



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL - PPGQA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO
BRUTO DE MAMONA EM PLANTA PILOTO**

DISSERTAÇÃO

Angelo Chaves Carlos

Rio Grande, 2012

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO BRUTO DE MAMONA EM PLANTA PILOTO

por:

Angelo Chaves Carlos

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação
Em Química Tecnológica e Ambiental, área de concentração em Química
Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito
parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes

Rio Grande, RS, Brasil

2012

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO
BRUTO DE MAMONA EM PLANTA PILOTO**

elaborada por
Angelo Chaves Carlos

como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes (Presidente/Orientador) – FURG

Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux (Membro) - USP

Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto (Membro) - FURG

Rio Grande, 27 de julho de 2012.

*Aos meus pais,
Gilberto e Glória,
pelo apoio incondicional nessa
longa e árdua jornada da vida.*

*À minha esposa,
Ana Cândida,
por me dar o motivo maior
pelo qual vale a pena todo
e qualquer esforço, nossa princesa Alice.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e resiliência;

À minha família, pelo constante apoio e conforto acima de qualquer coisa;

Ao meu colega, grande amigo e engenheiro de corpo e alma, Patrick Martins de Oliveira, por compartilhar tanto os breves momentos de desânimo como os de retomada do estímulo e de trabalho intenso;

Aos professores Joaquín Ariel Morón-Villareyes por me orientar durante os estudos e Marcelo Gonçalves Montes D'Oca pelo acompanhamento e ajuda no decorrer do trabalho;

Aos colegas e amigos do PPGQA pelas boas conversas e momentos de descontração nas pausas para o café;

Aos alunos de Iniciação Científica, Luelen Zanetti, Franciéli Callegaro, Vinícius Granjão, Miral Miranda e Marcel de Medeiros pelo apoio e companheirismo nas atividades desenvolvidas;

À Universidade Federal do Rio Grande, pela oportunidade, permitindo o aperfeiçoamento profissional;

Às agências financiadoras CNPq e MCTI/FINEP, à Prefeitura Municipal do Rio Grande, por financiar o projeto BIOSUL e a CAPES pela bolsa de mestrado;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO BRUTO DE MAMONA EM PLANTA PILOTO

RESUMO

Neste trabalho se estuda a produção de biodiesel a partir do óleo bruto de mamona (*Ricinus communis*) visando apresentar um processo de baixa complexidade tecnológica, desde a extração do óleo até a transesterificação etílica por catálise alcalina. A produção de biodiesel pode ser utilizada tanto em cooperativas como em pequenos e médios produtores rurais da oleaginosa.

Algumas variáveis do processo foram estudadas em bancada (200 mL e 2 L) antes do processamento na planta piloto de 200 L, consistindo de preparação da semente por secagem, extração sem degomagem, reações de transesterificação, esterificação e o tratamento do produto. Nas condições estudadas observou-se que a dinâmica da secagem do grão e a extração mecânica exercem significativa influência na duração da batelada. Na extração obteve-se um extrato lodoso com alto teor de sólidos finos que, associado à alta viscosidade do óleo exigiu que fosse utilizado etanol para permitir a decantação dos particulados. Este procedimento apresentou vantagens na decantação e filtração, mostrando-se promissor na redução de fosfolipídeos.

Na transesterificação do óleo de mamona bruto (índice de acidez de 5 a 11 mg_{KOH}.g⁻¹ em média), os melhores resultados foram observados na proporção molar 1:6 (óleo:etanol) catalisando com 1% de NaOH, acrescido de quantidade estequiométrica da base em relação ao índice de acidez. Foi testada ainda a transesterificação ácida, porém mostrou-se inviável devido ao longo tempo da reação. O processo proposto visa atender aos critérios de qualidade de biocombustíveis determinado pela Agência Nacional do Petróleo e servirá como ponto de partida para estudos de viabilidade econômica e de sustentabilidade.

Palavras-chave: biodiesel, óleo de mamona, catálise homogênea, planta piloto.

PRODUCTION OF ETHYLIC RAW CASTOR OIL BIODIESEL IN PILOT PLANT

ABSTRACT

In this work the production of castor oil-based biodiesel (*Ricinus communis*) is studied, aiming to present a process with low technological complexity from the oil extraction until the alkaline-catalyzed ethylic transesterification step. The biodiesel production may be used in cooperatives as in small and medium rural producers.

Some of the process variables were studied in bench scale (200 mL e 2 L) before the 200 L pilot scale processing, consisting of seed drying preparation, non-degumming extraction, transesterification and esterification reactions, and the product treatment. In the studied conditions it was observed that the dynamics of drying and extraction steps of the grain has a significant influence on batch duration. In the extraction step, it was obtained a muddy extract with high content of fine solids that, associated with the oil high viscosity, demanded the utilization ethanol to allow particulate decantation. This procedure presented advantages in decantation and filtration, being promising in phospholipids content reduction.

In the raw castor oil transesterification (acidity of 5-11 $\text{mg}_{\text{KOH}}\cdot\text{g}^{-1}$), the best results were observed with molar proportion of 1:6 (oil:ethanol) and NaOH as catalyst in a massic relation of 1% in addition of a stoichiometric quantity of the alkali in relation to acid value. Acid transesterification was tested as well, but it turned to be unfeasible due to the long reaction time. The proposed process aims to attend the biodiesel quality criteria determined by the Agência Nacional do Petróleo and will represent a starting point to economic feasibility and sustainability studies.

Key words: biodiesel, castor oil, homogeneous catalysis, pilot plant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma das etapas propostas pelo projeto BIOSUL.	3
Figura 2 – Produção nacional de biodiesel expressa em equivalência de barris de petróleo.	7
Figura 3 – Mamoneiro (esq.), sementes de mamona (centro) e seu óleo em grau medicinal (dir.).....	9
Figura 4 – Estrutura planar e tridimensional (em detalhe) um triacilglicerol formado a partir de moléculas de ácido ricinoléico.....	9
Figura 5 – Exemplos de prensas hidráulicas comerciais de pequeno e médio porte.....	12
Figura 6 – Exemplos de prensas mecânicas contínuas disponíveis comercialmente.	13
Figura 7 – Fórmulas estruturais dos principais componentes do hexano utilizado em extração industrial de oleaginosas.....	15
Figura 8 – Corte em equipamento Rotocell.....	16
Figura 9 – Representação das três etapas da reação de transesterificação de triacilgliceróis. .	20
Figura 10 – Comparação estrutural entre diesel mineral, éster metílico e etílico.	22
Figura 11 – Mecanismo para a transesterificação por catálise ácida.....	23
Figura 12 – Mecanismo para a transesterificação por catálise básica.	25
Figura 13 – Reação de esterificação.	28
Figura 14 – Equipamentos utilizados na (a) secagem e (b) extração das sementes de mamona.	32
Figura 15 - Reator de capacidade nominal 200 L.....	35
Figura 16 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com etanol.....	43
Figura 17 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com hexano.....	44
Figura 18 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com etanol e lavado com água/clorofórmio.	44
Figura 19 – Cromatograma da determinação da composição graxa do óleo de mamona obtido de sementes do fenótipo AL Guarani do projeto BIOSUL.	46
Figura 20 – Secador rotativo Scott Tech SMR 610 utilizado na secagem das sementes.	48
Figura 21 – Evolução térmica da etapa de secagem com secador inicialmente carregado.	48
Figura 22 – Evolução térmica da etapa de secagem com secador inicialmente descarregado.	49
Figura 23 – Comportamento térmico entre ciclos com diferentes cargas parciais para um total de 60 kg de semente.....	50
Figura 24 – Comportamento térmico entre ciclos das cargas de menor tempo operacional para um total de 120 kg de semente.	50

Figura 25 – Regressão linear como estimativa de ganho de tempo da secagem com carga de 15 kg em relação à de 30 kg de acordo com o número de ciclos de extração.	51
Figura 26 – Representação gráfica do comportamento de secagem com carga inicialmente carregada com 15 kg de sementes.	53
Figura 27 – Extrator Scott Tech ERT 60II utilizado na obtenção de óleo bruto de mamona. .	54
Figura 28 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 3:1 de óleo:álcool.	56
Figura 29 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 2:1 de óleo:álcool.	56
Figura 30 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:1 de óleo:álcool.	56
Figura 31 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:2 de óleo:álcool.	57
Figura 32 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:3 de óleo:álcool.	57
Figura 33 – Ajuste exponencial para a tendência das velocidades médias das proporções estudadas.....	58
Figura 34 – Da esquerda para a direita: lodo de extração, mistura lodo/etanol, particulados decantados e micela (fase superior), óleo bruto isento de solvente.....	59
Figura 35 – Prensa hidráulica e acessórios utilizados na prensagem do lodo de extração.....	60
Figura 36 – Filtro Hayward (esq.) utilizado na obtenção da micela, filtração na Usina BIOSUL (centro), farinha retida no bag (sup. dir.) e micela filtrada (inf. dir.).....	61
Figura 37 – Recuperação de solvente em escala piloto utilizando o sistema de destilação do reator.....	61
Figura 38 – Equipamentos utilizados nas reações em escala de bancada: aparato de reação em escala 200 mL (esq.), funil de separação para escala 200 mL (centro) e sistema reacional para escala de 2 L (dir.).	63
Figura 39 – Cromatografia em camada delgada para o experimento 3 de transesterificação por catálise ácida em 200 mL.	65
Figura 40 – Cromatografia em camada delgada para os experimentos 8 (esq.) e 9 (dir.) de transesterificação por catálise básica em 200 mL.	67
Figura 41 – Experimentos de produção de biodiesel por catálise básica em escala piloto de 200L.....	69
Figura 42 – Permeação por leito preenchido a 1/3 (vol.) por resina de troca iônica Amberlite® BD10DRY®	73
Figura 43 – Perfil cromatográfico do biodiesel etílico de mamona submetido à análise.....	75
Figura 44 – Fluxograma de processo proposto para extração de óleo de mamona e produção de biodiesel.....	76
Figura 45 – Produto final apresentado às autoridades da Prefeitura Municipal do Rio Grande.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Empresas licenciadas pela ANP para a produção de biodiesel.	6
Tabela 2: Valores típicos para algumas propriedades do óleo bruto de mamona.	10
Tabela 3: Percentuais mássicos dos principais macro-nutrientes na matriz sólida de mamona.	11
Tabela 4: Algumas propriedades físico-químicas do etanol.....	11
Tabela 5: Rendimentos e tempos de reação para etanólise e metanólise via catálises básica e ácida.....	21
Tabela 6: Resumo de estudos recentes com uso de catalisadores alcalinos na transesterificação.	24
Tabela 7: Massas de lodo e etanol utilizadas nas misturas para obtenção dos perfis de decanção.	33
Tabela 8: Percentuais mássicos de água removida da semente por secagem em estufa.	41
Tabela 9: Valores experimentais obtidos na determinação do teor de óleo na semente de mamona utilizando etanol e hexano como solventes.....	42
Tabela 10: Índices de acidez para amostras de óleo extraídas com 1º) etanol, 2º) hexano e 3º) etanol com posterior lavagem com água/clorofórmio.	43
Tabela 11: Composição graxa do óleo de mamona obtido de sementes do fenótipo AL Guarani do projeto BIOSUL.....	46
Tabela 12: Comparação dos tempos de secagem, partindo sem carga e com carga.....	49
Tabela 13: Comparação dos tempos (min.) de secagem para cargas de 15 e 30 kg ao longo de carga total de 120 kg de semente.....	51
Tabela 14: Acompanhamento da evolução térmica ao longo do processo de secagem de sementes com carga inicialmente carregada com 15 kg.....	52
Tabela 15: Resultados para umidade e parâmetros de desempenho da prensa mecânica.	53
Tabela 16: Tomadas de altura obtidas em intervalos de tempo pré-definidos para as cinco proporções óleo:etanol testadas.	55
Tabela 17: Velocidades pontuais e médias (em cm/min.) para as cinco proporções, calculadas a partir da derivação das equações de ajuste de altura por tempo.	58
Tabela 18: Equivalência das proporções estudadas em termos volumétricos e molares.....	59
Tabela 19: Teor de óleo final para teste em pequena e grande escala.	60
Tabela 20: Recuperação de etanol nas etapas de processo em escala piloto.....	61
Tabela 21: Índice de acidez para o óleo bruto de mamona ao final do processo de secagem e extração.....	62

Tabela 22: Acompanhamento do índice de acidez ao longo das etapas de produção do óleo (em ordem de procedência).	63
Tabela 23: Resultados da transesterificação ácida para óleo bruto de mamona em escala de bancada de 200 mL.....	64
Tabela 24: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala de bancada de 200 mL.....	66
Tabela 25: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala de 2 L.	68
Tabela 26: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala piloto de 200L.....	70
Tabela 27: Redução do índice de acidez para os métodos avaliados.	71
Tabela 28: Percentual mássico de recuperação de biodiesel após os tratamentos avaliados. ..	72
Tabela 29: Avaliação de parâmetros de qualidade no tratamento do biodiesel com o emprego de resina Amberlite® BD10DRY®.....	73
Tabela 30: Tempos e bandas de retenção (em minutos) utilizados na identificação e quantificação dos compostos na amostra de biodiesel.	74
Tabela 31: Concentrações (%m) das substâncias identificadas na amostra e comparação com as normas brasileira, americana e européia.	75
Tabela 32: Balanço mássico (kg/batelada) da produção de biodiesel de óleo de mamona.	77
Tabela 33: Balanço mássico global do processo.	78
Tabela 34: Resultados para método alternativo para separação óleo/particulados no lodo de extração.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

%m	Fração mássica
AGL	Ácido graxo livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BXX	Mistura de diesel mineral com XX% de biodiesel
DAG	Diacilglicerol
EE	Éster etílico
EN	<i>European Normalization</i>
GC-FID	<i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detector</i>
IA	Índice de acidez
IH	Índice de hidroxila
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
MAG	Monoacilglicerol
MSTFA	N-Metil-N-(trimetilsilil)trifluoracetamida
NSPQ	<i>Nonfat solids pressing coefficient</i>
OV	Óleo vegetal
PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool
TAG	Triacilglicerol
Tr	Tempo de retenção em cromatografia gasosa

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Visão geral.....	1
1.2 O Projeto BIOSUL	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1 Biodiesel	5
3.2 Mamona como Fonte Oleaginosa	8
3.2.1 Cultivo e Apelo Social.....	8
3.2.2 Óleo de Mamona	8
3.3 Etanol.....	11
3.4 Extração Mecânica de Oleaginosas	12
3.5 Extração de Oleaginosas por Solvente	14
3.6 Refino de Óleo Bruto.....	17
3.7 Reação de Transesterificação	19
3.7.1 Catálise Homogênea Ácida	22
3.7.2 Catálise Homogênea Básica	24
3.7.3 Outros Tipos de Catálise	26
3.8 Acidificação do Meio Reacional	27
3.9 Reação de Esterificação.....	28
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	29
4.1 Materiais	29
4.2 Metodologia.....	30
4.2.1 Caracterização do Óleo.....	30
4.2.2 Produção do óleo de mamona.....	32

4.2.3	Produção do Biodiesel.....	35
4.2.4	Tratamento do Biodiesel.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Caracterização do óleo.....	41
5.1.1	Teor de umidade da semente	41
5.1.2	Determinação do teor de óleo na semente	41
5.1.3	Determinação da acidez livre	42
5.1.4	Determinação da composição graxa	46
5.2	Produção do óleo de mamona.....	47
5.2.1	Secagem e extração	47
5.2.2	Perfis de decantação dos sólidos em suspensão	55
5.2.3	Filtração	60
5.2.4	Recuperação de Etanol	61
5.2.5	Rendimentos da produção de óleo.....	62
5.3	Produção do biodiesel.....	63
5.3.1	Transesterificação e esterificação em escalas de bancada (200 mL e 2 L)	63
5.3.2	Transesterificação e esterificação em escala piloto (200 L).....	69
5.4	Tratamento do produto	71
5.5	Fluxograma de processo na escala piloto	76
6.	CONCLUSÕES.....	80
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
	APÊNDICES	93
	ANEXOS	95

1. INTRODUÇÃO

1.1 Visão geral

O crescente debate em torno do estudo e desenvolvimento de fontes de energia limpas e renováveis ganha cada vez mais espaço na mídia, na política, na ciência e na indústria, se ramificando em mais vertentes e desdobres conforme organizações e governos deliberam sobre o assunto, movidos pelas preocupações de impactos econômicos e ambientais. Preocupações estas que não eram prioridade há poucas décadas. Vários fatores são os influenciadores dessa mudança, dentre os quais se destacam os efeitos das mudanças climáticas a nível mundial, constantemente debatidos.

O biodiesel é um combustível obtido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais, o que vem a ser uma forte alternativa. A questão do biodiesel apresenta um apelo fundamentado, principalmente, na necessidade crescente de fontes de energia renováveis e o esforço na redução de emissões poluentes a nível mundial. Na União Européia, a tecnologia da síntese do biodiesel de óleo de colza utilizando metanol já é amplamente dominada, incentivando a utilização do biocombustível.

O Brasil entra nesse panorama com o grande potencial agroindustrial e a iniciativa de intensificar o uso de energias limpas e renováveis. Dentre as vantagens do uso do biodiesel estão, não apenas a redução de emissões poluentes, mas também o fato de que os óleos utilizados para sua síntese podem ser obtidos de diversas fontes, acarretando um rico e diversificado cenário nacional de produção que surge naturalmente, uma vez que o país reúne os mais diversos climas.

Ainda hoje, mesmo com todo o massivo estudo realizado sobre o tema, há poucos trabalhos associados à produção de biodiesel de óleo de mamona utilizando etanol, e um número mais restrito ainda desses trabalhos em escala piloto. Some-se a isto, o fato de que uma das propostas do trabalho é de que o etanol seja utilizado em mais de uma etapa do processo de produção, sendo um fator economicamente favorável. Além disso, o uso do óleo da semente de mamona para a produção de biodiesel apresenta como principal vantagem o fato de que, apesar de disputar área de plantio com outras culturas, não concorre com o setor alimentício, o que é um ponto importante no que tange o ramo de agronegócios e a cotação de *commodities*, além de se encaixar na política de incentivo exercida pelo governo.

O trabalho proposto está intimamente ligado ao projeto BIOSUL, financiado pela MCT/FINEP e executado pela Universidade Federal do Rio Grande em conjunto com a Prefeitura Municipal do Rio Grande, EMBRAPA – Clima Temperado, UFPel e Associação Comunitária da Quinta, sendo que esta última inclui dezessete famílias no plantio de mamona na agricultura familiar, satisfazendo os objetivos de caráter social do projeto e da política governamental como um todo.

1.2 O Projeto BIOSUL

O governo brasileiro, por meio do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) em meados da década de 2000 apoiava pesquisas com oleaginosas não comestíveis, para evitar a competição com o mercado alimentício, incentivando a agricultura familiar, de tais oleaginosas visando economia local e regional autossustentável. Dentro deste marco o projeto BIOSUL aprovado no final de 2005 na Chamada Pública MCT/FINEP/Ação Transversal – BIODIESEL – 11/2005 (Convênio: 01.05.0985.00 ref. 2704/05) foi contemplado com recursos do Ministério de Ciência e Tecnologia que foram utilizados para o projeto e construção de uma planta piloto de 145 m² e compra de equipamentos para produção de biodiesel de mamona fornecida por pequenos agricultores do município de Rio Grande, RS.

A lista de equipamentos adquiridos conta com: máquina estacionária de beneficiamento de grãos, secador de tambor rotativo, extrator de óleo contínuo, filtro de câmara descontínuo, coluna de troca iônica, reator em aço inox (200 L) com sistema de condensação e decantadores em polipropileno (250 L). O projeto de caráter multiinstitucional (FURG, UFPEL, Embrapa – Clima Temperado e Prefeitura Municipal) realizou etapas de Agronomia, de Química e Engenharia Química. A Figura 1 apresenta as etapas propostas pelo projeto BIOSUL, desde o plantio até a produção do combustível (fotos em Anexo).

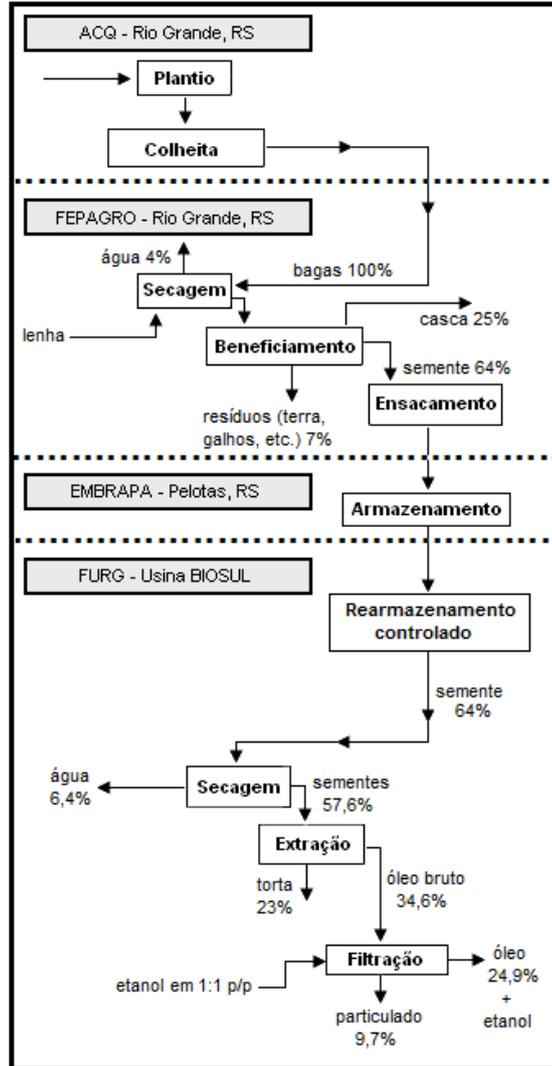


Figura 1 – Fluxograma das etapas propostas pelo projeto BIOSUL.

É nesse contexto que o presente trabalho está inserido, tendo a responsabilidade de fechar o ciclo produtivo proposto pelo projeto BIOSUL e apresentar um processo de viabilidade técnica para a conversão de ésteres a partir do óleo de mamona.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo estudar os processos físicos e químicos que envolvem a produção de óleo bruto de mamona e sua conversão a biodiesel em escala piloto, observando os padrões ANP de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

- Dominar o método de extração mecânica de óleo bruto de mamona;
- Produzir biodiesel etílico de óleo bruto de mamona em escalas de bancada (200 mL e 2 L);
- Estudar a adequação do processo para a escala piloto de 200 L;
- Produzir biodiesel etílico de óleo bruto de mamona em escala piloto;
- Apresentar um processo tecnicamente viável e de baixa tecnologia para utilização pela agricultura familiar.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

O biodiesel é definido como sendo um éster metílico de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilgliceróis em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (DANTAS, 2006). Esse conceito, atualmente, é estendido para ésteres etílicos e, também, derivados de outros alcoóis de cadeia curta, ramificados ou não. Inclusive o fato de se utilizar outros métodos de obtenção desses ésteres que não a transesterificação – como craqueamento ou esterificação – já não é impeditivo para a classificação do produto como biodiesel, uma vez que não fere o caráter de alternativa energética baseada na sustentabilidade e na redução das emissões atmosféricas.

