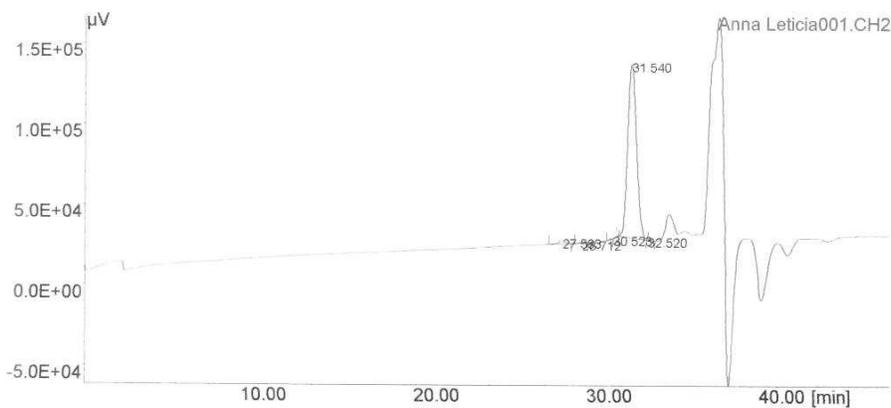
#	Name	RT	Area[µV.Sec]	%Area
1	TRI	27.652	61208.250	1.363
2	DI	28.687	118399.700	2.637
3	MONOGLICERÍDIO	30.548	298643.022	6.651
4	ÁCIDO GRAXO	31.640	4011776.472	89.349

Total Area of Peak = 4490027.444 [µV.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00 ul

Figura 8.5 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Purificado com Sílica

# ESTER

Biodiesel de amendoim destilado  
THF 0,5mL/min



File name : Anna Leticia001.CH2

Info :  
Biodiesel de amendoim destilado  
THF 0,5mL/min

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 21-Oct-2009 9:31:56  
Curr. Date : 27-Oct-2009 14:19:30  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[ $\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$ ]	%Area
1	TRI	27.583	55504.500	1.492
2	DI	28.712	7792.662	0.210
3	MONO	30.523	3462.622	0.093
4	ESTER	31.540	3651119.166	98.159
5	AG	32.520	1725.390	0.046

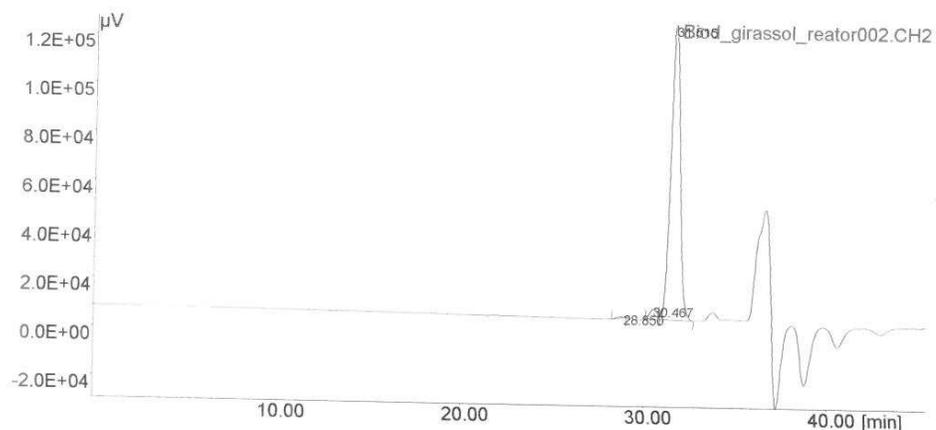
Total Area of Peak = 3719604.340 [ $\mu\text{V}\cdot\text{Sec}$ ]  
Total Sample Weight = 0.00000 mg  
Injection Volume = 20.00  $\mu\text{l}$

27-Oct-2009 14:19:30,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.6 – Cromatograma Biodiesel de Amendoim Destilado

# ESTER

Biodiesel girassol agua acida  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_girassol\_reator002.CH2

Info :  
Biodiesel girassol agua acida  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 16-Sep-2009 13:14:24  
Curr. Date : 27-Oct-2009 15:53:06  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[ $\mu$ V.Sec]	%Area
1	DIGLICERÍDIO	28.850	16330.414	0.387
2	MONOGLICERÍDIO	30.467	108021.962	2.560
3	ESTER	31.515	4095145.097	97.053