As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, colza, palma, girassol e amendoim, entre muitos outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Há, ainda, um grande apelo ambiental a respeito do reaproveitamento de óleos residuais de fritura e demais origens para a fabricação de biodiesel. O uso desses óleos residuais se mostra uma forma eficaz de reduzir o custo com insumos devido à estimativa de que este custa metade do preço do óleo virgem (SUPPLE *et al.*, 1999). Mais ainda, com a utilização de óleos residuais, oferece-se um caminho para a solução do problema do destino dado a este tipo de resíduo (WILTSEE, 1998).

Nacionalmente, o primeiro incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para produção de biodiesel se deu através do PROÓLEO em 1975. Este plano previa a mistura compulsória de 30% de óleo vegetal (OV) no óleo diesel até chegar à substituição total. O uso de óleos naturais logo foi abandonado por inexistência de motores multicom bustíveis. Os esforços acabaram se concentrando então na criação, a partir de óleos vegetais, de um combustível novo para suprir os veículos pesados. Foram examinadas misturas binárias e ternárias, aditivos e transformações químicas do óleo vegetal.

A transesterificação começou a ganhar cada vez maior importância por sua viabilidade técnica. Mas esta estratégia não se mostrou econômica e também não poderia ser desenvolvida sobre uma plataforma industrial pré-existente. O custo do produto final, o éster, era muito alto. O Brasil viria a substituir este programa por outro, o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) (COELHO, 2007).

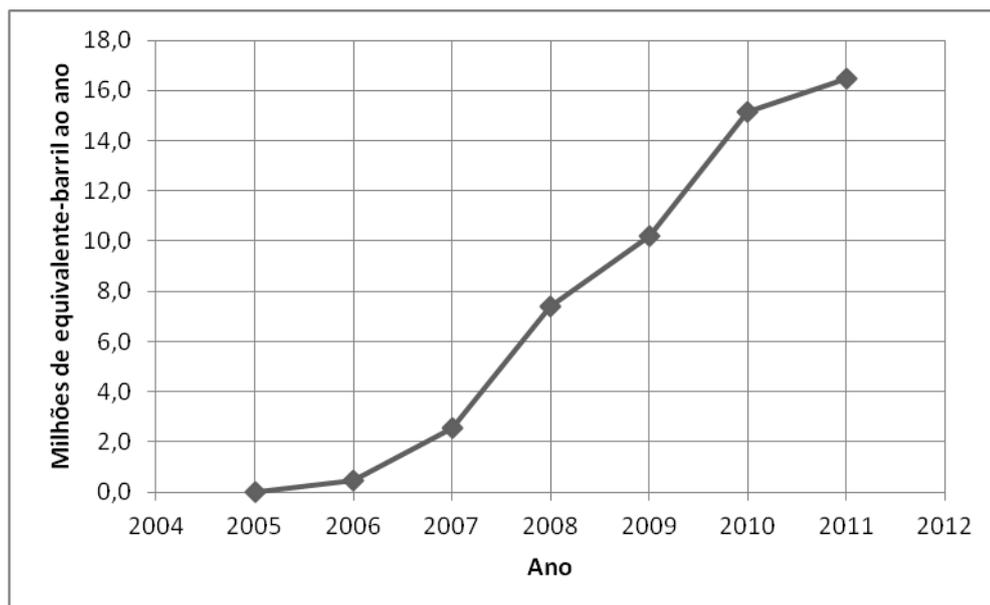
Atualmente a realidade é outra e o biodiesel, bem como outros biocombustíveis, ganha mais e mais força, conforme o setor se mostra tecnicamente preparado e competitivo e os resultados satisfatórios. A Tabela 1 mostra as empresas brasileiras licenciadas pela ANP e já em operação, empregando diversas oleaginosas.

Tabela 1: Empresas licenciadas pela ANP para a produção de biodiesel.

Região	Empresas	Capacidade Nominal (m ³ /dia)	Rota	Oleaginosas
Norte	Agropalma, DVH, Amazonbio, Ouro Verde, Biotins, Brasil Ecodiesel	564	Metflica ou Etílica	Palma, Pinhão Manso, Sebo, Mamona, outras
Nordeste	Brasil Ecodiesel, COMANCHE, PETROBRAS, NUTEC	2001,4	Metflica ou Etílica	Palma, Coco, Amendoim, principalmente Mamona
Centro-Oeste	Binatural, Bionorte, Caramuru, Granol, Biocar, ADM, Agreenco, Agrosoja, Araguassú, Barralcool, Bio Óleo, Biocamp, Biopar, CLV, Comandolli, COOAMI, COOMISA, Cooperbio, Cooperfeliz, Fiagril, KGB, Renobrás, SSIL, Tauá Biodiesel, Transportadora Caibiense, Unibio, Vermoblen Ltda.	4461,12	Metflica ou Etílica	Soja, Sebo, Mamona, outras
Sudeste	ABDIESEL, Ambra, Biominas, Fusermann, PETROBRAS, Soyminas, CESBRA, Biocapital, Bioverde, Bracol, Dhaymers, Fertibom, Frigol, Granol, Innovatti, SP Bio	2335,64	Metflica ou Etílica	Sebo, Mamona, outras
Sul	Big Frango, Biolix, Biopar, Brasil Ecodiesel, Babios, Granol, Oleoplan	2587,33	Metflica ou Etílica	Mamona, Soja, Girassol, outras.

Fonte: ANP, 2009.

No cenário mundial, desde os anos 90, vários países começaram a avançar na produção e consumo do biodiesel, motivados basicamente pela consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável. O Brasil tem se situado sempre entre os três maiores produtores e consumidores (Figura 2), com pequenas diferenças em relação aos líderes. Na produção e no uso do biodiesel, a Alemanha está na frente com, respectivamente, 2,611 bilhões de metros cúbicos e 2,764 bilhões. Em termos, ainda, de produção, o Brasil aparece em 2º lugar, com 2,397 bilhões e a Argentina em 3º lugar, com 2,056 bilhões. Já o segundo maior consumidor é a França, com 2,689 bilhões, seguida do Brasil, com 2,449 bilhões de metros cúbicos (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2011).



Fonte: ANP (2011).

Figura 2 – Produção nacional de biodiesel expressa em equivalência de barris de petróleo.

Com relação ao panorama externo, os principais países produtores e consumidores de biodiesel (Alemanha e França) além de possuírem subsídios para incentivar as plantações de matérias-primas agrícolas em áreas exploradas, possuem também isenção de 90% nos impostos (PAULILLO *et al.*, 2007).

Na Alemanha, os agricultores plantam colza para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel. A França é o segundo maior produtor, utilizando B5 (isto é, 5%v de biodiesel em 95%v de diesel mineral) e com a perspectiva de chegar a B8, embora a frota de ônibus urbanos já rode com B30. Já para os americanos, o percentual cogitado é de 20%, sendo que encaram com grande seriedade a implantação do combustível para uso, principalmente, nas grandes cidades. Cabe ressaltar que o Programa Americano de Biodiesel também é baseado nos pequenos produtores (PARENTE, 2003).

3.2 Mamona como Fonte Oleaginosa

3.2.1 Cultivo e Apelo Social

Embora existam milhares de tipos de mamona que ocorrem naturalmente, distribuídos geograficamente por quase todo o país, as cultivares usadas comercialmente têm necessidades específicas em relação ao clima, ao solo e ao manejo cultural (EMBRAPA, 2007). Adapta-se facilmente, podendo ser encontrada, no Brasil, desde o Rio Grande do Sul até o Amazonas, mas encontra melhor atendimento às suas necessidades essenciais (sol e seca) no Nordeste, um exemplo disso é o estado da Bahia que é responsável por 90% da produção nacional. Em 2007, foram plantados 121,1 mil ha, 85,10% do total produzido nacionalmente, sendo a mamoneira cultivada em quase sua totalidade em regime de sequeiro e em consórcio. Na região Sul, que ocupa a segunda posição, havia 8,1 mil ha de área cultivada, em 2008 (CONAB, 2009). A região Nordeste possui 771 municípios aptos para o cultivo da mamona, dos quais a Bahia agrega o maior número deles com um total de 261; o Ceará possui 103; o Maranhão, 41; a Paraíba, 87; Pernambuco, 90; o Piauí, 127; o Rio Grande do Norte, 50, e Sergipe, apenas 12 (MAPA, 2010).

No programa brasileiro, a produção de biodiesel além de tentar resolver o desafio energético e ambiental, busca amenizar questões sociais, com a geração de emprego no campo, distribuição de renda e redução das disparidades regionais. Em vista disso, criaram-se inúmeras prerrogativas tributárias e de financiamento para produção de biocombustíveis oriundos de mamona produzida por agricultura familiar (NUNES, 2008). Ao utilizar o consórcio da mamona, o agricultor familiar garante maior estabilidade de rendimentos, redução da erosão do solo, uma maior diversidade alimentar, maior ocupação de mão-de-obra e supressão natural de plantas daninhas (AZEVEDO *et al.*, 2001).

3.2.2 Óleo de Mamona

As variedades comerciais mais comuns de semente de mamona (Figura 3) possuem 40 a 60 % de óleo. Este óleo é composto quase totalmente por triacilgliceróis, cerca de 90%, sendo o principal a ricinoleína (Figura 4), que é composta pelo ácido ricinoléico (12-hidróxi-9-octadecenóico), caracterizado por sua alta massa molar e baixo ponto de fusão (5°C) (FREIRE, 2001). A quantidade total de ácidos graxos insaturados, entre eles, o ácido ricinoléico, responde por cerca de 97% em massa deste óleo vegetal. A concentração de

ácidos graxos saturados nas sementes é de somente 2,3-3,6% (MORENO & CÓRDOBA, 1997).



Figura 3 – Mamoneiro (esq.), sementes de mamona (centro) e seu óleo em grau medicinal (dir.).

O óleo de mamona diferencia-se dos demais óleos vegetais pela quantidade de hidroxilas presentes, o que lhe confere solubilidade total em álcool (KOUTROUBAS *et al.*, 1999) e alta viscosidade, devido a formação das ligações fortes de pontes de hidrogênio, entre o hidrogênio da hidroxila e o oxigênio da carbonila, sendo tanto de outro ácido no mesmo triacilglicerol (TAG) como no de outra molécula, ou ainda, entre a hidroxila e a carbonila do próprio ácido. Por todas essas características (Tabela 2) o óleo de mamona, e especialmente o triricinoleato, oferecem sítios para diversos tipos de reações químicas, dentre elas: pirólise para produção do Nylon, hidrogenação, desidratação, fusão cáustica para produção do ácido sebácico, ácido undecilênico e heptaldeído (ambos os subprodutos da pirólise), sulfonação, alcoxilação, oxidação/polimerização, transesterificação, esterificação, dimerização (da desidratação), entre outras (ICOA, 2011).

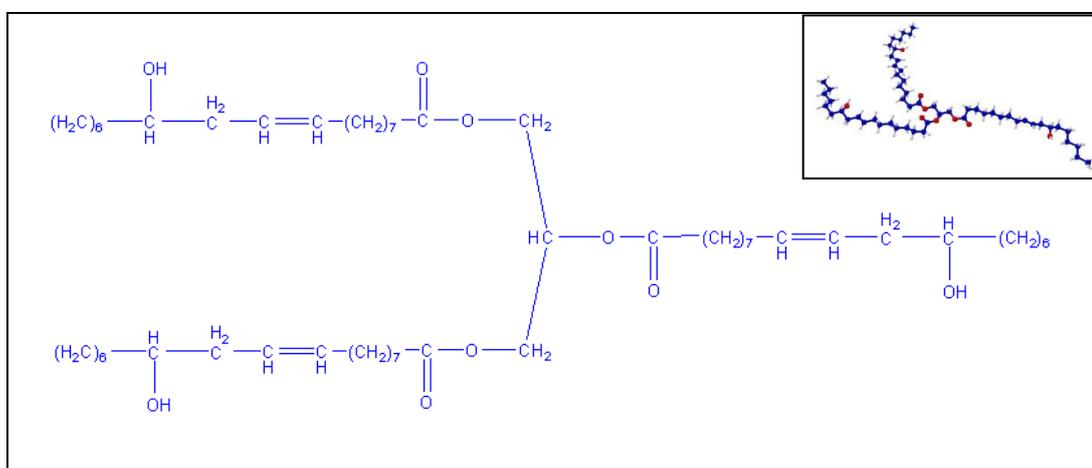


Figura 4 – Estrutura planar e tridimensional (em detalhe) um triacilglicerol formado a partir de moléculas de ácido ricinoléico.

Há bastante tempo o ser humano tem conhecimento sobre as propriedades medicinais do óleo da mamona, que normalmente é utilizado como purgante e como medicamento de escassa consistência para uso externo em moléstias de articulações, inflamações em geral, dor de ouvido e assaduras. Contudo, em meados da década de 80 essa oleaginosa ganhou destaque pela possibilidade de utilização como substituto dos derivados de petróleo.

Seu uso como combustível em motores de combustão interna, no entanto, pode ser um tanto complicado devido a sua alta viscosidade e conteúdo de água. Porém, a transesterificação oferece uma melhor perspectiva, acrescido ao fato de que o óleo de mamona contém a funcionalidade do grupamento hidroxila, raramente encontrado em óleos vegetais. A presença de tal grupo oferece um ganho na estabilidade do óleo e seus derivados pela prevenção da formação de hidroperóxidos. A presença do ácido ricinoléico, que carrega o grupo hidroxila além de uma ligação dupla, provoca a elevada lubricidade do óleo e seus derivados, comparado com outros óleos vegetais, e o torna uma primeira opção como aditivo ao diesel de fonte mineral (GOODRUM & GELLER, 2005; DROWN *et al.*, 2001).

Tabela 2: Valores típicos para algumas propriedades do óleo bruto de mamona.

Propriedade	Valor
Índice de acidez, $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$	2,0 máx.
Aspecto	Límpido
Cor (Gardner)	2 máx.
Índice de hidroxila, $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$	160 - 168
Índice de refração, 25°C	1,4764 - 1,4778
Índice de saponificação, $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$	176 - 184
Solubilidade em álcool	Total
Densidade 25°C/25°C	0,957 - 0,961
Insaponificáveis, % m	0,7 máx.
Viscosidade Stokes	6,3 - 8,9
Índice de iodo, $\text{cg}_{\text{I}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$	83 - 88

Fonte: ASTM, 2007.

Industrialmente o óleo da mamona pode ser obtido de três maneiras diferentes. A prensagem a frio fornece um óleo de elevada pureza muito utilizado para fins medicinais. Enquanto isto a prensagem das bagas a quente fornece um óleo não tão puro, que geralmente é passado por um processo de purificação para remoção de gomas e substâncias corantes (HORWITZ, 2000).

A extração por solvente é outro método, aplicado às tortas residuais de prensagem tanto para garantir maiores rendimentos da extração como para condicionar a torta para posterior uso como adubo, onde deve ter níveis inferiores a 1,5% de óleo (em razão mássica) para evitar a impermeabilização do solo ao qual será aplicado. A torta da mamona é uma

grande fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, além disso, possui a capacidade de recuperar áreas degradadas e também serve para o controle de nematóides (grupo de metazoários mais abundante na biosfera) do solo (Melo *et al.*, 2006 *apud* SILVA, 2010). Na Tabela 3, observam-se os percentuais de macro-nutrientes básicos que são encontrados na casca do fruto e na torta de mamona.

Tabela 3: Percentuais mássicos dos principais macro-nutrientes na matriz sólida de mamona.

Substrato	Nitrogênio	Fósforo	Potássio	Cálcio	Magnésio
Casca	1,86	0,26	4,50	0,67	0,38
Torta	7,54	3,11	0,66	0,75	0,51

Fonte: SILVA, 2010.

3.3 Etanol

O etanol apresenta-se como um líquido incolor de cheiro característico, volátil e inflamável. É um composto orgânico de baixa massa molar com vastas e diversificadas propriedades (Tabela 4), visto que age como solvente, germicida, anti-congelante, depressivo, fonte energética como combustível, intermediário químico em diversas reações, sendo também componente de bebidas. Suas propriedades dependem fortemente do grupamento hidroxila, conferindo à molécula polaridade e elevada reatividade. A desidratação, oxidação, esterificação, desidrogenação e também reações com compostos básicos são as principais reações dos álcoois e se dão por substituição ou deslocamento do próton da oxidrila.

Tabela 4: Algumas propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedade	Etanol
Ponto de congelamento (°C), 1 atm	-114,3
Ponto de ebulição (°C), 1 atm	78,4
Calor de fusão (J.g ⁻¹)	104,6
Calor de combustão (@25 °C, [J.g ⁻¹])	29.676,7
Limite de inflamabilidade no ar (%)	3,3 - 19,0
Temperatura de auto ignição (°C)	363
Ponto de fulgor (°C)	13
Calor específico (@25 °C, [J.g ⁻¹ .K ⁻¹])	2,42
Densidade (@20 °C, [g.mL ⁻¹])	0,789

Fonte: NIST

No Brasil a produção em grande escala se baseia na cana-de-açúcar como matéria-prima, sendo produtor mundialmente destacado. Brasil e Índia respondem por metade da cana produzida no mundo (BASTOS, 2007). Outros países como os EUA e a França, utilizam o

milho e a beterraba, respectivamente. Entretanto o processo brasileiro é o mais avançado, pois, para cada unidade de energia utilizada no processo, são geradas cerca de 8 unidades de energia na forma de etanol enquanto que no processo americano essa relação é de cerca de 1 para 1,3 atualmente. O processo francês alcança a marca de 1 para 1,5. Além disso, no processo brasileiro é cada vez mais comum o uso do bagaço da cana, sobra do processo, para a geração de eletricidade (LEITE & LEAL, 2007).

Tais fatos colocam o Brasil em uma posição privilegiada, também, na tentativa de eliminação do uso de derivados de petróleo no processamento de oleaginosas (substituição do hexano). Além de ser obtido de fontes renováveis e não ser tóxico, o etanol independe do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001).

3.4 Extração Mecânica de Oleaginosas

A prensagem mecânica é o método mais popular para a obtenção do óleo de sementes, sendo amplamente utilizado em áreas agrícolas de baixa escala de produção. Comercialmente, existem dois métodos básicos de extração mecânica de óleos, podendo sofrer algumas modificações ou mesmo serem utilizados combinados entre si: prensa hidráulica por batelada e prensa mecânica contínua (também chamadas de *expeller*).

As prensas hidráulicas (Figura 5), muito utilizadas originalmente, estão sendo substituídas pelas prensas mecânicas contínuas (Figura 6), 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, apresentando boas vantagens em relação ao uso de solventes (WEISS, 1983).



Figura 5 – Exemplos de prensas hidráulicas comerciais de pequeno e médio porte.

A operação em uma prensa mecânica contínua é simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio; é um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de

oleaginosas, bastando para isso alguns simples ajustes mecânicos, e todo o processo de expulsão do óleo é contínuo e feito em um relativo curto intervalo de tempo. Além disso, pelo fato de o processo ser feito sem uso de produtos químicos é bem mais seguro, podendo ser instalado em pequenas propriedades rurais além de permitir o uso do subproduto da extração mecânica, torta rica em proteína, como adubo e ração animal (SINGH & BARGALE, 2000), desde que com um conteúdo adequado de óleo residual.



Figura 6 – Exemplos de prensas mecânicas contínuas disponíveis comercialmente.

Maior eficiência das prensas de pequena capacidade são alcançadas mediante o ajuste dos principais parâmetros de processo: pressão aplicada, teor de umidade das sementes e temperatura dos grãos na prensagem. Estes parâmetros influem diretamente no rendimento final da operação e na qualidade do óleo obtido (WIESENBORN *et al.*, 2001). Óleo este que está presente no grão, primeiramente, como uma emulsão que é estabilizada por agentes de superfície ativos, como as proteínas e fosfolipídios (Norris, 1982 *apud* WIESENBORN *et al.*, 2002). Quando o grão é aquecido, o teor de água é ligeiramente reduzido e as proteínas sofrem desnaturação (WARD, 1976), eliminando a toxicidade da matriz.

Na maioria das sementes, incluindo a mamona, os triacilgliceróis são armazenados no citoplasma das células do endosperma, em organelas chamadas oleossomos ou esferossomos (TAIZ & ZEIGER, 2004). A hidrólise do óleo é feita por enzimas (lipases), que estão localizadas fora desses esferossomos (BEWLEY & BLACK, 1994) e que entram em contato com os triacilgliceróis quando do rompimento das células durante a secagem/cozimento e posterior extrusão da semente, sendo crucial o uso de altas temperaturas a fim de inibir a ação dessas enzimas, pois a quebra enzimática reduz a qualidade do óleo aumentando a acidez livre.

A temperatura também é importante para a extração porque, à medida que ela aumenta, diminui a viscosidade e aumenta a solubilidade, garantindo maior fluidez com a aglutinação das gotículas de óleo. Por outro lado, o cozimento excessivo reduz a qualidade do

óleo por quebra térmica e pode reduzir a capacidade e produtividade da unidade de extração. Resultados experimentais mostram, também, como uma melhora nos equipamentos de extração e nas técnicas de acondicionamento da matéria-prima pode aumentar a recuperação de óleo. Um dos parâmetros utilizados para se referir à eficiência de uma prensa contínua é o teor de sólidos finos (também chamado de farinha) que nesse tipo de prensa é maior do que na prensagem hidráulica. Esse parâmetro é denominado de NSPQ (*nonfat solids pressing coefficient*) e é expresso em percentual mássico do óleo extraído (RITTNER, 1999).

Entretanto há que se ressaltar que, muito embora haja esse novo interesse pelas prensas contínuas, as *expellers* não irão substituir totalmente a principal forma comercial de extração de óleos – a extração por solvente – principalmente no processamento de oleaginosas em grande escala, onde é exigido um alto rendimento em óleo (WIESENBORN *et al.*, 2001) e a prensagem apresenta a desvantagem de deixar em torno de 8 a 14% de óleo na torta (Srikantha, 1980 *apud* SINGH & BARGALE, 2000). Esse teor residual de óleo na torta é variável de acordo com a natureza da semente e é mais comum nas que possuem alto teor de óleo, com mais de 30-33% (RITTNER, 1999).

3.5 Extração de Oleaginosas por Solvente

A extração por solvente é um processo complexo, no qual ocorre lixiviação, difusão, impregnação, fluxo viscoso em capilares (regidos pela lei de Hagen-Poiseuille), sendo extremamente difícil o desenvolvimento de um tratamento matemático que contemple as características do material com a cinética de extração para fins de projeto de extratores. Dessa forma os equipamentos são otimizados baseados na experiência e na observação e variando de acordo com as oleaginosas empregadas.

Mesmo sem o total entendimento dos diversos fenômenos que envolvem o método, a extração de óleos vegetais com solvente é bastante eficiente, porém requer um maquinário complexo e pessoal treinado. O hexano (ou, no jargão industrial, hexana), solvente mais utilizado, é composto por uma fração de hidrocarbonetos que tem como conteúdo o *n*-hexano variando entre 45 e 90%. Outros constituintes em proporções significativas são o 2- e 3- etil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano (Figura 7).

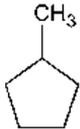
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	2-etilpentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	3-etilpentano
	metilciclopentano
	ciclohexano

Figura 7 – Fórmulas estruturais dos principais componentes do hexano utilizado em extração industrial de oleaginosas.

Muitos equipamentos de segurança são exigidos em plantas à base de *n*-hexano para evitar os perigos de incêndio inerentes ao uso de substâncias inflamáveis (MPAGALILE *et al.*, 2006; BOSS, 2000). A busca de alternativas para a substituição desse solvente na extração de óleos vegetais tem como meta principal a preservação do meio ambiente e do homem, tendo em vista a toxicidade do *n*-hexano.

Dentre os métodos existentes, o processamento por percolação, que utiliza um equipamento de extração do tipo Rotocell (Figura 8), responde, atualmente, pela maior parte da matéria graxa obtida por extração com solvente tanto por extração direta como por pré-prensagem.

Nesse processo tem-se que:

1. O leito sólido, de material adequadamente condicionado, é percolado por solvente por gravidade, difundindo-se pela massa e saturando as partículas sólidas;
2. O óleo presente difunde-se para o solvente, formando a micela, cuja viscosidade é muito menor do que a do óleo;
3. A micela difunde-se para a superfície das partículas sólidas, de onde ela é continuamente removida pelo fluxo intenso de percolação do líquido no exterior das mesmas;
4. As partículas são lavadas com micelas progressivamente mais diluídas até uma lavagem final, feita com solvente puro;

5. As micelas, gradualmente enriquecidas em óleo, em diversos estágios de contato em contra-corrente com os sólidos, escoam-se por telas de fundo em cada estágio, são coletadas e bombeadas para o estágio seguinte, onde se encontra um material a extrair mais rico em óleo;
6. Uma micela final, obtida no contato com o material alimentado ao extrator, é removida do extrator e dela será feita a recuperação de óleo extraído e de solvente utilizado;
7. O material sólido extraído, após a última lavagem com solvente puro, é descarregado do extrator e deixa o mesmo impregnado em solvente (20-35% de seu peso total), cuja quantidade depende da natureza e condicionamento do material processado;
8. O material sólido é então submetido à remoção do solvente, em equipamento apropriado.

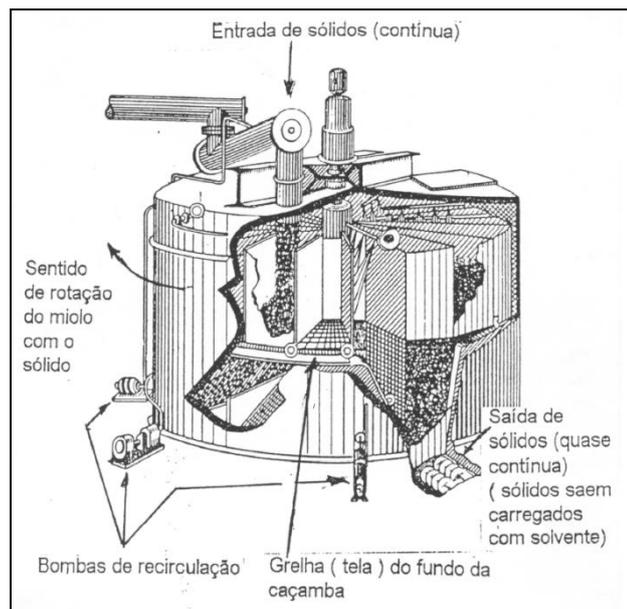


Figura 8 – Corte em equipamento Rotocell.

Segundo King (1996), na busca por um solvente ideal, os seguintes requisitos básicos deve ser observados e cumpridos:

- Não ser tóxico, inflamável nem explosivo;
- Não danificar equipamentos;
- Possuir alta seletividade, separando o óleo de outras substâncias;
- Ser de fácil recuperação, sem deixar odores no óleo e no farelo;
- Facilmente transportável e armazenável;

- Disponibilidade de mercado sem variações na composição;
- Ter custo acessível.

Ainda segundo King (1996), há outras características físico-químicas que definem um solvente ideal, como: um ponto de ebulição que favoreça a eliminação do solvente do óleo e do farelo; baixa viscosidade; não miscível com água; propriedades caloríficas favoráveis a sua recuperação e tensão superficial baixa.

3.6 Refino de Óleo Bruto

Os métodos de tratamento de óleos vegetais foram desenvolvidos para atender o processamento de óleos para consumo humano, porém algumas das mesmas impurezas indesejáveis para o consumo como alimento são igualmente inconvenientes quando do uso como combustível. No entanto, nem todas as impurezas nos óleos e gorduras crus são indesejáveis. Os esteróis, por exemplo, são incolores, estáveis ao aquecimento e inertes. Os tocoferóis têm a função de proteger os óleos e gorduras da oxidação (antioxidantes), sendo, por isso, componentes altamente desejáveis. A maioria das outras impurezas (ceras, gomas, etc.) é indesejável, uma vez que provocam escurecimento dos óleos e gorduras, ocasionam espumas e turbidez ou são precipitadas sob aquecimento.

Dentre os métodos de tratamento mais utilizados, está a degomagem. Sua finalidade é a de retirar dos óleos e gorduras certas substâncias, tais como: fosfatídeos (lecitina), proteínas ou fragmentos de proteínas e substâncias mucilaginosas, que são solúveis no óleo somente na forma anidra e podem ser precipitadas e removidas por simples hidratação.

A degomagem com água é a forma mais simples de redução de fosfatídeos. Entretanto, apenas as gomas hidratáveis podem ser removidas com este método. Normalmente o teor de água adicionada é igual ao do teor de gomas. Após a adição da água, a mistura é aquecida a 65°C, com agitação por 30 a 45 min. A seguir a mistura é conduzida a uma centrífuga onde é feita a separação das gomas hidratadas do óleo.

Já o processo de degomagem ácida é aplicado atualmente para óleos que tem conteúdo de fosfatídeos relativamente baixo, sendo também utilizado como degomagem complementar à que utiliza água. O óleo bruto é inicialmente aquecido a 80-90°C com vapor saturado e a seguir são adicionados 0,1 a 0,3% em volume de ácido fosfórico concentrado, usualmente a 75%. No final do processo de acidificação, o ácido é retirado na forma de gomas através de centrifugação.

Pan e colaboradores (2000) realizaram degomagem de óleo de soja utilizando os dois métodos em sequência com os seguintes parâmetros:

- Degomagem com água em óleo bruto: 2,5% de água, T=40°C, 5-55 min, sob agitação moderada.
- Degomagem ácida em óleo degomado por água: 2,5% de solução (10%) dos ácidos fosfórico ou cítrico ou da mistura dos dois em 1:1, T=70°C, 5-35 min, sob agitação moderada.

Em ambos os casos as amostras foram centrifugadas a 8540 x g, 5°C por 30 min e os resultados revelaram boa eficiência. Dos 14 mg P/100 g óleo iniciais, após a degomagem aquosa, houve queda para em torno de 2,2 mg P/100 g óleo. Com a degomagem ácida realizada em seguida, o valor caiu para 0,2 mg P/100 g óleo.

A neutralização, outra etapa de tratamento, visa à eliminação dos ácidos graxos livres (AGL) do óleo, os quais, para determinados fins, são inconvenientes. Estes ácidos são removidos tratando-se o óleo com hidróxido de sódio, formando-se sabão que é extraído. Um processo muito utilizado nas indústrias é o descontínuo seco, que usa solução concentrada de hidróxido de sódio para neutralizar os ácidos graxos. O sabão formado é consistente e geralmente fácil de ser separado (KOSEOGLU e ENGELGAU, 1990; ERICKSON, 1995b).

Na sequência, a clarificação visa eliminar do óleo parte de certos pigmentos que conferem cor ao mesmo, tornando-o mais claro. É realizada em tanques dotados de agitadores e sistema de aquecimento a vapor (camisa ou serpentina). Geralmente efetua-se vácuo no tanque, a fim de evitar-se a oxidação e promover uma secagem rápida do óleo, necessária para a clarificação. Quando o óleo está seco e na temperatura em torno de 80 °C adiciona-se argila descorante (ativada), na proporção mássica de 1 a 4% sobre o óleo, dependendo do tipo de óleo a clarificar e do poder descorante da argila (GUNSTONE, 1983). Outros materiais a serem empregados na clarificação incluem carvão ativado, terra diatomácea, alumina suportada em vidro sinterizado, dentre outros.

A desodorização, última etapa do processo de refino de óleos e gorduras, tem como finalidade como o próprio nome sugere, a remoção de substâncias que dão ao produto odor desagradável. As condições do processo são pressão de 2 a 8 mm Hg e temperaturas de 220 a 250 °C com insuflação de vapor direto. O processo de desodorização, além de remover os produtos indesejáveis como cetonas, aldeídos, álcoois e ácidos graxos livres de baixa massa molar (que porventura persistam após etapa de neutralização), remove, também, traços de pesticidas organoclorados utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração (BELITZ e GROSCH, 1997).

3.7 Reação de Transesterificação

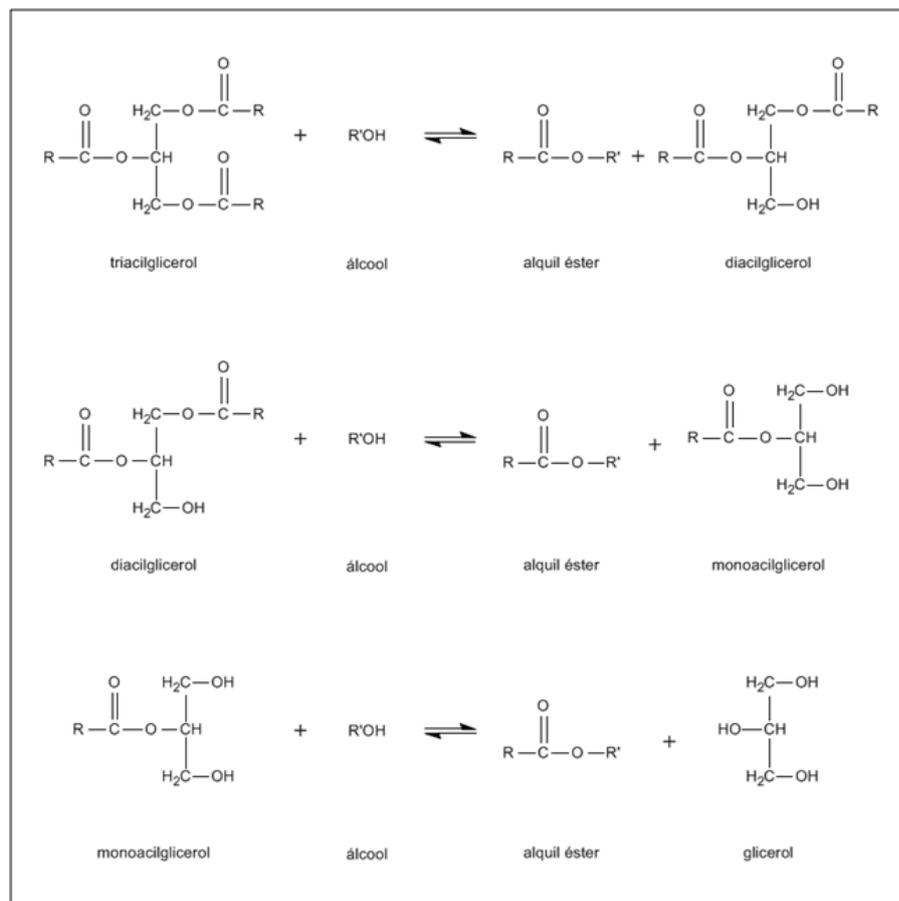
A transesterificação, também chamada de alcoólise, é o principal método de obtenção do biodiesel, sendo um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila. Este processo reduz a massa molar do éster resultante para cerca de um terço em relação aos triacilgliceróis, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (GERIS *et al.*, 2007), gerando propriedades físico-químicas semelhantes às das do diesel mineral e possibilitando a substituição ou complementação deste sem qualquer alteração mecânica do motor de ciclo Diesel.

A transesterificação é influenciada pelo tipo e concentração de catalisador, razão molar de álcool para triacilglicerol, temperatura de reação, tempo de reação, teor de ácidos graxos livres e de água nos óleos e gorduras e a natureza do álcool utilizado (MA & HANNA, 1999). A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente (KORUS *et al.*, 1993). Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo (GARCIA, 2006). Por exemplo, com o uso de metanol a 32°C, a transesterificação atinge 99% de rendimento em 4 h quando um catalisador alcalino é empregado (NaOH ou NaOMe). Em temperaturas maiores ou iguais a 60°C, empregando óleos vegetais refinados em razões molares álcool:óleo de ao menos 6:1, a reação pode se completar em 1h, fornecendo ésteres metílicos, etílicos ou butílicos. Estes últimos (etanol e butanol) requerem temperaturas mais altas (75 e 114°C, respectivamente) para conversões mais altas (KNOTHE *et al.*, 2006). Este efeito é facilmente explicado devido ao fato de a reação global de transesterificação se tratar de uma reação endotérmica, ao passo de que há o deslocamento do sentido da reação em direção à formação dos produtos.

Geralmente, a transesterificação é realizada por catálise homogênea ácida ou básica (GERIS *et al.*, 2007). No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos (hidróxido de sódio e de potássio; ou os alcóxidos correspondentes) proporcionam processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos (KNOTHE *et al.*, 2006) e com melhores rendimentos (FURUTA & MATSUHASHI, 2006).

Da reação de transesterificação (Figura 9) surge uma fase rica em ésteres e outra rica em glicerol. A composição destas fases é de suma importância, pois em sistemas de catálise

homogênea, quantidades consideráveis de álcool não reagido, glicerol e catalisadores permanecem na fase éster, acarretando em custos elevados com purificação do produto (ZHOU & BOOCOOCK, 2006). Com o emprego de óleos brutos, há maiores dificuldades no processo de transesterificação, devido à presença de gomas e materiais de outra natureza química no óleo vegetal bem como a acidez decorrente do processo de extração que interferem na cinética, promovendo reações paralelas e/ou concorrentes e dificultando a separação dos produtos através de emulsificação e formação de sabões. Os rendimentos dessa reação são geralmente menores com relação aos obtidos com óleos refinados.



Fonte: MA & HANNA, 1999.

Figura 9 – Representação das três etapas da reação de transesterificação de triacilgliceróis.

Influência do tipo de álcool na transesterificação do óleo de mamona

Meneghetti e colaboradores (2006) testaram a transesterificação de óleo de mamona com etanol e metanol, ambos em suas respectivas temperaturas de ebulição, sob refluxo, utilizando catalisadores ácidos e básicos homogêneos (Tabela 5).

Tabela 5: Rendimentos e tempos de reação para etanólise e metanólise via catálises básica e ácida.

Álcool	Catálise básica	Catálise ácida
Etanol	6 h, 85%	8 h, 75%
Metanol	2 h, 85%	2 h, 75%

Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2006.

Na etanólise, o tipo de catalisador é muito importante para o rendimento final, visto que o mecanismo ácido conta com uma etapa de ressonância (etapa lenta), enquanto o mecanismo básico não. Com respeito à metanólise, entretanto, o efeito não é determinante porque o equilíbrio termodinâmico da reação de transesterificação é alcançado muito rapidamente, em menos de 1h (MENEGHETTI *et al.*, 2006).

Segundo Knothe (2006), somente alcoóis simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, têm sido usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química, como a cadeia mais curta, que garante maior reatividade devido à facilidade de orientação espacial e maior polaridade. Contudo, o etanol está se tornando popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol. Por razões estruturais (Figura 10), quanto maior a cadeia carbônica do álcool utilizado, mais distantes serão as propriedades apresentadas pelo éster resultante com relação às do diesel mineral. Além disso, a reação também é prejudicada, devido à diminuição dos choques efetivos, por sua vez decorrentes da maior dificuldade em uma orientação espacial favorável por conta das moléculas de álcool.

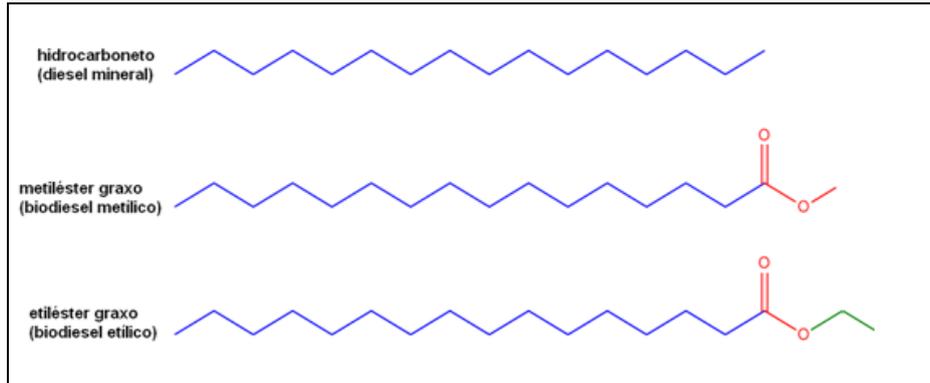
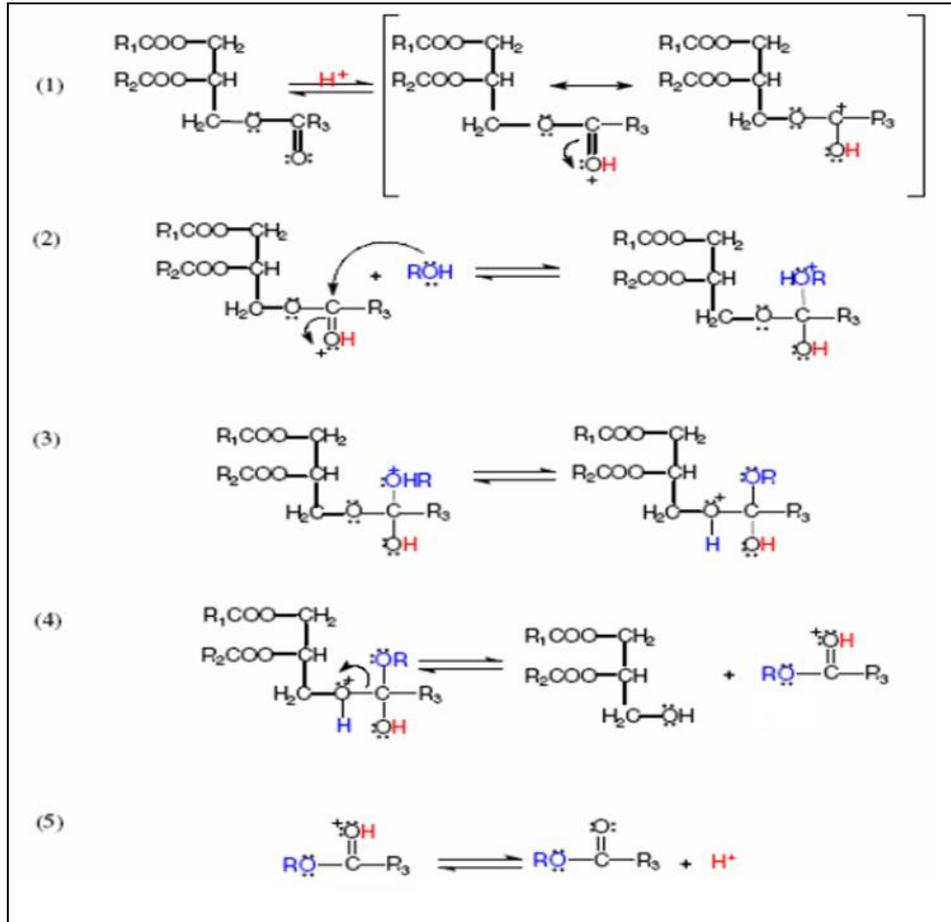


Figura 10 – Comparação estrutural entre diesel mineral, éster metílico e etílico.

3.7.1 Catálise Homogênea Ácida

A vantagem da catálise ácida frente à catálise básica é o fato de que a primeira não sofre influência pela presença de ácidos graxos livres no óleo, catalisando tanto a transesterificação como a esterificação. Por esse motivo se apresenta como o método mais atrativo para matérias-primas de baixa qualidade, como os óleos residuais de fritura.

Catalisadores típicos são os ácidos sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico. Os rendimentos alcançados com catálise ácida são altos, porém a reação se dá muito lentamente e requer condições termodinâmicas mais severas do que a catálise básica. Freedman e colaboradores (1986) relatam que o aumento na temperatura reduziu significativamente o tempo de reação até a conversão completa, levando 20 h a 77°C enquanto que apenas 3 h a 117 °C. A Figura 11 apresenta o mecanismo para a catálise ácida, segundo Ma & Hanna (1999).



Fonte: MA & HANNA, 1999.

Figura 11 – Mecanismo para a transesterificação por catálise ácida.

Do mecanismo, temos que o primeiro passo é a ativação da carbonila (etapa lenta, ressonância), o que a torna suscetível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo (dissociação e associação de prótons) intermolecular, o que permite a eliminação do diacilglicerol (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado, reiniciando o ciclo catalítico. Diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG) são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

Na transesterificação por catálise ácida são adicionados, em simultâneo, o óleo, o catalisador ácido e o álcool. A mistura prévia desses dois últimos não é necessária, uma vez que ambos se encontram no estado líquido (SILVA, 2009).