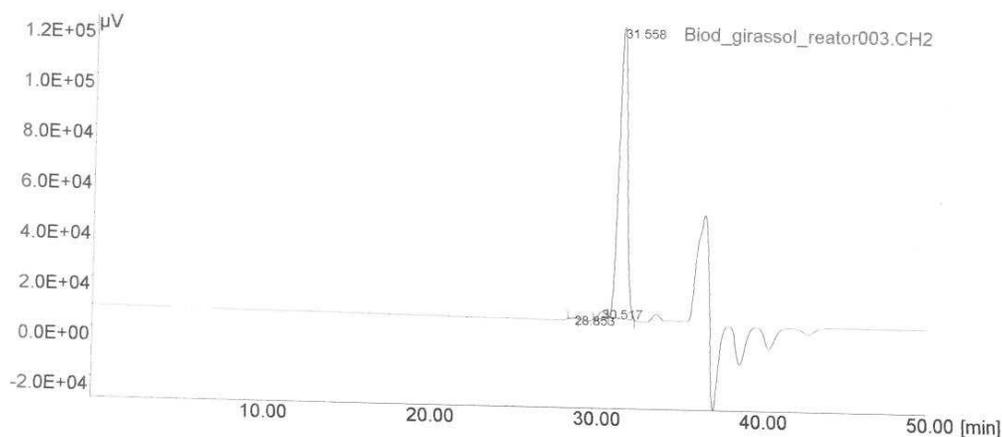
Total Area of Peak = 4219497.472 [ $\mu$ V.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00  $\mu$ l

7-Oct-2009 15:53:06,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.7 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Purificado com Água Acidificada

# ESTER

Biodiesel girassol silica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_girassol\_reator003.CH2

Info :  
Biodiesel girassol silica celite  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 16-Sep-2009 14:01:08  
Curr. Date : 27-Oct-2009 15:59:58  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[µV.Sec]	%Area
1	DIGLICERÍDIO	28.853	11767.300	0.301
2	MONO	30.517	66236.797	1.695
3	ESTER	31.558	3830552.400	98.004

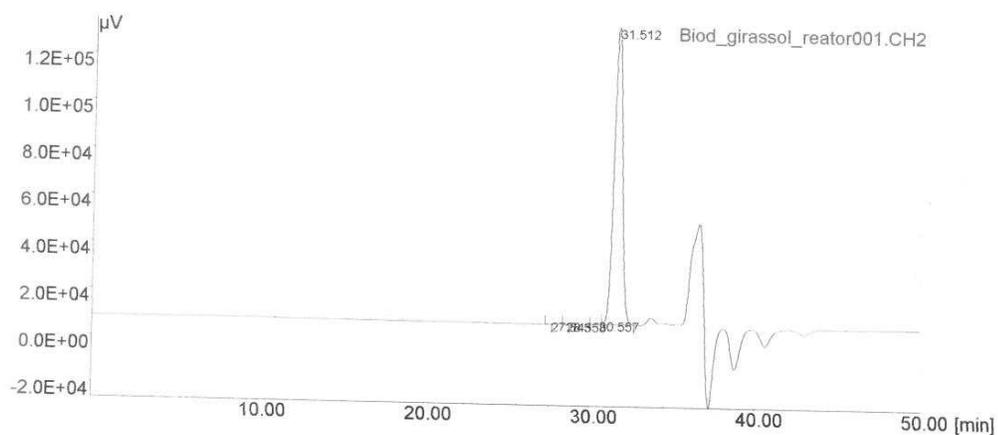
Total Area of Peak = 3908556.497 [µV.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00 µl

-Oct-2009 15:59:58,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.8 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Purificado com Sílica

# ESTER

Biodiesel girassol destilado  
THF 0,5mL/min - 40°C



File name : Biod\_girassol\_reator001.CH2

Info :  
Biodiesel girassol destilado  
THF 0,5mL/min - 40°C

Vial # = 0 Rack # = 1  
Injection Date : 16-Sep-2009 12:12:24  
Curr. Date : 27-Oct-2009 16:04:50  
User : DEFAULT  
Group : DATA  
Control Method :

#	Name	RT	Area[ $\mu$ V.Sec]	%Area
1	TRI	27.643	788.988	0.019
2	DI	28.558	764.778	0.018
3	MONO	30.557	18455.583	0.434
4	ESTER	31.512	4233656.046	99.530

Total Area of Peak = 4253665.395 [ $\mu$ V.Sec]  
Total Sample Weight = 5.00520 mg  
Injection Volume = 54.00  $\mu$ l

27-Oct-2009 16:04:50,DEFAULT,Page N° 1/1

Figura 8.9 – Cromatograma Biodiesel de Girassol Destilado.