3.7.2 Catálise Homogênea Básica

É a forma de catálise mais amplamente utilizada para transesterificação, devido ao menor custo, tempos relativamente curtos de reação e rendimentos mais altos. Outras vantagens incluem o fato de ser menos agressivo aos equipamentos, no que diz respeito à corrosão, e requerer condições reacionais mais brandas, havendo menor custo energético. Os catalisadores básicos mais usados são os hidróxidos de sódio, cálcio e de potássio e também seus respectivos metóxidos e etóxidos (MARCHETTI *et al.*, 2007; JACOBSON *et al.*, 2008) devido ao fato de serem grupos com forte tendência à desprotonação, facilitando o ataque nucleofílico.

Um sério inconveniente da transesterificação básica é a formação de sabões onde há a presença de alto teor de AGLs, dificultando cinética e reologicamente o processo como um todo, desde o consumo de catalisador até dificuldades na separação e purificação dos produtos, que se dão principalmente por conta da formação de emulsões.

Com a intenção de avaliar os catalisadores, Vicente *et al.* (1998) testaram catalisadores homogêneos e heterogêneos, ácidos, básicos e enzimáticos. Os resultados mostraram que o catalisador de melhor desempenho foi o homogêneo básico. Outra vantagem dos catalisadores básicos, além da sua eficiência, é seu baixo custo (ENCINAR *et al.*, 2002). Na Tabela 6, são mostrados os resultados de alguns estudos recentes envolvendo a catálise básica homogênea.

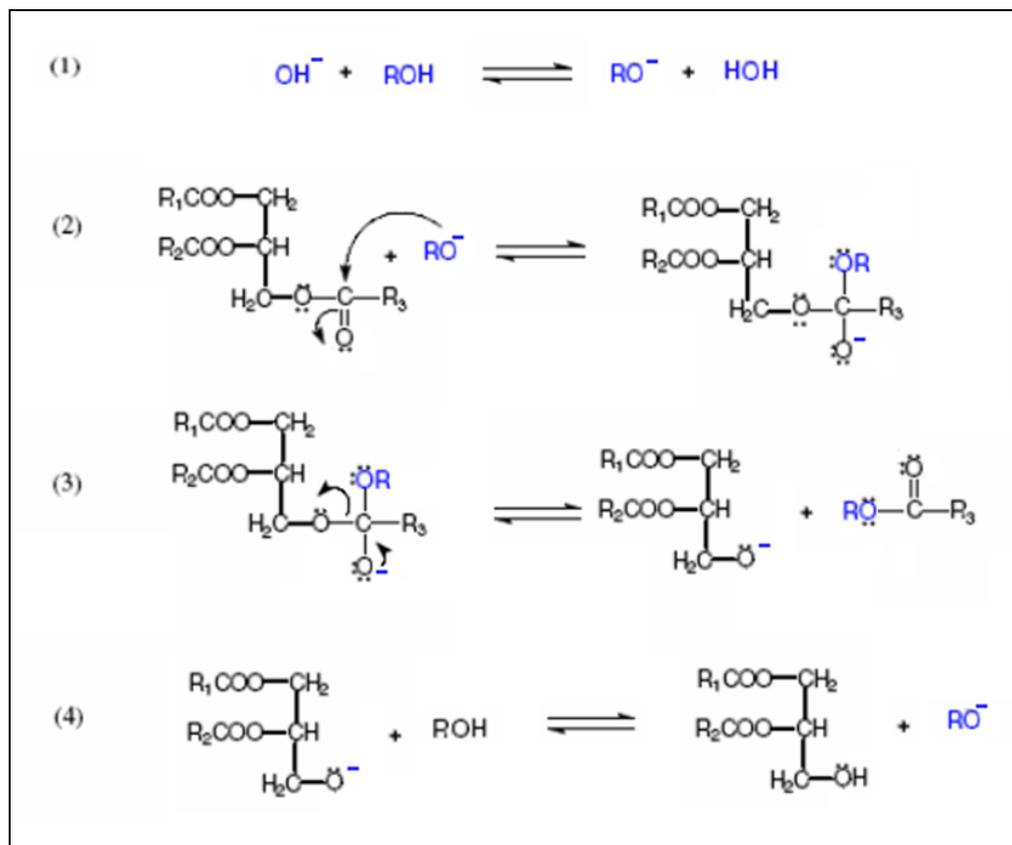
Tabela 6: Resumo de estudos recentes com uso de catalisadores alcalinos na transesterificação.

Óleo	Catal. (%m)	Álcool	Razão Molar	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Rend. (%m)	Referência
Mamona	NaOH 0,9	Metanol	6:1	60	120	85,00	Meneghetti, 2006
Mamona	NaOH 0,9	Etanol	6:1	80	360	80,00	Meneghetti, 2006
Babaçu	NaOH 0,5	Metanol	6:1	25	30	71,80	Lima, 2007
Babaçu	NaOH 0,5	Etanol	6:1	25	30	62,20	Lima, 2007
Óleo Residual	NaOH 1,2	Metanol	3:1	45	240	95,20	Carrapato, 2010
Mamona	NaOH 2,5	Etanol	9:1	40	15	92,53	da Silva, 2009
Mamona	NaOH 1,0	Etanol	16:1	40	75	92,79	da Silva, 2009
Mamona	NaOH 1,0	Etanol	39:1	55	20	93,78	da Silva, 2009
Mamona	NaOH 0,9	Metanol	6:1	64	120	87,00	García-Cota, 2009
<i>Mabea fistulifera</i>	NaOH 1,0	Etanol	10:1	50	60	91,96	Pereira, 2007
Girassol/Canola	KOH 0,5	Etanol/THF	25:1	23	30	98,1	Boocock, 2003
Girassol/Canola	KOH 1,0	Etanol/THF	25:1	23	30	98,7	Boocock, 2003
Girassol/Canola	KOH 1,4	Etanol/THF	25:1	23	30	98,5	Boocock, 2003

(*THF utilizado como co-solvente para alterar a solubilidade do catalisador no álcool.)

Através desses dados, apresentados de forma organizada, pode-se atentar para a influência dos parâmetros reacionais e seus efeitos no rendimento da conversão. Percebe-se uma tendência do uso de altas proporções de álcool para a condução das reações, o que, certamente, para a produção em escala é um ponto desfavorável devido ao fator econômico. É possível notar, ainda, a grande influência da natureza do óleo na conversão dos ésteres, visto que em condições reacionais semelhantes, os resultados podem divergir bastante para diferentes oleaginosas. A inversa também se mostra verdadeira, isto é, para diferentes oleaginosas sob condições reacionais também diferentes, os rendimentos são bastante próximos, e os principais responsáveis por tais efeitos são as propriedades físico-químicas de cada espécie oleaginosa e a presença de outros compostos químicos, mais complexos e com grupamentos químicos diversos e que representam os componentes menores da matriz oleaginosa, o que torna dificultoso o uso de óleos brutos na transesterificação.

O mecanismo proposto por Ma & Hanna (1999) para catálise básica é mostrado na Figura 12.



Fonte: MA & HANNA, 1999.

Figura 12 – Mecanismo para a transesterificação por catálise básica.

Do mecanismo, temos que o primeiro passo é a reação de uma base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diacilglicerol e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diacilglicerol, regenerando a espécie ativa que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diacilgliceróis e monoacilgliceróis são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (GARCIA, 2006).

3.7.3 Outros Tipos de Catálise

Como alternativa aos catalisadores homogêneos tradicionais, diversas novas classes de catalisadores foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas (OLIVEIRA, 2004; FUKUDA, 2001), bases de Brønsted (SCHUCHARDT, 1998), bases e ácidos de Lewis (SCHUCHARDT, 1995), metanol supercrítico (BUNYAKIAT, 2006) e até catalisadores ancorados em líquidos iônicos (ALVES, 2007).

Oliveira e colaboradores (2004) estudaram a transesterificação etílica de óleo de mamona com o emprego de catálise enzimática e *n*-hexano como solvente. Os experimentos foram realizados variando temperatura, concentração de água e enzima no meio reacional e razão molar óleo-etanol. A lipase comercial utilizada foi a *Mucor miehei* (Lipozyme IM) imobilizada em resina de troca aniônica (0,15 U.g⁻¹ e 4% de água). Os resultados, chegando a 100% em alguns casos, mostraram bom desempenho do sistema. Dentre os melhores resultados tem-se o experimento que obteve rendimento de 99,5% com 65°C, 5% p/p de enzimas, 10% p/p de água, relação óleo:etanol de 1:3 e 8 horas de reação.

Martins (2008) propõe o uso da quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol. Foram feitos testes com a quitosana pura e os resultados mostraram que este catalisador não apresentou atividade significativa para a reação de transesterificação, não ultrapassando 6% de rendimento. Entretanto a realização do mesmo procedimento com um óleo usado obteve excelentes rendimentos, chegando a 68,6%, que pode ter ocorrido por uma possível acidificação da quitosana pela hidrólise dos triglicerídeos. Dessa forma, foram feitos testes de quitosana previamente acidificada com HCl, em óleo novo, que apresentou excelentes atividades. Determinando as melhores condições de reação, obteve-se um máximo de rendimento de 69,4% para 0,1 mol.L⁻¹ de HCl para acidificar 1,0 g de quitosana; 0,15 g como a melhor quantidade de catalisador para reagir com 10 g de óleo de soja e 1,5 g de

metanol; 2 horas como o melhor tempo reacional. Por fim, foi realizada a reciclagem e reutilização do catalisador, que se apresentou ativo para as reações de reciclo e, apesar da diminuição no rendimento, pode ser reutilizado algumas vezes antes da regeneração.

A transesterificação dos óleos de palma e côco em reator tubular contínuo com metanol em estado supercrítico foi estudada por Bunyakiat e colaboradores (2006). As melhores condições foram obtidas com 350°C, 19 MPa de pressão, proporção óleo:metanol de 1:42 e tempo espacial de 400 segundos. Nessas condições, os rendimentos para os biodieseis de palma e côco foram, respectivamente, 96 e 95%. Análises dos produtos mostraram que estes atendem às especificações para B100 pela norma ASTM D6751-02.

Alves (2007), transesterificou óleo de soja com metanol a 80°C na presença de ácido de Lewis ($\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) ancorado em líquido iônico BMI.In.Cl₄. O rendimento máximo atingido foi de 83% em 4 horas de reação. Porém, houve acentuada queda da atividade catalítica ao utilizar o catalisador em mais de um ciclo de reação. O autor testou ainda a combinação alterando o tipo de álcool, com queda nos rendimentos. Com o uso de etanol, propanol e alguns aromáticos, o rendimento ficou em torno de 40%, já para cadeias maiores e não aromáticas os rendimentos ficaram entre 4-15%.

3.8 Acidificação do Meio Reacional

A formação dos sabões durante a transesterificação por catálise básica é um problema que afeta a separação dos produtos e faz com que o rendimento final do produto seja mais baixo, tanto pelo consumo de reagentes na formação do próprio sabão, quanto na perda de parte da fase éster devido à ineficiência da separação das fases.

Karaosmanoglu e colaboradores (1996) estudaram a acidificação do meio reacional com ácido sulfúrico após a transesterificação básica de óleo de colza como método de separação do produto, garantindo pureza final de 99%.

Haertel (2009) e Moraes (2010) utilizaram a adição de H₂SO₄ diretamente no meio reacional e logo em seguida à reação de transesterificação básica dos óleos de mamona (grau medicinal) e de girassol (grau comercial), respectivamente, obtendo uma melhor separação das fases, com a fase éster bastante límpida, sem a turbidez conferida pela presença de glicerol e sabões, e também uma fase de fundo com glicerol incolor, bastante pura.

Como consequência da quebra dos sabões, há um aumento do índice de acidez na fase éster devido às moléculas de ácidos graxos que tiveram seu íon sódio levado à formação de

sal (Na_2SO_4). Para garantir maiores rendimentos e adequar a acidez livre a níveis aceitáveis, procede-se com a esterificação desses ácidos graxos livres sob catálise ácida.

3.9 Reação de Esterificação

Assim como utilizada para o caso de “quebra” de sabões, a esterificação também é utilizada nos casos em que o óleo contém uma quantidade significativa de AGL (ácidos graxos livres), sendo necessárias etapas adicionais no processo para garantir o rendimento e a qualidade do produto final, uma vez que um catalisador alcalino adicionado a este óleo contendo ácidos graxos seria consumido formando sabões (ZONG *et al.*, 2007).

Para valores em torno de 5% de AGL, a reação de transesterificação poderia ainda ser catalisada com álcali, mas um excesso do mesmo deveria ser adicionado para compensar a perda para a reação competitiva de saponificação. O sabão criado durante a reação é removido com o glicerol ou lavado com água. Quando o nível de AGL é superior a 5%, o sabão inibe a separação do glicerol dos ésteres e contribui para a formação de emulsão durante a lavagem. Para estes casos, um catalisador ácido com o ácido sulfúrico pode ser utilizado para esterificar os AGL a ésteres (Figura 13) (KNOTHE *et al.*, 2006).

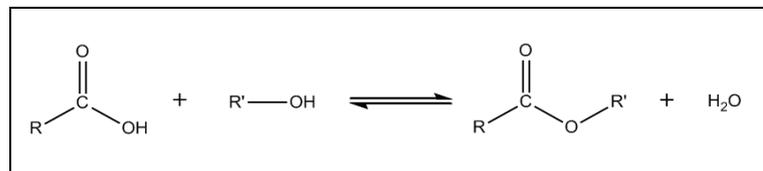


Figura 13 – Reação de esterificação.

A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor da produção de éster, pode-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente, a água ou utilizar excesso de um dos reagentes, como o álcool (BOOCOCK *et al.*, 2003).

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Materiais

Equipamentos

- Secador Misturador Rotativo (Scott Tech, SMR 610, Vinhedo/SP), com aquecimento por resistência elétrica e capacidade nominal de 30 kg.h^{-1} ;
- Extrator de óleo de eixo helicoidal simples (Scott Tech, ERT 60II, Vinhedo/SP), com capacidade nominal de 60 kg.h^{-1} ;
- Filtro de câmara (ou cesto) (Hayward, Elizabeth/NJ/EUA, fornecido por Scott Tech, Vinhedo/SP) com meio filtrante do tipo *bag*, equipado com bomba de pressão positiva (Fabricadora de Bombas, São Paulo/SP) acoplada a motor bifásico de 1/4 HP;
- Reator de aço inox de capacidade nominal de 200 L (Metalquim, São Paulo/SP), equipado com coluna de pré-condensação, condensador, câmara de inspeção de condensado, tanque coletor, *manifold* de correntes de aquecimento e resfriamento, caldeira, instrumentação com sensores PT-100 em 3 pontos (camisa, meio reacional e coluna), agitador com 3 conjuntos de 3 impelidores, 4 *baffles* no vaso reacional, bomba de vácuo e balança digital com mostrador local de precisão $\pm 0,1 \text{ kg}$;
- Decantadores de 240 L de polipropileno (KS Instrumentos Industriais, Gravataí, RS).
- Coluna com resina de troca iônica com volume nominal de 150 L (DF, Santa Rosa/RS), acoplado a filtro de câmara com meio filtrante do tipo *bag*, equipado com bomba de pressão positiva acoplada a motor bifásico de 1/4 HP;
- Prensa hidráulica (HidroPhoenix, Sorocaba/SP), com pressão máxima de trabalho de 15 t, acionada manualmente, flange lisa de 28 cm de diâmetro interno e 2 cm de espessura, meio filtrante do tipo *bag* de 1 micrômetro de abertura, 80 cm de altura e 30 cm de diâmetro interno (Proc. Ind. de Filtros e Mangas Ltda., Curitiba/PR), suporte metálico perfurado também de 30 cm de diâmetro interno e 80 cm de altura;
- Reator de bancada de volume nominal de 2 L (Marconi Ltda, Piracicaba/SP), com agitador mecânico de quatro pás retas com controle de rotação, aquecimento por camisa externa;
- Manta e placa de aquecimento com agitação magnética (Fisatom, São Paulo/SP);
- Evaporador rotativo (Fisatom, São Paulo/SP);

- Banho termostatzado (Nova Ética, Vargem Grande Paulista/SP);
- Extrator Soxhlet e demais vidrarias de laboratório.

Reagentes e solventes

- Óleo de semente de mamona obtido de sementes do genótipo AL Guarany;
- Etanol anidro (Synth, Diadema/SP);
- Hidróxido de sódio PA (Synth, Diadema/SP);
- Ácido sulfúrico PA (Synth, Diadema/SP);
- Carbonato de Sódio (Synth, Diadema/SP);
- Hexano PA (Synth, Diadema/SP);
- Biftalato de potássio (Synth, Diadema/SP);
- Acetato de etila (Synth, Diadema/SP);
- Indicador de fenolftaleína.

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização do Óleo

Redução da umidade da semente

Pesa-se aproximadamente 50 g de sementes de mamona, devidamente amostradas e quarteadas a partir de 72 sacas de 50 kg cada, submetendo à secagem em estufa a 130°C até peso constante e mantendo por 2 h em dessecador com sílica. Ao final desse período, procede-se à pesagem da amostra, calculando o percentual de água perdida. Em seguida, macera-se a amostra manualmente utilizando pistilo e gral.

Obtenção do óleo

Pesa-se em torno de 15 g de amostra (sementes de mamona seca em estufa e macerada), dispondo em cartucho de celulose e cobrindo o topo do cartucho com algodão para evitar perda de amostra. Submete-se o cartucho à câmara de extração, adicionando-se solvente (etanol ou hexano) ao balão na quantidade equivalente a três vezes o volume da câmara de

extração. Conecta-se, então, o balão do Soxhlet e, este, ao condensador, com fluxo de água no sentido fundo-topo para garantir o total preenchimento do condensador. O conjunto é então afixado a uma manta de aquecimento e mantido a uma temperatura ligeiramente acima do ponto de ebulição do solvente utilizado, sendo mantidas essas condições de extração por 6 h. Leva-se, então, a mistura solvente/óleo obtida ao evaporador rotativo até peso constante, sendo o balão previamente tarado. Ao final, pesa-se o óleo isento de solvente, anotando a massa óleo/balão. Descontando a tara do balão e dividindo essa massa pela massa inicial de amostra, obtém-se o teor de óleo na matriz. O experimento é realizado em triplicata.

Determinação do índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo o método oficial AOCS CA 5a-40 (Moreto e Fett, 1998). Pesam-se dois gramas da amostra, adicionando 25 mL de uma solução neutra de éter etílico/álcool etílico e agita-se. Adiciona-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titula-se com solução de NaOH 0,1 N até coloração rósea, calculando o resultado em miligramas de KOH por grama de amostra.

Determinação da composição graxa

Inicialmente procede-se à derivatização da amostra. Em um balão de 50 mL adicionam-se 250 mg do óleo, 3 mL de BF₃ em metanol 10% e 15 mL de hexano, aquecendo a 70°C sob refluxo por 5 min. A mistura é então lavada com água a 60°C com 30 mL de éter de petróleo e 20 mL de água deionizada.

Os percentuais dos ácidos graxos que compõem o óleo são, então, determinados por cromatografia gasosa (Shimadzu, QP 2010, Kyoto/Japão) acoplada a detector de ionização de chama (GC-FID). Coluna capilar (polietilenoglicol) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm Rtx (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). O gás de arraste utilizado é o hidrogênio, com vazão constante de 1 mL.min⁻¹. As temperaturas da coluna, injetor e detector foram de 200, 250 e 260°C, respectivamente. A amostra (1 µL) é diluída em hexano e injetada no modo *split/splitless* (1:10). A identificação dos compostos se dá por comparação dos tempos de retenção com relação aos dos padrões de ésteres metílicos e quantificados por normalização das áreas. As amostras foram analisadas pelo Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais – LACOM, da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande.

4.2.2 Produção do óleo de mamona

Secagem e extração

A secagem das sementes é realizada em um Secador Misturador Rotativo (Scott Tech, SMR 610, Vinhedo/SP) (Figura 14) de capacidade nominal de 30 kg/h. Pesam-se amostras com 5, 10, 15 e 30 kg de sementes de mamona em balança industrial com mostrador digital ($\pm 0,1$ kg), com o auxílio de baldes de polietileno previamente tarados, dispendo em seguida, no cone de alimentação do secador rotativo. As sementes são mantidas no equipamento até este atingir a temperatura de 130°C. Ao atingir os 130°C, a carga de sementes é, então, submetida à extração mecânica contínua através do cone de alimentação do equipamento com capacidade de 7,5 kg, sendo de 60 kg.h⁻¹ (1 kg.min⁻¹) a sua taxa de extração (Extrator mecânico [Scott Tech, ERT 60II, Vinhedo/SP] [Figura 14]). Durante a extração, o extrudato (lodo) é coletado pela parte frontal do equipamento e a torta de extração, pela parte traseira. Ambas as porções são levadas à pesagem em baldes de polietileno, previamente tarados, para quantificação dos rendimentos da etapa e dispostos em recipientes fechados.

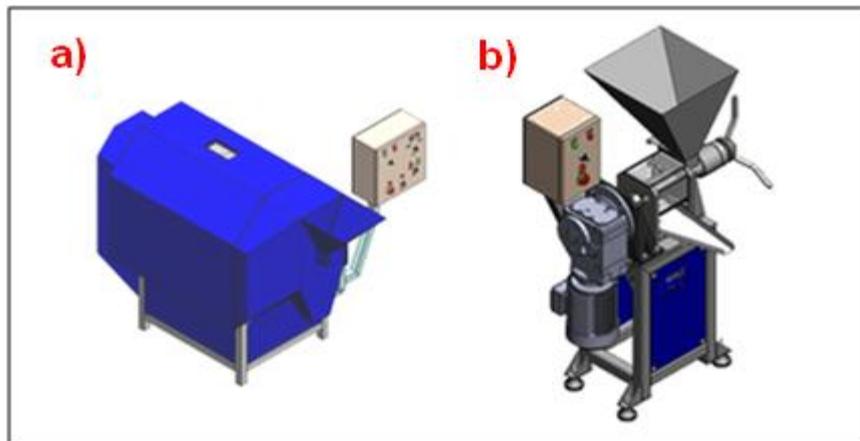


Figura 14 – Equipamentos utilizados na (a) secagem e (b) extração das sementes de mamona.

Obtenção de perfis de decantação dos sólidos em suspensão

Realiza-se a mistura de lodo (óleo + particulados) e etanol em béqueres de 500 mL com 5 proporções mássicas diferentes, onde as massas utilizadas são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Massas de lodo e etanol utilizadas nas misturas para obtenção dos perfis de decantação.

Proporção (lodo:etanol)	Massa de lodo (g)	Massa de etanol (g)
3:1	200	67
2:1	175	88
1:1	130	130
1:2	85	170
1:3	60	180

As misturas são homogeneizadas manualmente com bastão de vidro e dispostas em provetas de 500 mL, onde as massas utilizadas na realização das misturas são calculadas a fim de perfazer um volume de 330 mL, o equivalente a uma altura de 20 cm em cada proveta. Após a homogeneização de cada proveta é dado início à marcação de tempo de decantação dos sólidos, com tomadas parciais de altura da interface em tempos de: 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 180, 240, 720, 1440, 2880 e 5760 min.

Decantação dos sólidos em suspensão em escala piloto

Em recipientes de polipropileno de 80 L, adiciona-se 30 kg de lodo obtido da extração e etanol na proporção mássica de 1:1 em relação ao lodo (i. e., 30 kg de etanol), promovendo a homogeneização da mistura e permitindo a decantação dos sólidos em suspensão por 24 h.

Adequação do teor residual de óleo no lodo de extração

Uma prensa hidráulica (HidroPhoenix, Sorocaba/SP) com pressão máxima de trabalho de 15 toneladas e controle manual por alavanca, é ajustada de forma a trabalhar como um êmbolo, empurrando uma flange lisa sobre a mistura a ser filtrada, contida em um filtro do tipo *bag* que recobre toda a parede interna de um suporte metálico cilíndrico perfurado. A micela (solução do óleo no solvente) é coletada em recipiente disposto abaixo do conjunto de prensagem.

Inicialmente, para testar a eficácia e viabilidade do procedimento, realiza-se o mesmo em pequena escala, utilizando: flange metálica de 10 cm de diâmetro interno (para servir como disco do êmbolo), suporte metálico cilíndrico perfurado de 12 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura e um filtro *bag* com abertura de 1 micron, ajustado para a superfície interna do suporte metálico.

Em seguida, um conjunto de filtração de maior capacidade é providenciado, como uma flange lisa de 28 cm de diâmetro interno e 2 cm de espessura, filtro do tipo *bag* de 1 micron de abertura, 80 cm de altura e 30 cm de diâmetro interno (Proc. Ind. de Filtros e Mangas Ltda., Curitiba/PR), suporte metálico perfurado também de 30 cm de diâmetro interno e 80 cm de altura.

Filtração

A filtração é realizada em um filtro de câmara (ou cesto) (Hayward, Elizabeth/NJ/EUA, fornecido por Scott Tech, Vinhedo/SP) com bomba de pressão positiva (Fabricadora de Bombas, São Paulo/SP) com meio filtrante tipo *bag* de 1µm de abertura. A filtração é feita somente com a fase superior (micela) resultante da decantação dos sólidos, sendo o filtrado coletado em recipiente hermeticamente fechado até a fase de recuperação do solvente. A fase de fundo é armazenada para posterior tratamento.

Recuperação de etanol

A micela (etanol e óleo bruto) filtrada é conduzida ao reator em escala piloto (Metalquim, São Paulo/SP) (Figura 15) e separada por destilação, utilizando os equipamentos que compõem a unidade de reação, contando com o vaso de mistura, uma coluna de pré-condensação, um condensador (trocador de calor de tubos concêntricos em contracorrente, resfriado à água), uma câmara intermediária para reciclo e um tanque de armazenamento temporário para o solvente condensado. A destilação é realizada em temperaturas de 45-50°C, pressão absoluta de 0,2 a 0,3 atm e agitação branda (40 rpm) por três conjuntos de impelidores em formato de pás côncavas. O óleo bruto de mamona, isentado de solvente, é, então, armazenado em recipiente escuro e hermeticamente fechado para posterior utilização.

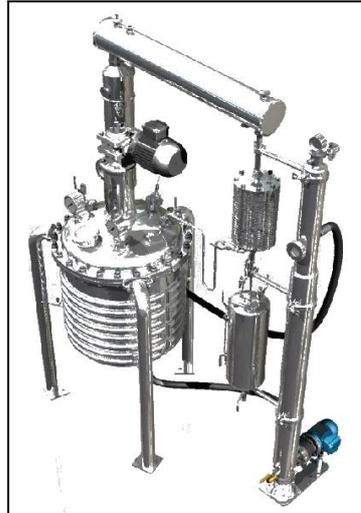


Figura 15 - Reator de capacidade nominal 200 L.

4.2.3 Produção do Biodiesel

Transesterificação ácida

Em um balão de fundo redondo de 250 mL pesa-se aproximadamente 100 g de óleo bruto de mamona, adicionando etanol em 30:1 na proporção molar em relação ao óleo. A mistura é pré-aquecida até 70° C e sob agitação branda. O catalisador (H_2SO_4) é, então, adicionado a 5% (testado também a 10% e 15%) em base molar com relação ao óleo e a mistura é levada a 100 °C, quando a reação tem início, sendo conduzida sob agitação de 130 rpm por 8 horas, quando, então, é disposta em funil de decantação para a separação das fases. A transesterificação ácida foi realizada somente em escala de bancada de 200 mL.

Transesterificação Básica

Em escala de bancada (200 mL): Em um balão de fundo redondo de 250 mL pesa-se aproximadamente 100 g de óleo bruto de mamona, adicionando etanol em 3:1 na proporção molar em relação ao óleo. A mistura é pré-aquecida até 70° C sob agitação branda. As reações de transesterificação básica são testadas com percentuais mássicos de catalisador de 0,5; 1,0; 1,6 e 2,0 de NaOH em relação à massa de óleo, para a escala de bancada de 200 mL. O catalisador é preparado pela dissolução de NaOH em etanol (na proporção molar de 3:1 em relação ao óleo, totalizando uma proporção total de 6:1), sendo acrescentado à mistura

reacional e dando início à reação. Esta é conduzida sob agitação de 130 rpm por 120 min a uma temperatura de 75 °C.

Em escala de bancada (2 L): Em uma proveta de 2000 mL pesa-se aproximadamente 1100 g de óleo bruto de mamona, transferindo para o reator de bancada (Marconi Ltda, Piracicaba/SP). Adiciona-se, em seguida, etanol em 3:1 na proporção molar em relação ao óleo. A mistura é, então, pré-aquecida a 70° C sob agitação branda (40 rpm). O catalisador, preparado pela dissolução de 1,6% de NaOH (em relação à massa de óleo) em etanol (na proporção molar de 3:1 em relação ao óleo, totalizando uma proporção total de 6:1), é acrescentado à mistura reacional, dando início à reação. Esta é conduzida por 120 min a uma temperatura de 75 °C e testada em 4 situações em termos de agitação: 50, 230, 410 e 600 rpm.

Em escala piloto (200 L): Com o auxílio de uma balança industrial com mostrador digital (dedicada a todo sistema reacional) transfere-se aproximadamente 100 kg de óleo bruto de mamona ao reator de aço inox de 200 L nominais de capacidade (Metalquim, São Paulo/SP), com o auxílio de uma bomba de pressão positiva. Adiciona-se, em seguida, etanol em 3:1 na proporção molar em relação ao óleo, também através de bombeamento e medição do peso por diferença de valores. A mistura é, então, pré-aquecida a 70°C sob agitação branda (40 rpm). O catalisador, preparado pela dissolução de 1,6% de NaOH (em relação à massa de óleo) em etanol (na proporção molar de 3:1 em relação ao óleo, totalizando uma proporção total de 6:1), é acrescentado à mistura reacional (através de funil de polipropileno diretamente sobre o meio reacional), vedando o bocal de visita do reator e dando início à reação. Esta é conduzida por 120 min a 130 rpm, sendo testada em 3 temperaturas: 75, 85 e 95°C.

Acidificação do meio reacional após catálise básica

Em escala de bancada (200 mL): A acidificação do meio reacional é realizada imediatamente ao final das reações de transesterificação básica, com a adição de quantidade estequiométrica de H₂SO₄ em relação ao NaOH utilizado na catálise, diretamente no balão ainda sob agitação e aquecimento. A reação é conduzida por mais 30 min, a 75°C. Ao término desse tempo o sal formado é filtrado com funil de Büchner acoplado a kitasato de 500 mL e papel filtro de 1 µm de porosidade. O sal retido no papel filtro é seco em estufa a 80°C por 4 h e quantificado por gravimetria. O filtrado é levado ao roto-evaporador para isenção do solvente e transferido a um funil de separação, onde permanece por 24 h.

Em escala de bancada (2 L): A acidificação do meio reacional é realizada imediatamente ao final das reações de transesterificação básica, com a adição de quantidade estequiométrica de H_2SO_4 em relação ao NaOH utilizado na catálise, diretamente no vaso reacional de bancada, ainda sob agitação e aquecimento. A reação é conduzida por mais 30 min, a $75^\circ C$. Ao término desse tempo, a mistura é levada diretamente ao roto-evaporador para isenção do solvente, não promovendo a remoção do sal. O filtrado é, então, transferido a um funil de separação, onde permaneceu por 24 h.

Em escala piloto (200 L): A acidificação do meio reacional é realizada imediatamente ao final das reações de transesterificação básica, com a adição de quantidade estequiométrica de H_2SO_4 em relação ao NaOH utilizado na catálise, diretamente no vaso reacional piloto, ainda sob agitação e aquecimento. A reação é conduzida por mais 30 min, à mesma temperatura da transesterificação básica em escala piloto (75 , 85 ou $95^\circ C$). Ao término desse tempo, a mistura é isenta de solvente utilizando o próprio aparato de destilação do sistema reacional, sendo, então, removida do reator e disposta diretamente (sem a remoção do sal formado) em um tanque de decantação de polipropileno (KS Instrumentos Industriais, Gravataí, RS) de corpo cilíndrico e fundo cônico com válvula globo no bocal inferior, permanecendo por 24 h.

Esterificação

Em escala de bancada (200 mL): Primeiramente determina-se o índice de acidez da fase superior obtida da separação dos produtos formados na transesterificação básica. Pesa-se em balão de fundo redondo de 250 mL a massa dessa fase superior para calcular a massa de ácidos graxos livres presentes. Adiciona-se, então, etanol em proporção molar de 60:1 e catalisador ácido H_2SO_4 a 10% em razão mássica, ambos em relação ao índice de acidez. A reação é conduzida sob agitação severa e temperatura de $75^\circ C$ por 120 min.

Em escala de bancada (2 L): Primeiramente determina-se o índice de acidez da fase superior obtida da separação dos produtos formados na transesterificação básica. Pesa-se em proveta de 2000 mL a massa dessa fase superior para calcular a massa de ácidos graxos livres presentes, dispendo, em seguida, ao reator de bancada (Marconi Ltda, Piracicaba/SP). Adiciona-se, então, etanol em proporção molar de 60:1 e catalisador ácido H_2SO_4 a 10% em razão mássica, ambos em relação ao índice de acidez. A reação é conduzida sob agitação severa e temperatura de $75^\circ C$ por 120 min.

Em escala piloto (200 L): Primeiramente determina-se o índice de acidez da fase superior obtida da separação dos produtos formados na transesterificação básica. Com o auxílio de uma bomba de pressão positiva, transporta-se essa fase superior ao reator piloto, realizando a pesagem e permitindo o cálculo da massa de ácidos graxos livres presentes. Adicionam-se, então, o etanol em proporção molar de 60:1, também através de bombeamento, e o catalisador ácido H_2SO_4 (por adição direta com funil de vidro) a 10% em razão mássica, ambos em relação ao índice de acidez. A reação é conduzida sob agitação severa (130 rpm) e mesma temperatura utilizada na transesterificação básica em escala piloto (75, 85 e 95°C) por 120 min.

Cromatografia em camada delgada

A análise qualitativa da formação da conversão dos TAGs a ésteres é realizada em cromatografia por camada delgada suportada por sílica. O solvente utilizado é uma mistura hexano:acetato de etila na proporção volumétrica de 7:3.

4.2.4 Tratamento do Biodiesel

Desativação do catalisador ácido em escala de bancada

A amostra utilizada é a de biodiesel obtido por catálise básica, acidificado e esterificado, apresentando, inicialmente, IA de $9,51 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$. Quatro métodos são testados: lavagem com água, lavagem com água salina, passagem por resina de troca iônica e reação com carbonato de sódio.

Lavagem com água: Uma massa de 50 g de amostra é disposta em funil de separação, sendo adicionada água destilada a 60°C, na proporção de 1:1 em relação volumétrica com o biodiesel. A lavagem é realizada com leve agitação e posterior decantação da fase aquosa. A fase éster é separada e novamente submetida ao procedimento de lavagem utilizando os mesmos critérios. Após cada lavagem são colhidas amostras para posterior análise do índice de acidez.

Lavagem com solução salina: É conduzida de forma análoga à lavagem com água pura, porém utilizando uma solução saturada de cloreto de sódio ($0,36 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Após cada lavagem são colhidas amostras para posterior análise do índice de acidez.

Passagem por resina de troca iônica: O procedimento de purificação utilizando a resina Amberlite® BD10DRY® é utilizado de acordo com metodologia informada no manual técnico do fabricante, Rohm e Haas. Para os testes laboratoriais é empregada uma coluna com relação altura:largura de 10:1, sendo a utilização de um suporte de leito necessária. A coluna de vidro de 150 mL com fundo de vidro sinterizado é preenchida em 1/3 pela resina sem qualquer tratamento prévio. Um excesso de amostra de, aproximadamente, 1 pol é mantido na parte superior da resina como medida de impedir a infiltração de ar no leito. Ao conjunto é acoplada uma bomba de vácuo com o objetivo de controlar indiretamente a vazão, apesar da possibilidade da utilização da gravidade como forma de escoamento no leito. A vazão é ajustada a 3 L.h^{-1} , de acordo com recomendações do fabricante. Faz-se, então, com que 50 mL de amostra permeiem o leito em duas situações distintas: na primeira empregando a mesma resina por 3 passagens de amostra e na segunda, utilizando uma nova quantidade de resina a cada uma das 3 passagens pelo leito. Após cada lavagem são colhidas amostras para posterior análise do índice de acidez.

Neutralização por carbonato de sódio sólido: Em um Erlenmeyer de 125 mL adiciona-se 50 mL de amostra e uma quantidade de Na_2CO_3 em relação estequiométrica com a quantidade de H_2SO_4 empregada para a catálise da etapa de esterificação. Essa relação, expressa em termos de massa, representa, aproximadamente, que a massa de sal deve ser 1,08 vezes a massa de ácido utilizada. A reação é mantida sob agitação com barra magnética e temperatura de 90°C por, aproximadamente, 30 min. Ao final, o sal formado é filtrado e a amostra de biodiesel reservada para análise de índice de acidez.

Determinação da umidade

A determinação da umidade do biodiesel é realizada pelo método Karl Fischer, EN ISO 12937.

Determinação dos teores de mono-, di- e triacilgliceróis, glicerol livre e total

Para a determinação do teor de glicerol livre, mono-, di- e triacilgliceróis nas amostras é utilizado o método ASTM D 6584, por GC-FID.

As faixas lineares são 0,005 a 0,05% (%m) para glicerol, 0,1 a 1% (%m) para monooleína e 0,05 a 0,5% (%m) para dioleína e trioleína. E concentrações constantes para os padrões internos de 0,1% (%m) para (S)-(-)-1,2,4-butanotriol e 0,8% (%m) para tricaprina. As

misturas dos padrões são sililadas com 100 μL de MSTFA (N-Metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) e tempo de reação de 20 min com posterior adição de 8 mL de *n*-heptano.

Em 100 mg de amostra são adicionados 100 μL da solução estoque de (S)-(-)-1,2,4-butanotriol, 100 μL da solução estoque da tricaprina e uma quantidade maior de reagente derivatizante, de 250 μL de MSTFA, segundo o método validado por Dias (2010). O tempo de reação de sililação é de 20 min com posterior adição de 8 mL de *n*-heptano.

As condições utilizadas são: coluna capilar de sílica fundida HT5 – 5% fenilpolisiloxano – carborano marca SGE, com dimensões 25 m x 0,32 mm D.I., 0,1 μm de espessura de filme; volume de injeção de 1 μL ; gás de arraste H_2 com velocidade linear de 50 cm.s^{-1} ; injetor *on-column* com técnica de injeção *simple on-column* e modo de injeção direta; temperatura no injetor de 70°C por 1 min. e 20°C.min⁻¹ até 380°C, por 15,31 min; detector *FID* a 380°C e com H_2 a 40 mL.min⁻¹, ar sintético a 400 mL.min⁻¹ e N_2 como gás *make-up* a 30 mL.min⁻¹.

O teor de glicerol total é calculado a partir dos valores obtidos da análise cromatográfica, uma vez que o glicerol total é a soma das quantidades de glicerol livre e glicerol combinado às moléculas de mono, di e triacilgliceróis. Assim, pode-se calcular o teor de glicerol total através da equação:

$$\%Gl_{TOTAL} = \%Gl_{LIVRE} + \left(\frac{M_{Gl}}{M_{MAG}} \cdot \%MAG \right) + \left(\frac{M_{Gl}}{M_{DAG}} \cdot \%DAG \right) + \left(\frac{M_{Gl}}{M_{TAG}} \cdot \%TAG \right)$$

As amostras foram analisadas pelo Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais – LACOM, da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo

5.1.1 Teor de umidade da semente

Conforme a Tabela 8, o percentual de água retirado da semente na secagem é significativo, uma vez que dados da literatura (FIGUEIREDO *et al.*, 2006; LUCENA *et al.*, 2006) sugerem valores de umidade próximos a 6,5% para sementes de mamona. Todavia, este parâmetro não é um empecilho ao processo desde que haja uma adequada secagem, previamente à extração mecânica. A presença de água livre na semente no momento da extração acarreta na menor intensidade da desnaturação das proteínas que estabilizam os esferossomos, que, por sua vez, contém o óleo. Logo, o rendimento do processo é sensivelmente mais baixo e há a ocorrência de incrustações que aumentam a pressão interna e a temperatura, o que gera a compactação do material e acarreta em danos diretos ao equipamento de extração, através de deformações da estrutura e desalinhamento de partes móveis, inclusive tornando as partes metálicas menos tenazes, isto é, mais expostas à ruptura.

Problemas de acondicionamento associados ao rigoroso clima da região – extremamente úmido – são fortes motivos para os valores de umidade obtidos.

Tabela 8: Percentuais mássicos de água removida da semente por secagem em estufa.

Amostras	Estufa (%)
1	9,38
2	9,43
3	9,20
4	8,45
5	8,90
6	8,90
7	8,76
8	9,40
9	9,60
10	8,54
Média	9,05 ± 0,41

5.1.2 Determinação do teor de óleo na semente

As extrações foram realizadas com o uso de hexano como solvente, comumente utilizado devido ao fato de ser o mais seletivo, possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água, o que evita misturas azeotrópicas (MORETTO e FETT, 1998).

Entretanto, o perigo da inflamabilidade, o custo elevado e sua toxicidade, justificam o estudo de substituintes ao seu uso, visando aplicações em maior escala. Assim, as determinações foram feitas, também, utilizando-se etanol como solvente, a fim de avaliar seu desempenho devido à maior polaridade frente ao hexano. Através dos resultados apresentados na Tabela 9, percebe-se um valor absoluto maior para a extração com etanol, o que levanta algumas suposições. Uma hipótese é a de que o etanol, por ser um solvente altamente polar, apresenta uma interação intermolecular forte o suficiente para extrair outros compostos também polares presentes na matriz, dissolvidos no óleo como, por exemplo, enzimas lipolíticas (aumento da acidez), proteínas, fosfatídeos (gomas), esteróis, ceras, tocoferóis, pigmentos, etc., aumentando a massa recuperada de amostra após a remoção do solvente e comprometendo o resultado do teor real de óleo na semente. Por outro lado, o uso de hexano, embora possua a vantagem da maior seletividade, apresenta eficiência de extração mais baixa, possivelmente devido à menor interação com as moléculas polares que compõe o óleo de mamona (principalmente os ricinoleatos).

Tabela 9: Valores experimentais obtidos na determinação do teor de óleo na semente de mamona utilizando etanol e hexano como solventes.

Amostras	Etanol (%)	Hexano (%)
1	45,63	40,12
2	46,01	40,89
3	45,87	40,34
Média	45,84 ± 0,19	40,45 ± 0,39

Em vistas da inconclusividade a respeito do teor de óleo na semente, dada a disparidade considerável de valores obtidos por meio do uso de etanol e hexano na extração, optou-se por investigar o índice de acidez e o espectrograma de infravermelho das amostras, como tentativa de associar essa diferença à presença de outros compostos que possam mascarar os resultados.

5.1.3 Determinação dos índices de acidez

A determinação dos índices de acidez das amostras revelou que o óleo obtido por extração com etanol apresenta, praticamente, o dobro da acidez em relação àquele extraído por hexano. Os resultados (Tabela 10) mostram, ainda, que para uma lavagem realizada com clorofórmio/água em 1:1:1 em massa (clorofórmio:água:amostra) no óleo extraído com etanol não reduziu a acidez. O uso da lavagem com água e clorofórmio (KARAOSSMANOGLU *et*

al., 1996), baseado na polaridade, foi uma tentativa de extrair da amostra outras substâncias (não graxas) que porventura poderiam estar contribuindo para o alto IA, porém os resultados, mais uma vez, não fornecem informações conclusivas.

Tabela 10: Índices de acidez para amostras de óleo extraídas com 1º) etanol, 2º) hexano e 3º) etanol com posterior lavagem com água/clorofórmio.

Solvente	Amostra	Massa de amostra (g)	Vol. de solução de NaOH 0,1 N (mL)	IA (mg _{KOH} ·g ⁻¹ amostra)
Etanol	1	2,15	4,20	10,96
	2	2,07	4,00	10,84
	3	2,05	4,10	11,22
	Média	2,09 ± 0,05	4,10 ± 0,10	11,01 ± 0,19
Hexano	1	2,05	2,00	5,47
	2	2,08	2,00	5,39
	3	2,04	1,90	5,23
	Média	2,06 ± 0,02	1,97 ± 0,06	5,36 ± 0,13
Etanol/ água+clorofórmio	1	2,06	4,10	11,17
	2	2,15	4,20	10,96
	3	2,09	4,10	11,01
	Média	2,10 ± 0,05	4,13 ± 0,06	11,04 ± 0,11

As amostras foram, então, submetidas à análise por espectroscopia em infravermelho com a intenção de identificar alguma possível banda característica de outro composto que não os característicos do óleo de mamona. Os espectrogramas são mostrados nas Figuras 16, 17 e 18.

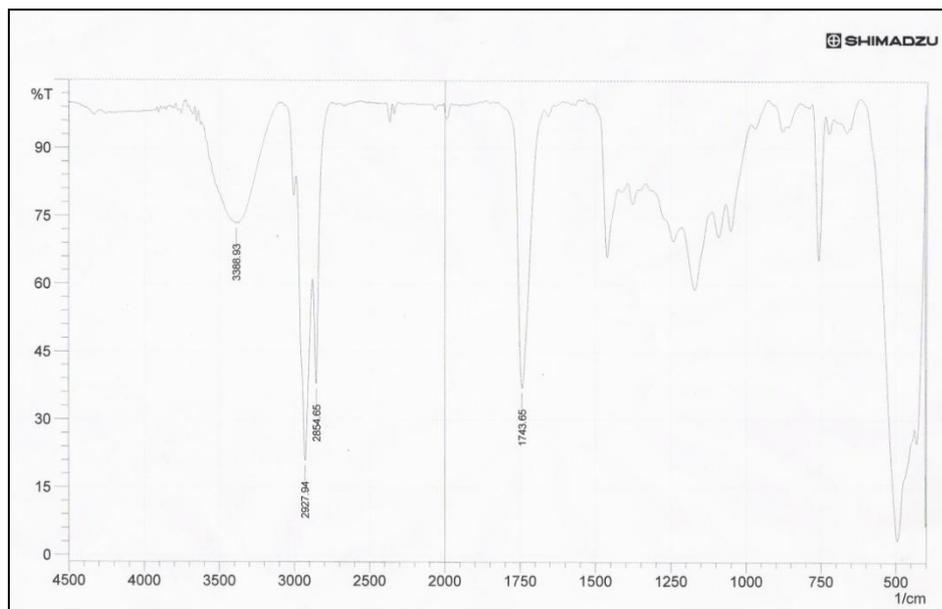


Figura 16 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com etanol.

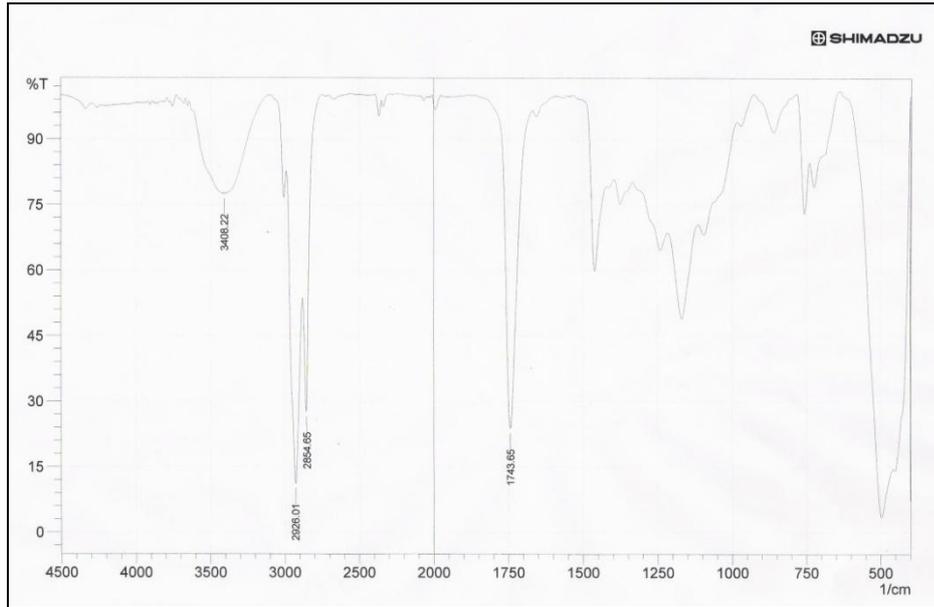


Figura 17 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com hexano.

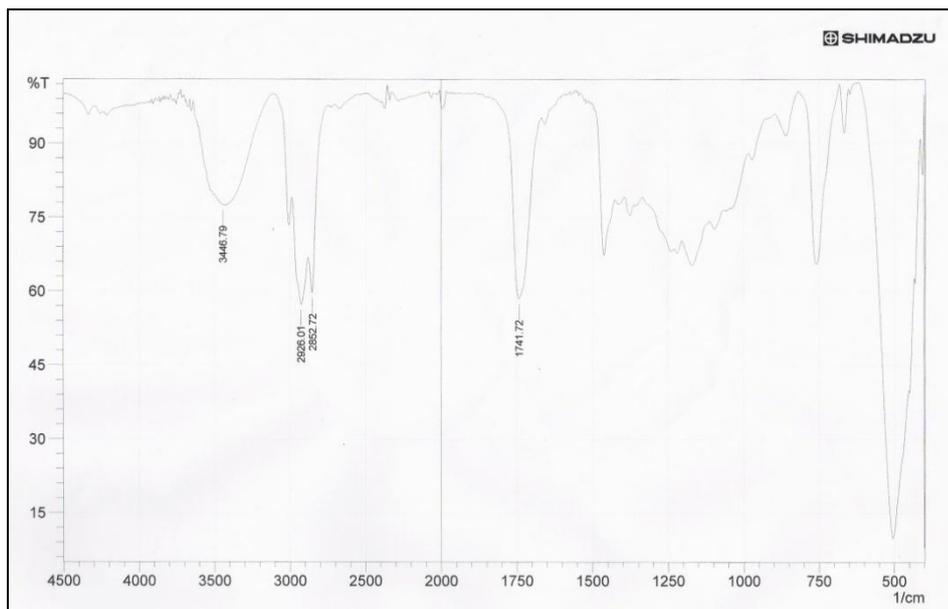


Figura 18 – Espectrograma para óleo de mamona extraído com etanol e lavado com água/clorofórmio.

Analisando os picos temos:

- 750 cm^{-1} : associado à etila e propila, possíveis contaminantes nos solventes, mais acentuado no etanol devido à proximidade dos tamanhos de cadeia.
- 1740-1750 cm^{-1} : associado ao grupo éster.

- 2850-2960 cm^{-1} : são associados à CH, CH₂ e CH₃.
- 3070-3500 cm^{-1} : são associadas a amins e/ou amidas, associadas e/ou livres. Se sobrepõe às bandas de 3200-3600, relativos ao -OH associado à longas cadeias.

Logo para o caso do óleo de mamona, a análise dos espectros é incapaz de diferenciar bandas provenientes de amins/amidas de hidroxilas ligadas à cadeias longas (caso do ácido ricinoléico), tornando inconclusiva qualquer tentativa de associar o elevado IA à presença de grupos de, por exemplo, derivados protéicos provenientes da matriz da oleaginosa. Ainda assim, os espectros não apresentaram significativa disparidade na região dessas bandas, a ponto de refletir tamanha redução do índice de acidez.

Portanto, uma hipótese plausível para a acidez seria a da alcoólise desse óleo pela ação do etanol durante a extração por Soxhlet, favorecido pelo aquecimento por longos períodos, o que não ocorre com a utilização do hexano, considerado de muito baixa reatividade por conta de sua apolaridade. Apesar disso, o etanol é mantido como solvente do processo, uma vez que não se pode associar seu mais alto rendimento à presença de outros compostos que não os característicos de tal matriz, ao menos nesse nível de análise. Embasando essa decisão, tem-se também o fato de que a produção do óleo em escala, neste trabalho, se dá de forma mecânica, uma vez que a obtenção do óleo por extração com solventes seria inviável quando empregada na agricultura familiar, principalmente com o uso de hexano, devido aos requisitos ambientais e de segurança vinculados a essa atividade.

5.1.4 Determinação da composição graxa

A composição graxa do óleo bruto de mamona processado em escala piloto apresentou picos característicos (Figura 19) dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico, linolênico e ricinoléico, além dos ácidos araquídico e erúcido.

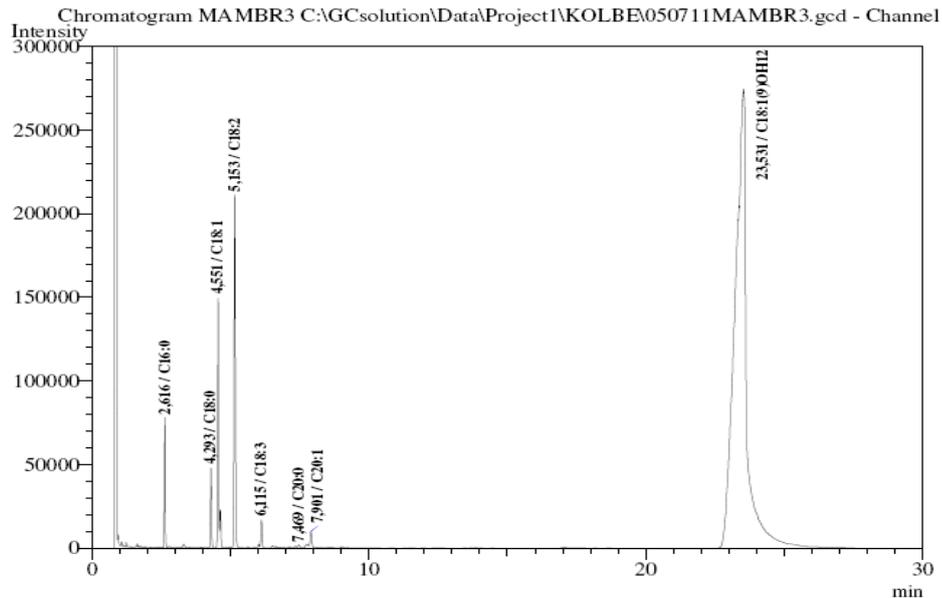


Figura 19 – Cromatograma da determinação da composição graxa do óleo de mamona obtido de sementes do fenótipo AL Guarani do projeto BIOSUL.

A composição obtida (Tabela 11) se mostra coerente com resultados encontrados na literatura (NDIAYE, 2005). Como comentado anteriormente, o alto teor de ricinoleatos (88,08%) tem grande influência na alta viscosidade do óleo de mamona.

Tabela 11: Composição graxa do óleo de mamona obtido de sementes do fenótipo AL Guarani do projeto BIOSUL.

Tr	Ácido Graxo	Fórm. Oleoquímica	Composição (%) Amostra	Composição (%) Ndiaye, 2005
2,61	Metil Hexadecanoato	C16:0	1,42	1,4
4,29	Metil Octadecanoato	C18:0	0,85	0,9
4,55	Metil Octadecenoato	C18:1	2,95	3,5
5,15	Metil Linoleato	C18:2	5,17	4,9
6,12	Metil Linolenato	C18:3	0,49	0,3
7,47	Metil Eicosanoato	C20:0	0,68	-
7,90	Metil Eicosenoato	C20:1	0,36	-
23,53	Metil Ricinoleato	C18:1(9)-OH(12)	88,08	88,9

Foi calculado, ainda, a partir da composição graxa obtida, os valores para os índices de iodo (II), saponificação (IS) e hidroxila (IH), bem como a massa molar do óleo.

Índice de saponificação é a quantidade de álcali (miligramas de KOH) requerida para saponificar um grama de óleo. Índice de iodo é a quantidade de halogênio (centigramas de I₂) requerida para saturar as ligações duplas de um grama de óleo. Índice de hidroxila é a quantidade de hidroxilas que reagem com ácido etanóico (anidrido acético), expresso em gramas de KOH por grama de óleo. As equações e os valores obtidos para os índices são apresentados a seguir:

$$II = 300 \cdot M_{I_2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{z_{iTG} \cdot l_{iTG}}{M_{iTG}} = 84,96 \text{ cg}_{I_2} \cdot g_{\text{óleo}}^{-1}$$

$$IS = 3000 \cdot M_{KOH} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{z_{iTG}}{M_{iTG}} = 181,76 \text{ mg}_{KOH} \cdot g_{\text{óleo}}^{-1}$$

$$IH = 3000 \cdot M_{CH_3COOH} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{z_{iTG} \cdot h_{iTG}}{M_{iTG}} = 170,08 \text{ mg}_{KOH} \cdot g_{\text{óleo}}^{-1}$$

$$M_{TG} = \sum_{i=1}^n z_{iTG} \cdot M_{iTG} = 926,57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remetendo os valores à Tabela 2 (página 10), percebemos que os valores de II e IS se enquadram segundo a norma ASTM (2007), sendo que o IH está apenas ligeiramente acima do estabelecido na norma (160 a 168 mg_{KOH}·g⁻¹_{óleo}).

5.2 Produção do óleo de mamona

5.2.1 Secagem e extração

A secagem das sementes de mamona em escala piloto (Figura 20) é não só a primeira operação para obtenção do óleo, mas também a mais importante, devido à grande influência exercida no rendimento final. Com a finalidade de promover uma melhoria em termos de produtividade, realizou-se o estudo de avaliação dos tempos de secagem utilizando o secador rotativo com capacidade de 30 kg. Essa melhoria se expressa em termos de ganho de tempo em detrimento da dinâmica de aquecimento do equipamento e sementes e também entre os ciclos de secagem.



Figura 20 – Secador rotativo Scott Tech SMR 610 utilizado na secagem das sementes.

No estudo da evolução da temperatura na secagem, já nas duas primeiras avaliações (Figuras 21 e 22), os resultados se mostram promissores, uma vez que fica evidente um ganho de tempo entre as duas situações testadas.

A temperatura de 130°C, além de ser a temperatura indicada pelo próprio fabricante do equipamento para a extração deste tipo de oleaginosa, foi também, previamente testada e verificada como sendo a faixa ótima ($130 \pm 5^\circ\text{C}$) onde é exequível a extração do óleo de tal forma que o extrudato (lodo de extração) apresente fácil escoamento. Do contrário, semelhantemente à situação de excesso de umidade na semente, podem ocorrer problemas de incrustação de material em caso de temperaturas excessivamente altas. No caso de temperaturas mais baixas, há a queda drástica do rendimento da operação, com a produção de uma torta de extração extremamente oleosa, além da expulsão violenta de óleo e umidade remanescente, provocando perda de material e tornando perigoso o manuseio do equipamento.

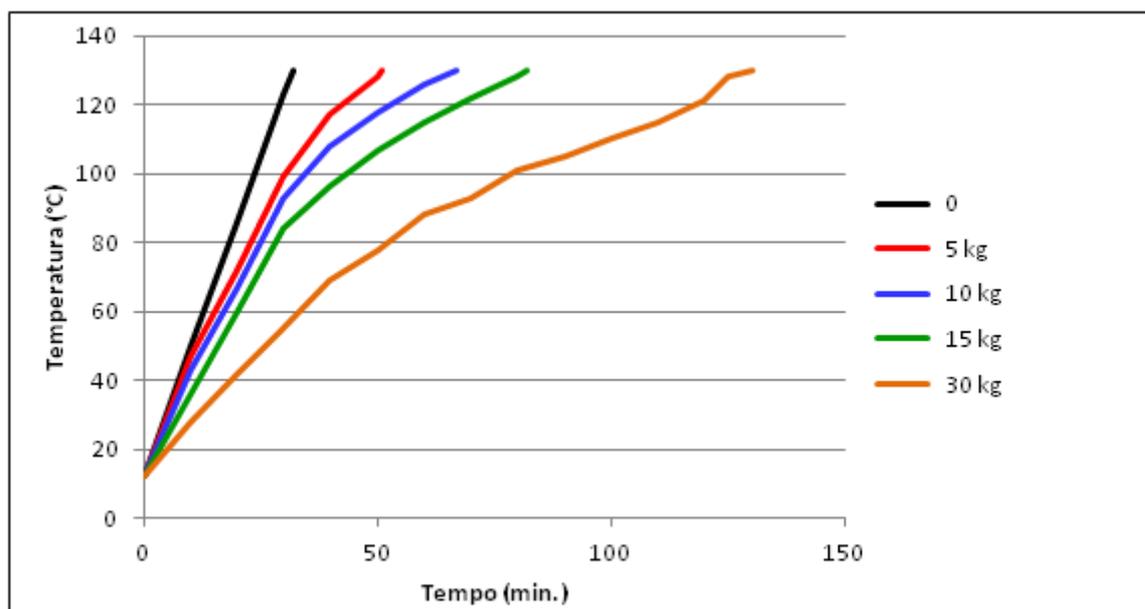


Figura 21 – Evolução térmica da etapa de secagem com secador inicialmente carregado.

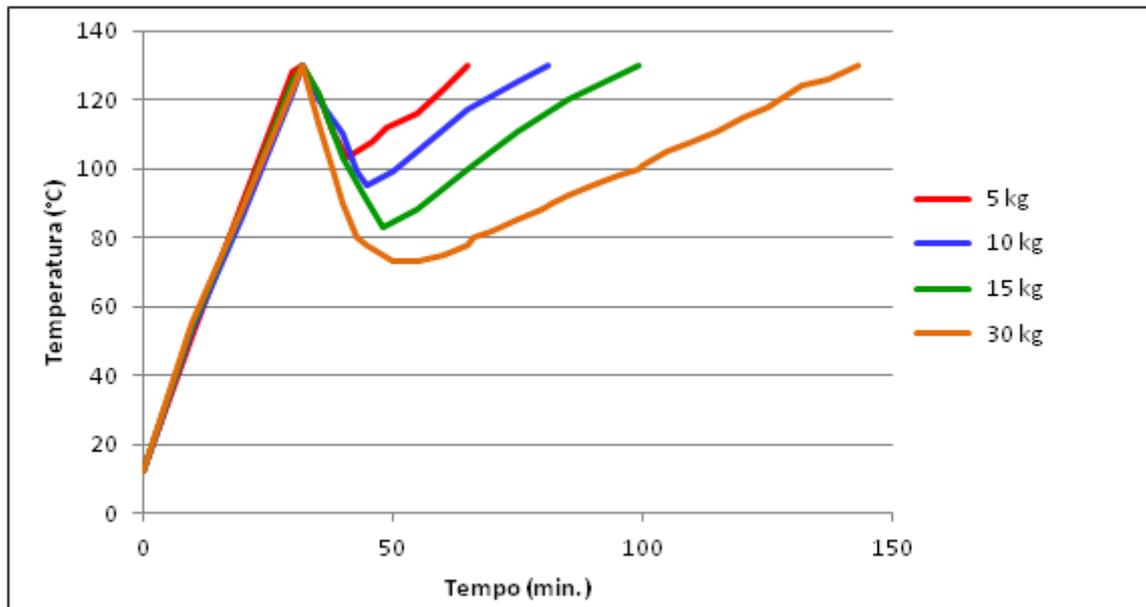


Figura 22 – Evolução térmica da etapa de secagem com secador inicialmente descarregado.

A Tabela 12 mostra um ganho de tempo considerável no método de secagem que parte com o equipamento carregado, representando uma média de ganho de tempo de 16,3%.

Tabela 12: Comparação dos tempos de secagem, partindo sem carga e com carga.

Carga	Tempo para atingir 130°C (min.)		Ganho de tempo (%)
	Inicialmente descarregado	Inicialmente carregado	
5 kg	65	51	21,5
10 kg	81	67	17,3
15 kg	99	82	17,2
30 kg	143	130	9,1

De acordo com os resultados, avalia-se como um ganho considerável de tempo, reduzindo o gasto energético e, principalmente, gerando melhor aproveitamento da jornada de produção.

Partindo do melhor cenário (secagem com equipamento inicialmente carregado), realizou-se nova avaliação (Figura 23) ao longo de uma carga de 60 kg, o equivalente a duas cargas completas da situação de 30 kg. Esta última foi escolhida como referência para que se tornasse possível avaliar o ciclo completo de todas as situações testadas, uma vez que a carga de 30 kg é a de dinâmica mais lenta.

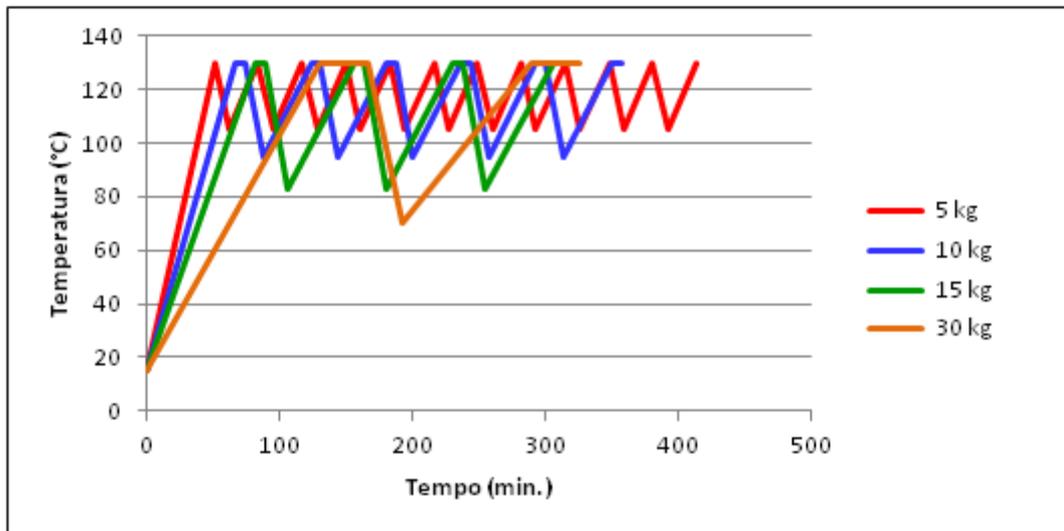


Figura 23 – Comportamento térmico entre ciclos com diferentes cargas parciais para um total de 60 kg de semente.

Dada a vantagem observada para as situações de 15 e 30 kg de carga, essas foram reavaliadas ao longo de um maior número de extrações consecutivas (Figura 24), neste caso, para um total de 120 kg de semente, representando quatro cargas completas para a situação de 30 kg.

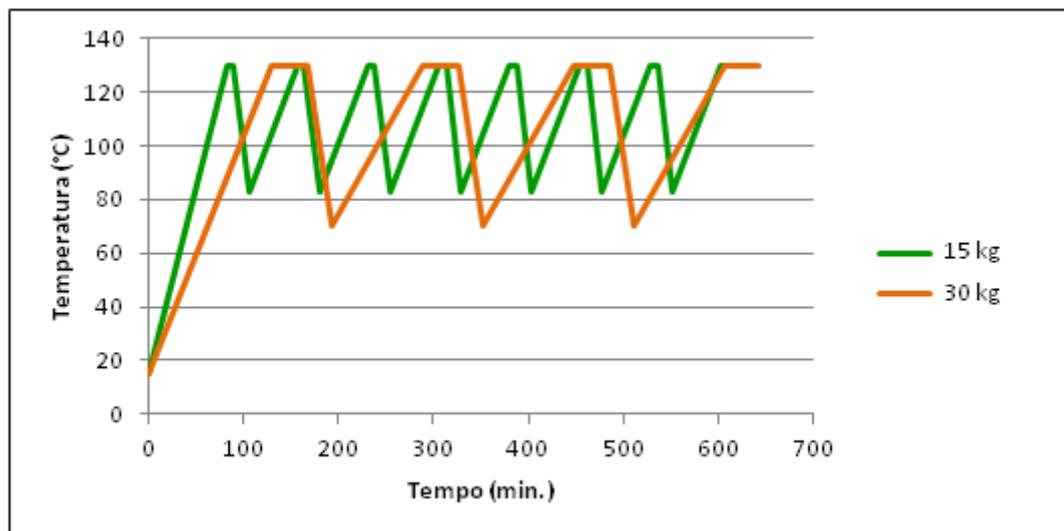


Figura 24 – Comportamento térmico entre ciclos das cargas de menor tempo operacional para um total de 120 kg de semente.

Percebe-se que ao longo da extração de cada carga parcial a diferença de tempo entre as duas situações é incrementada, com um ganho crescente de tempo (Tabela 13) quando utilizada a secagem com carga de 15 kg em relação da carga de 30 kg de semente.

Tabela 13: Comparação dos tempos (min.) de secagem para cargas de 15 e 30 kg ao longo de carga total de 120 kg de semente.

Ciclo	Tempo para carga de 15 kg (min)	Tempo para carga de 30 kg (min)	Ganho de Tempo (min)
1	164	167	3
2	313	326	13
3	462	485	23
4	611	644	33

Através da análise da regressão linear (Figura 25), pode-se prever o ganho de tempo total para uma dada carga total de sementes a serem processadas ao longo de uma jornada de trabalho, por exemplo.

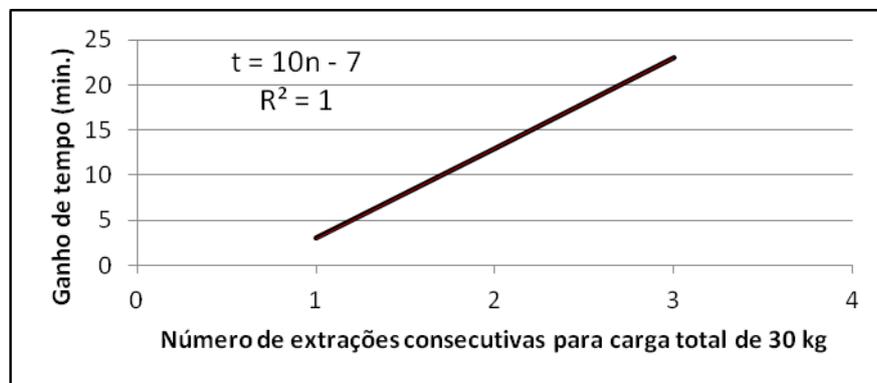


Figura 25 – Regressão linear como estimativa de ganho de tempo da secagem com carga de 15 kg em relação à de 30 kg de acordo com o número de ciclos de extração.

Cabe ressaltar, que a variação de temperatura ao longo da operação devido à heterogeneidade das sementes quanto ao teor de água, da convecção dentro do secador e do pequeno *overshoot* da variável controlada, não influi consideravelmente na efetividade da operação nem as tomadas de temperatura em tempos pré-estabelecidos. Os resultados obtidos corroboram a ideia de ganho de tempo de operação da etapa de secagem da semente para o processo de extração de óleos vegetais, neste caso, mamona. Esse “ganho” de tempo na referida operação reflete em menores custos com energia, garantindo maior produtividade e consequente competitividade do produto final.

Adotou-se, então, a carga parcial de 15 kg como a melhor situação e procedeu-se com a secagem de uma carga de sementes com posterior extração para a obtenção do óleo bruto. A Tabela 14 apresenta o acompanhamento dessa operação onde se conta com quatro ciclos de 15 kg, totalizando 60 kg de semente a serem prensadas. A coluna da extrema direita mostra as quantidades adicionadas (evidenciados pelo sinal de ‘+’) no secador e também as quantidades

retiradas (evidenciados pelo sinal de '-'). A diferença destas quantidades resulta na massa de água removida da matéria-prima.

Tabela 14: Acompanhamento da evolução térmica ao longo do processo de secagem de sementes com carga inicialmente carregada com 15 kg.

Ciclo	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Massa de sementes (kg)
1°	0	12	+15,1
	10	36	
	20	60	
	30	84	
	40	96	
	50	107	
	60	115	
	70	122	
	80	128	
	82	130	-7,1
	89	130	-6,8
2°	90	130	+15,0
	93	120	
	99	100	
	105	83	
	123	100	
	145	120	
	156	130	-7,0
	163	129	-6,7
3°	165	129	+15,0
	168	120	
	174	100	
	180	83	
	198	100	
	220	120	
	231	130	-7,0
	238	130	-6,7
4°	239	129	+15,0
	242	120	
	248	100	
	254	83	
	272	100	
	294	120	
	305	130	-7,0
	312	130	-6,7

A Figura 26 mostra que a dinâmica de secagem utilizando a carga parcial de 15 kg é coerente com o previsto no estudo, onde no pico de cada ciclo, quando é atingido o valor de 130°C, são realizadas as extrações, após a pesagem da massa de sementes retirada do secador para a medição de umidade.

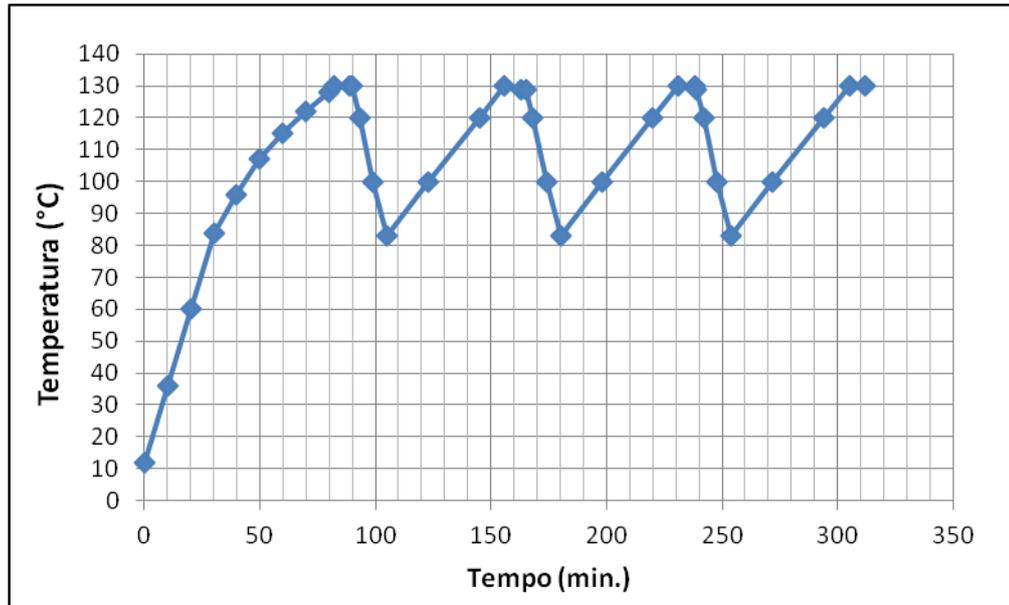


Figura 26 – Representação gráfica do comportamento de secagem com carga inicialmente carregada com 15 kg de sementes.

Os valores obtidos na prensagem são mostrados na Tabela 15. Além da umidade pode-se avaliar a proporção lodo:torta gerado na prensagem e qualificar essas duas correntes de processo quanto à suas composições, de acordo com o óleo residual na torta e dos sólidos em suspensão no óleo, que confere a consistência lodosa.

Tabela 15: Resultados para umidade e parâmetros de desempenho da prensa mecânica.

Ciclo	Umidade (%m)	Lodo (%m)	Torta (%m)	Óleo residual na torta (%m)	Sólidos em suspensão no lodo (%m)
1°	7,95	61,00	39,00	16,74	28,50
2°	8,67	60,32	39,68	16,96	28,08
3°	8,28	61,08	38,92	16,41	28,25
4°	8,72	60,57	39,43	16,52	28,77
Média	8,41 ± 0,36	60,74 ± 0,36	39,26 ± 0,36	16,66 ± 0,24	28,40 ± 0,30

Percebe-se uma baixa eficiência da prensa mecânica contínua (Figura 27) no que diz respeito à qualidade do óleo obtido, devido ao alto teor de sólidos presentes, e em termos de rendimento, dado o alto teor de óleo residual contido na torta de extração. A filtração direta desse óleo com alto teor de particulados é inviável, devido à rápida saturação do meio

filtrante, além da demanda excessiva do motor vinculado à bomba de pressão positiva que conduz o fluido até a câmara do filtro. O entupimento das tubulações devido a incrustações e à corrosão de acessórios de linha também devem ser levados em conta, além do elevado gasto energético da operação nessas condições. Todos estes fatores apontam para o uso de um agente redutor de viscosidade com a finalidade de facilitar a decantação, eliminando os problemas de saturação do meio filtrante com a alta concentração de sólidos.



Figura 27 – Extrator Scott Tech ERT 60II utilizado na obtenção de óleo bruto de mamona.

A extração mecânica das sementes se dá, propriamente, em uma câmara perfurada no extrator de eixo helicoidal, disposta a 15 cm do ponto de alimentação, onde um aumento gradual do diâmetro desse eixo ao longo de 20 cm faz com que as sementes sejam trituradas e compactadas, promovendo a quebra das paredes celulares e o rompimento dos esferosomos da amêndoa, liberando assim o óleo, misturado a uma alta quantidade do material particulado fino e que é coletado em um recipiente de polietileno. A torta de extração, formada, principalmente, pela casca e amêndoa da semente sai por uma abertura traseira, após ser expelida pelo equipamento ao final do curso do eixo, sendo coletada em recipiente adequado e armazenada. A torta de extração se apresentou de forma bastante variada de acordo com a umidade da semente na saída do secador e mesmo da temperatura no final de curso do eixo de extração, variando desde um fino granulado pouco oleoso até tiras contínuas, bastante compactadas e maior teor de óleo residual.

Obtém-se, dessa forma, uma mistura oleosa de coloração marrom escuro devido ao alto teor de sólidos em suspensão provenientes de partículas da amêndoa e da casca da semente que são carregadas pelo óleo no momento da extração. Esses particulados apresentam-se em, principalmente, duas granulometrias: uma mais grosseira e de fácil decantação, e a segunda com tamanho muito reduzido, caracterizando um pó fino de coloração escura, sendo comumente chamado de farinha, que se mantém em suspensão independentemente da temperatura do óleo e do tempo de decantação do mesmo, e que, aliado à alta viscosidade do

óleo de mamona, confere ao óleo bruto uma aparência e consistência de lodo, o que inviabiliza a filtração direta.

5.2.2 Perfis de decantação dos sólidos em suspensão

Para contornar o problema de inviabilidade de filtração do lodo, utilizou-se do método de adição de etanol ao lodo de extração, provocando a redução de sua viscosidade, ou, sua visco-redução. Isso se dá pelo fato de o etanol solubilizar as moléculas de triacilglicerol, principalmente ocupando os sítios polares das hidroxilas dos ricinoleatos e, reduzindo assim as fortes ligações de hidrogênio que conferem a alta viscosidade característica do óleo de mamona e, permitindo assim, a decantação dos sólidos em suspensão. O termo “visco-redução”, o qual se tomou emprestado, é muito empregado na indústria do refino de petróleo e designa a operação de redução da viscosidade da mistura de hidrocarbonetos residuais pesados através de craqueamento (do inglês, *cracking* – quebra) a temperaturas moderadas, diferentemente de outros processos de quebra que utilizam condições mais severas. Logo, embora os dois métodos apresentem mecanismos totalmente distintos, carregam em si um objetivo em comum, que é o de reduzir a viscosidade de um fluido.

Logo, em posse de um método eficaz para a decantação dos particulados em suspensão, decidiu-se estudar a relação da velocidade da operação em detrimento de suas condições, sendo a proporção de óleo:etanol a variável manipulada. Assim, realizaram-se testes de sedimentação, onde a Tabela 16 apresenta os resultados para as tomadas de altura em detrimento de tempos pré-estabelecidos.

Tabela 16: Tomadas de altura obtidas em intervalos de tempo pré-definidos para as cinco proporções óleo:etanol testadas.

3:1		2:1		1:1		1:2		1:3	
Tempo (min)	Altura (cm)								
0	20,0	0	20,0	0	20,0	0	20,0	0	20,0
5	19,5	5	19	5	18	2	14,3	2	13,3
15	19	15	18	10	15,7	5	10,9	5	9,3
30	18,5	30	17	15	13,4	15	8,7	15	5,8
60	18	60	16,5	20	12,3	20	7,1	20	4,4
180	14	120	14	30	11,4	30	6,5	25	3,6
1440	12	180	12	60	9,4	60	5,1	30	2,7
2880	11	1440	8,5	240	8	120	4,8	60	2,2
5760	9,9	2880	7,8	1440	5,7	720	4,1	120	1,8

Plotando os valores obtidos e realizando o ajuste exponencial para as curvas (Figuras 28 a 32), temos:

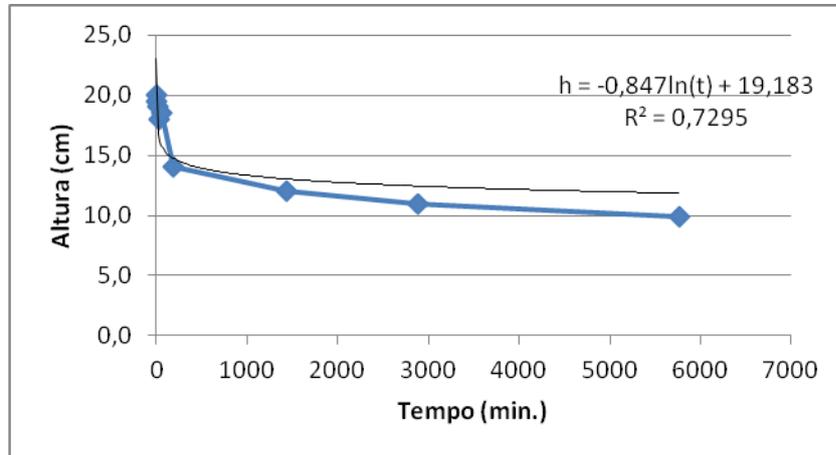


Figura 28 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 3:1 de óleo:álcool.

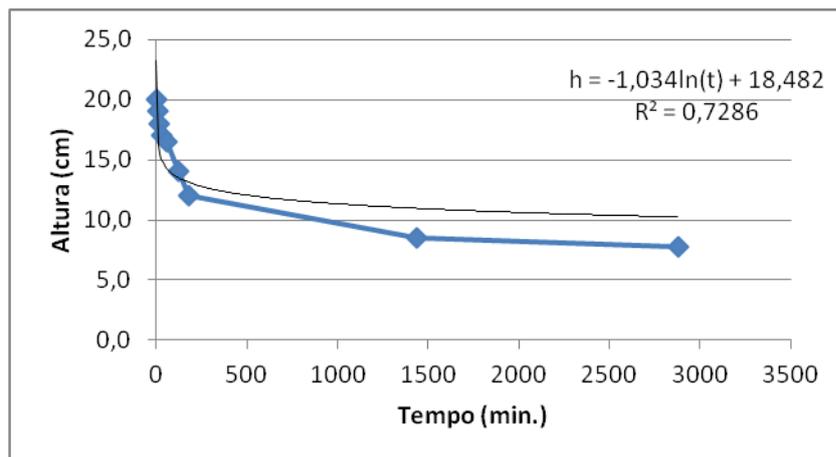


Figura 29 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 2:1 de óleo:álcool.

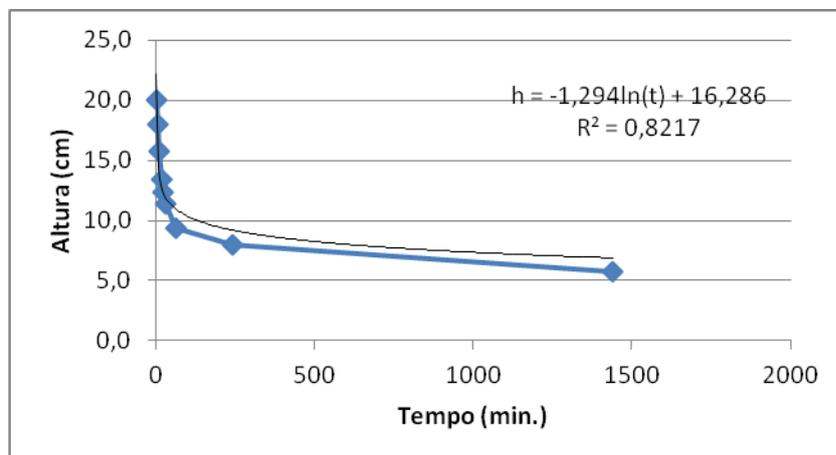


Figura 30 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:1 de óleo:álcool.

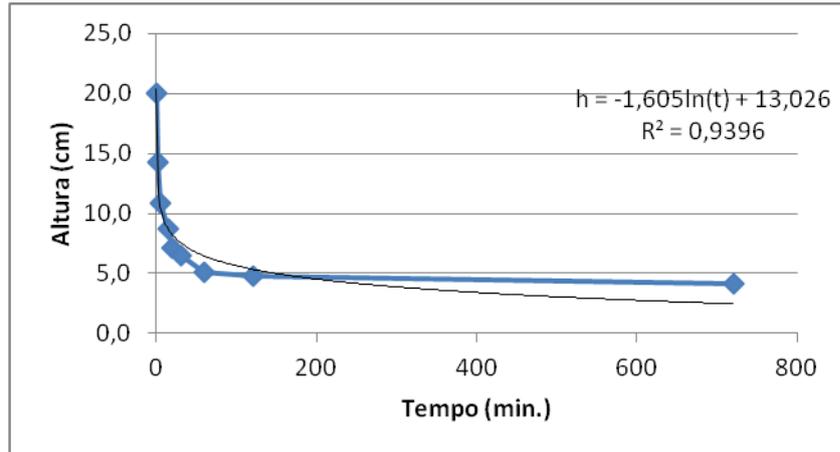


Figura 31 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:2 de óleo:álcool.

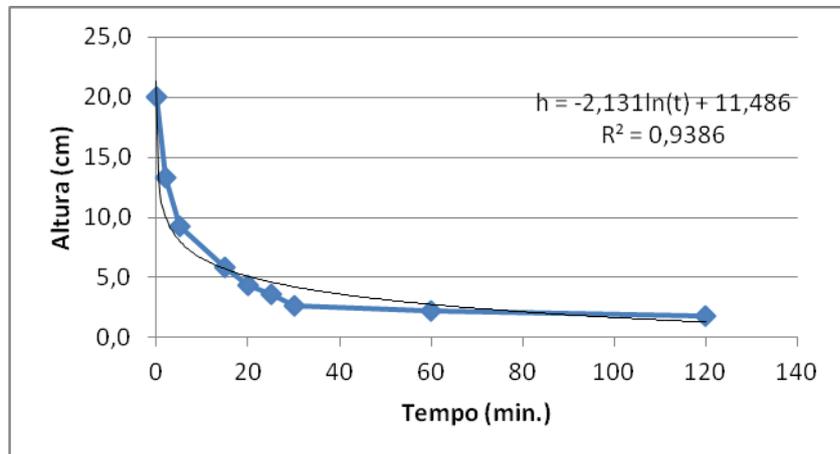


Figura 32 – Ajuste logarítmico para a curva de decantação na proporção 1:3 de óleo:álcool.

Em seguida, derivando as equações de ajuste das cinco curvas e substituindo os tempos pré-estabelecidos (Tabela 17), obtiveram-se as velocidades pontuais, calculando, em seguida, as velocidades médias.

$$\frac{dh_a}{dt} = v_a = -\frac{0,847}{t} \quad \text{eq.1}$$

$$\frac{dh_b}{dt} = v_b = -\frac{1,034}{t} \quad \text{eq.2}$$

$$\frac{dh_c}{dt} = v_c = -\frac{1,294}{t} \quad \text{eq.3}$$

$$\frac{dh_d}{dt} = v_d = -\frac{1,605}{t} \quad \text{eq.4}$$

$$\frac{dh_e}{dt} = v_e = -\frac{2,131}{t} \quad \text{eq.5}$$

Tabela 17: Velocidades pontuais e médias para as cinco proporções, calculadas a partir da derivação das equações de ajuste de altura por tempo.

Tempo (min.)	V _a (cm.min ⁻¹)	V _b (cm.min ⁻¹)	V _c (cm.min ⁻¹)	V _d (cm.min ⁻¹)	V _e (cm.min ⁻¹)
2	-	-	-	0,8025	1,0655
5	0,1694	0,2068	0,2588	0,3210	0,4262
10	-	-	0,1294	-	-
15	0,0565	0,0689	0,0863	0,1070	0,1421
20	-	-	0,0647	0,0803	0,1066
25	-	-	-	-	0,0852
30	0,0282	0,0345	0,0431	0,0535	0,0710
60	0,0141	0,0172	0,0216	0,0268	0,0355
120	-	0,0086	-	0,0134	0,0178
180	0,0047	0,0057	-	-	-
240	-	-	0,0054	-	-
720	-	-	-	0,0022	-
1440	0,0006	0,0007	0,0009	-	-
2880	0,0003	0,0004	-	-	-
5760	0,0001	-	-	-	-
Veloc. Média (cm.min⁻¹)	0,0342	0,0429	0,0763	0,1758	0,2437

Esses valores representam, em termos gerais, a eficiência de decantação de cada situação, servindo como parâmetro de projeto no caso de estudo de viabilidade econômica e projeto de equipamentos para tal finalidade. Assim, no gráfico (Figura 33) que relaciona essas velocidades médias com as proporções, tem-se:

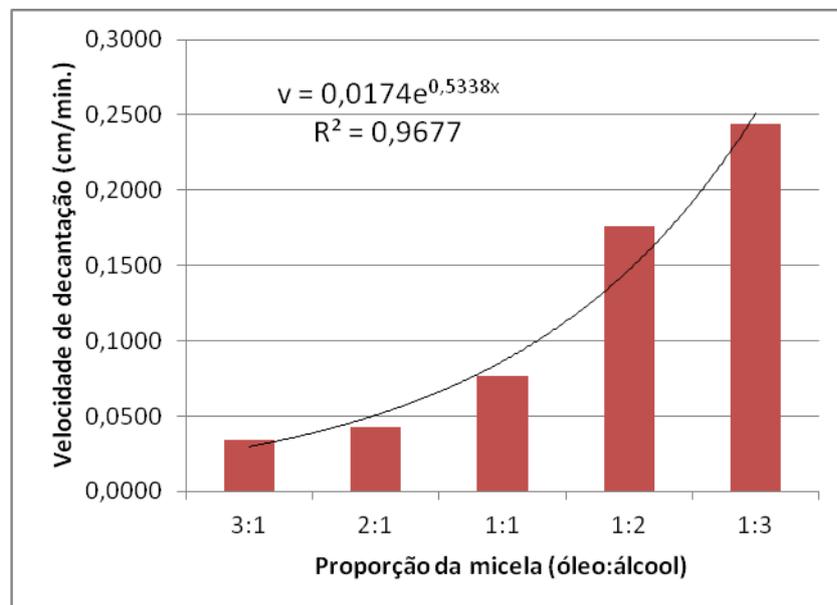


Figura 33 – Ajuste exponencial para a tendência das velocidades médias das proporções estudadas.

Onde x representa a divisão do primeiro pelo segundo termo da proporção, p. ex., 3:1 como $3/1$, ou 3, da mesma forma que 1:2 como $1/2$, ou 0,5.

A Tabela 18 apresenta, ainda, a equivalência da proporção mássica estudada, na forma das proporções volumétrica e molar.

Tabela 18: Equivalência das proporções estudadas em termos volumétricos e molares.

Proporção mássica	Proporção volumétrica	Proporção molar	Velocidade média (cm.min ⁻¹)
3:1	2,5:1	1:6,7	0,0342
2:1	1,25:1	1:13,5	0,0429
1:1	1:1,2	1:20,2	0,0763
1:2	1:2,4	1:40,4	0,1758
1:3	1:3,6	1:60,6	0,2437

Realizados os cálculos para avaliação da cinética de sedimentação da situação proposta, pode-se concluir pelo favorecimento dinâmico deste sistema quanto maior for a proporção de etanol, como já era esperado, devido à alta redução da viscosidade da mistura, o que também reduz drasticamente a interação dos sólidos em suspensão com a densa molécula de triricinoleato de glicerol.

Por fim, optou-se pela proporção de 1:1, baseado na relação satisfatória entre tempo de decantação e quantidade de etanol despendida na operação, visto que a execução desta etapa em escala piloto despence uma quantidade significativa do álcool em questão, encarecendo o processo. A Figura 34 ilustra as etapas da visco-redução para a proporção óleo:etanol escolhida.

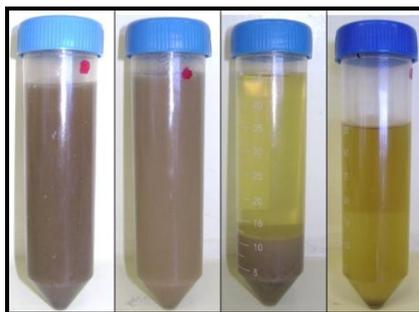


Figura 34 – Da esquerda para a direita: lodo de extração, mistura lodo/etanol, particulados decantados e micela (fase superior), óleo bruto isento de solvente.

Ainda na tentativa de reduzir o conteúdo de óleo presente no lodo resultante do processo de decantação, realizaram-se testes com o uso de uma prensa hidráulica (Figura 35). A idéia foi tornar seca e compacta a farinheta residual, onde o teor máximo ideal de óleo é tido como 1,5% em massa para que não haja problemas de impermeabilização do solo por parte desta quando utilizada como fertilizante.



Figura 35 – Prensa hidráulica e acessórios utilizados na prensagem do lodo de extração.

Observados os resultados em diferentes escalas (Tabela 19), embora haja redução significativa do teor de óleo residual no lodo, observa-se que o valor remanescente não é baixo o suficiente para os fins de utilização como fertilizante, podendo ocasionar a impermeabilização do solo. Conclui-se, então, pela inviabilidade do método para desengordurar o lodo residual gerado na etapa de decantação. O principal fator a contribuir com isto é a baixa sofisticação do equipamento, alta viscosidade do lodo, dificultando a percolabilidade do óleo por entre as partículas sólidas e fibras das paredes do filtro.

Tabela 19: Teor de óleo final para teste em pequena e grande escala.

Parâmetros	Pequena escala	Grande escala
Massa de lodo (kg)	2	45
Teor inicial de óleo (%m)	28,09	28,09
Pressão máxima aplicada (ton.m ⁻²)	1,5	15
Teor final de óleo (%m)	12,18	13,97

Além dessa tentativa sem êxito, outro método para a separação óleo/sólidos foi testado sem apresentar resultados satisfatórios (ver Apêndice).

5.2.3 Filtração

A filtração da micela (Figura 36) obtida após a decantação dos sólidos ocorre facilmente e a velocidade depende diretamente da proporção de etanol utilizada na mistura como agente redutor de viscosidade. Quanto maior a redução da viscosidade, melhor é o escoamento da micela devido à menor interação com os sólidos, pois menores serão as forças de cisalhamento entre os componentes. Um pequeno percentual mássico de 0,2% desses sólidos ainda persiste em suspensão após a decantação sendo que após a filtração com *bag* de 1 micra o percentual final fica em torno de 0,05%.



Figura 36 – Filtro Hayward (esq.) utilizado na obtenção da micela, filtração na Usina BIOSUL (centro), farinhaeta retida no bag (sup. dir.) e micela filtrada (inf. dir.).

5.2.4 Recuperação de Etanol

A quantificação da recuperação de etanol (Figura 37) foi realizada com a finalidade de prever a quantidade efetivamente perdida de etanol durante o processo e mesmo na etapa de destilação. Esse parâmetro é importante, pois serve como informação para um possível estudo econômico do processo e é indicativo da eficiência dos equipamentos e da operacionalização do sistema.



Figura 37 – Recuperação de solvente em escala piloto utilizando o sistema de destilação do reator.

A Tabela 20 mostra os valores de recuperação de etanol nas fases de remoção de solvente da micela e nas reações de transesterificação básica e de esterificação. Os valores representam a média de três amostras.

Tabela 20: Recuperação de etanol nas etapas de processo em escala piloto.

Processo	Etanol recuperável* (kg)	Etanol recuperado (kg)	Recuperação (%)
Micela	45,3	40,2	88,6 ± 0,66
Transesterificação	7,2	6,4	88,0 ± 0,76
Esterificação	42,9	38,5	87,9 ± 0,38

*partindo do pressuposto que todo etanol estequiométrico seja consumido nas reações

Nota-se que, embora haja a utilização de etanol em uma etapa menos nobre, como a visco-redução, a recuperação do mesmo se dá em níveis consideráveis e está associada em grande parte aos equipamentos que compõem o sistema de destilação, visto que não há adequada vedação em alguns pontos.

5.2.5 Rendimentos da produção de óleo

Após a obtenção do óleo bruto de mamona, pode-se calcular o rendimento deste em relação à massa de sementes úmidas, que ficou na média de 33,00% e o rendimento em relação à massa de sementes secas, 36,37%. Esses valores representam uma eficiência do processo completo de extração em torno de 75,23%, referente à quantidade de óleo efetivamente disponível ao final do processo dividido pelo teor de óleo na semente. Essa eficiência é considerada baixa, uma vez que não se pode associá-la a perdas inerentes de processo, e sim porque a torta de extração contém ainda em torno de 16% (em massa) de óleo e, também, a farinha resultante da decantação apresenta teores próximos a 28% (em massa).

No que diz respeito à qualidade do óleo, seu índice de acidez ficou em torno de 8,9 $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{óleo}}$, como apresentado na Tabela 21.

Tabela 21: Índice de acidez para o óleo bruto de mamona ao final do processo de secagem e extração.

Amostra	Índice de Acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)
1	9,01
2	8,85
3	8,96
4	8,70
5	9,00
Média	8,91 ± 0,13

Esse índice de acidez, inferior ao obtido para o mesmo óleo quando extraído pelo método de Soxhlet, coincide com a hipótese de que a alcoólise tem influência direta. Com a finalidade de investigar se as etapas do processo em escala piloto também têm contribuição para elevado índice de acidez do óleo, mediu-se tal índice ao longo das etapas do processo de extração. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Acompanhamento do índice de acidez ao longo das etapas de produção do óleo (em ordem de procedência).

Amostra	Índice de Acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)
Semente úmida	$7,54 \pm 0,11$
Semente seca	$7,60 \pm 0,15$
Lodo	$7,50 \pm 0,12$
Torta	$7,52 \pm 0,21$
Farinheta	$7,80 \pm 0,34$
Micela	$7,82 \pm 0,31$
Óleo bruto	$8,91 \pm 0,13$

Percebe-se que ao longo das etapas de condicionamento das sementes com a secagem, a extração e a decantação dos sólidos não contribuíram para elevar o índice de acidez. O valor sofreu pequeno incremento apenas durante a remoção de solvente da micela, onde, de forma semelhante à extração por Soxhlet, provoca a alcoólise do óleo, porém ocorre por um período consideravelmente mais curto, contribuindo em menor grau para a acidificação.

5.3 Produção do biodiesel

5.3.1 Transesterificação e esterificação em escalas de bancada (200 mL e 2 L)

Com o objetivo de levantar os pontos mais importantes no estudo do aumento de escala da produção de biodiesel, foram realizados, primeiramente, experimentos em escala de bancada de 200 mL e 2 L (Figura 38).



Figura 38 – Equipamentos utilizados nas reações em escala de bancada: aparato de reação em escala 200 mL (esq.), funil de separação para escala 200 mL (centro) e sistema reacional para escala de 2 L (dir.).

Assim, realizaram-se 3 experimentos de transesterificação por catálise ácida, com percentuais molares de catalisador de 5%, 10% e 15% com relação ao óleo. Nessa situação (catálise ácida), o elevado valor do IA do óleo ($8,9 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$) não apresenta empecilho para a reação, uma vez que, sob catálise ácida, não há o consumo de catalisador pelo AGL para a formação de sabão. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados da transesterificação ácida para óleo bruto de mamona em escala de bancada de 200 mL.

Parâmetro	Experimento		
	1	2	3
Massa de óleo (g)	100,03	100,07	100,05
Temperatura (°C)	100	100	100
Volume de EtOH (mL)	192	192	192
Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	0,3	0,6	0,85
Percentual de H ₂ SO ₄ (%m)	5	10	15
Massa da fase éster (g)	127,32	129,21	128,24
Massa da fase glicerol (g)	10,41	9,11	10,52
IA da fase éster ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)	13,24	14,75	13,02
Neutralização com Na ₂ CO ₃ ?	SIM	SIM	SIM
IA do produto final ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)	10,58	12,35	10,51
Rendimento aparente (%m)	120,81%	122,60%	121,68%

Na reação de transesterificação do óleo bruto de mamona por catálise ácida, o produto obtido é escuro, ainda muito viscoso e com separação das fases em pequeno grau (daí os valores de rendimento aparente acima dos 100%), indicando a ineficiência na conversão dos ésteres.

Através da análise dos produtos por cromatografia em camada delgada (hexano:acetato de etila em 7:3 como solvente), pode-se confirmar que a reação não procedeu (Figura 39). O rendimento aparente não tem representatividade, pois a fase superior (fase éster) conta, praticamente, apenas com material não reagido e ácidos graxos livres.

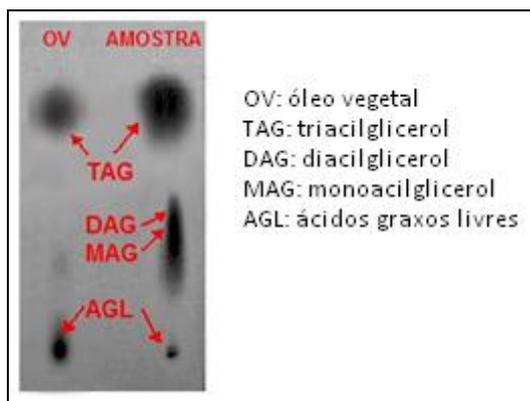


Figura 39 – Cromatografia em camada delgada para o experimento 3 de transesterificação por catálise ácida em 200 mL.

De acordo com esses resultados, decidiu-se por não promover reações com tempos superiores devido à inviabilidade econômica que apresentaria em um processo em escala. A ineficiência das reações pode ser explicada devido ao tempo reacional insuficiente, também pelo teor de água que, pela reversibilidade da reação de esterificação, favorece a hidrólise dos ésteres, ou mesmo pelas condições reacionais brandas, uma vez que reações com temperatura/pressão mais elevadas favoreceriam o caminho direto da reação. Esses parâmetros exercem influência sobre as reações de transesterificação/esterificação independentemente da rota catalítica, porém devido às diferenças inerentes do mecanismo de catálise ácida, essa se mostra naturalmente mais lenta que a catálise básica, sendo mais influenciável pelos parâmetros reacionais.

Já para as reações promovidas sob catálise básica os resultados foram bastante satisfatórios, levando em conta o fato de que o óleo usado nas reações e que fora extraído na própria usina piloto não sofre qualquer tratamento físico ou químico para o beneficiamento (com exceção da remoção dos sólidos em suspensão), isto é, apresenta diversos interferentes, como gomas, ceras, ácidos graxos livres, além de componentes menores que conferem cor, odor, etc. Os resultados para os 8 experimentos realizados por transesterificação básica são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala de bancada de 200 mL.

Etapa	Parâmetro	Experimento							
		4	5	6	7	8	9	10	11
1ª	Massa de óleo (g)	100,05	100,09	100,04	100,10	100,09	100,10	100,08	100,05
	Massa de NaOH (g)	0,50	0,50	1,00	1,00	1,60	1,60	2,00	2,00
	Percentual de NaOH (% m)	0,5	0,5	1,0	1,0	1,6	1,6	2,0	2,0
	Temperatura (°C)	75	75	75	75	75	75	75	75
	Volume de EtOH (mL)	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	0,35	0,35	0,70	0,70	1,10	1,10	1,30	1,30
	Separação de sal?	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM	NÃO	SIM
	Massa da fase éster (g)	n.h.s.	n.h.s.	110,58	108,15	103,50	105,68	109,14	107,84
	Massa da fase glicerol (g)	n.h.s.	n.h.s.	7,61	10,10	16,08	13,91	11,20	12,46
	Massa de sal (g)	n.a.	n.h.s.	n.a.	1,51	n.a.	2,53	n.a.	3,28
	IA da fase éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	n.h.s.	n.h.s.	20,10	19,56	16,80	15,13	27,57	28,45
2ª	Volume de EtOH (mL)	n.h.s.	n.h.s.	133,0	98,0	81,0	75,0	140,0	142,0
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	n.h.s.	n.h.s.	0,60	0,60	0,50	0,45	0,85	0,85
	IA do éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	n.h.s.	n.h.s.	9,44	9,12	3,57	3,65	13,98	12,46
	Neutralização com Na ₂ CO ₃ ?	n.h.s.	n.h.s.	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
	IA do produto final (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	n.h.s.	n.h.s.	6,94	6,98	1,03	1,12	11,57	10,23
	Massa do produto final (g)	n.h.s.	n.h.s.	90,60	88,80	104,20	101,80	91,02	89,68
	Rendimento aparente (% m)	n.h.s.	n.h.s.	86,0%	84,3%	98,9%	96,6%	86,4%	85,1%
n.h.s. – não houve separação		n.a. – não aplicável							

Considerando o IA do óleo como 8,9 mg_{KOH}·g⁻¹_{amostra}, como determinado, o valor de 1,6% em massa para o catalisador foi proposto levando em conta o valor de 1%, recorrente na literatura como ótimo para óleos em grau medicinal ou alimentar (com acidez livre menor que 0,5%), somado da quantidade necessária para neutralizar a acidez livre do óleo, de acordo com a estequiometria da reação. Isto é, para o valor de 100 g de óleo com o IA igual a 8,9 mg_{KOH}·g⁻¹_{amostra} a massa de catalisador em excesso é de 0,6 g.

Dessa forma, a neutralização dos ácidos graxos se dá de forma rápida e, no meio reacional, ainda remanesce 1,0 % m de catalisador disponível para promover a alcoólise com taxa de conversão e rendimento final viáveis. De fato, os resultados mostram que para uma massa de catalisador que representa 0,5%, não houve separação das fases, pois todo catalisador teria sido consumido para a formação de sabão e não promovendo a alcoólise. De forma análoga, na reação promovida com 1% de catalisador é consumida a mesma quantidade deste para a formação de sabão. A quantidade remanescente não é capaz de realizar a catálise de forma eficaz para as mesmas condições reacionais, gerando um produto ainda viscoso (provavelmente pela presença de acentuadas quantidades de acilgliceróis). Ao final da etapa

de esterificação, ficou evidente, também, a presença de uma nova fase de fundo, possivelmente glicerol decorrente de transesterificação ácida de parte dos acilgliceróis ainda presentes no meio. Aliado a isso, tem-se ainda a alta acidez da fase de topo ao final das reações e mesmo da neutralização com Na_2CO_3 , caracterizando o alto teor de ácidos graxos livres decorrentes das reações incompletas e evidenciando a ineficácia do processo sob essas condições. Tais fatos tornam o rendimento aparente da reação bastante divergente do real rendimento de ésteres.

Para os experimentos 10 e 11, utilizando 2% de catalisador, ocorre que uma maior quantidade de sódio (que será consumido para formar sabão) em um meio com pH mais alto favorece a formação dos sabões, concorrendo de forma mais acentuada com a alcoólise e diminuindo a taxa de formação do éster etílico, o que resulta em baixo rendimento de éster e elevado IA no produto final, caindo em situação semelhante a obtida nos experimentos 6 e 7.

Foi realizada análise em cromatografia por camada delgada (Figura 40) para as fases superiores produzidas nas reações, reforçando as suposições feitas acerca dos resultados e mostrando que nas reações onde fora utilizado 1,6% de catalisador, há a evidência de formação do éster etílico (EE) e o rendimento aparente pode ser considerado bastante próximo do rendimento real, uma vez que não evidencia a presença de TAGs e produtos intermediários de reação.

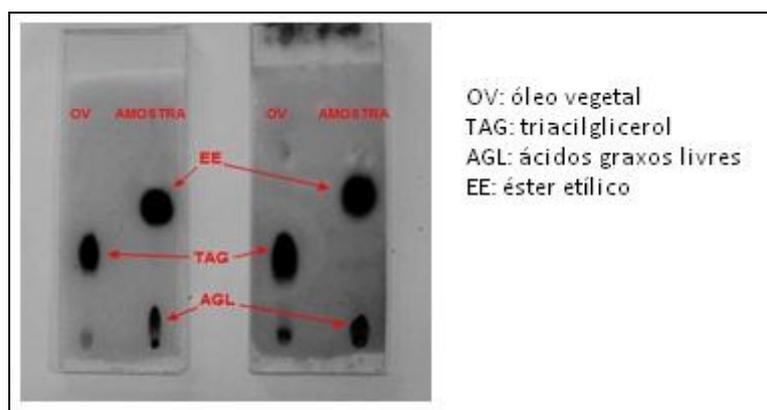


Figura 40 – Cromatografia em camada delgada para os experimentos 8 (esq.) e 9 (dir.) de transesterificação por catálise básica em 200 mL.

Dentre os experimentos 8 e 9, há ainda uma pequena vantagem, em termos de rendimento, para a reação onde não se realizou a separação do sal formado na neutralização do catalisador. Isso se dá pelo chamado efeito *salting out*, onde, desde que na ausência de etanol, o glicerol terá uma tendência mais acentuada a solubilizar o sal em detrimento de sua

miscibilidade com o éster, porém sempre respeitando o equilíbrio termodinâmico de uma mistura ternária.

Para analisar os efeitos do aumento de escala no processo, partiu-se dos melhores resultados da escala de bancada, com 1,6% de catalisador e não realizando a separação do sal após acidificação. Devido às características de automação do equipamento utilizado (reator Marconi) resolveu-se avaliar a influência da agitação nas reações, sendo que o equipamento apresenta frequência máxima de 600 rpm com interface digital e controle fino (passo de 1 rpm). Os resultados são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala de 2 L.

Etapa	Parâmetro	Experimento			
		12	13	14	15
1ª	Massa de óleo (g)	1101,08	1100,86	1100,45	1100,04
	Massa de NaOH (g)	17,6	17,6	17,6	17,6
	Percentual de NaOH (%m)	1,6	1,6	1,6	1,6
	Temperatura (°C)	75	75	75	75
	Frequência de agitação (rpm)	50	230	410	600
	Volume de EtOH (mL)	415	415	415	415
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	11,7	11,7	11,7	11,7
	Massa da fase éster (g)	1078,8	1097,1	1094,5	1093,4
	Massa da fase glicerol (g)	204,36	185,84	188,03	188,72
	IA da fase éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	16,54	15,46	15,87	16,48
2ª	Volume de EtOH (mL)	1135	1100	1095	1075
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	5,2	5,1	5,0	5,0
	IA do éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	4,12	3,84	3,94	4,02
	Neutralização com Na ₂ CO ₃ ?	SIM	SIM	SIM	SIM
	IA do produto final (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	1,32	1,13	1,10	1,11
	Massa do produto final (g)	1054,20	1084,20	1087,40	1086,30
	Rendimento aparente (%m)	91,33%	93,93%	94,20%	94,11%

De acordo com os resultados, que revelam pouca influência da agitação no rendimento para essas condições, pode-se inferir que a alta miscibilidade entre o etanol e o óleo de mamona, devido às ligações de hidrogênio, garantem por si só o íntimo contato entre os reagentes.

A partir dos resultados, que, em termos de rendimento e característica dos produtos, não se mostraram diferentes daqueles obtidos nos experimentos em escala de bancada, partiu-se para a avaliação do processo em escala piloto, onde a frequência de agitação relativamente

baixa (máximo de 130 rpm) não deve ser fator preocupante na cinética das reações, como visto no estudo em escala de 2 L.

5.3.2 Transesterificação e esterificação em escala piloto (200 L)

As reações conduzidas no reator com capacidade nominal de 200 L (Figura 41), foram monitoradas através de sistema supervisor, uma vez que o conjunto de equipamentos que compõe o sistema de reação possui medidores de temperatura com transmissão de dados (PT-100). O sistema apresenta ainda o monitoramento e controle fino de torque no motor que coordena as pás de agitação através do uso de inversor de frequência.



Figura 41 – Experimentos de produção de biodiesel por catálise básica em escala piloto de 200L.

Para os experimentos nessa escala, foram utilizados em torno de 100 kg de óleo bruto de mamona, correspondendo a um volume de, aproximadamente, 110 L, ao passo de que o volume total da massa reacional fica em 150 L, por conta do acréscimo de etanol e demais reagentes. Isso garante maior superfície livre com as paredes do reator, gerando maior turbulência e facilitando as operações posteriores de remoção do solvente. Os resultados são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Transesterificação básica seguida de acidificação do meio reacional (1ª etapa) e esterificação dos ácidos graxos livres (2ª etapa) para óleo bruto de mamona em escala piloto de 200L.

Etapa	Parâmetro	Experimento		
		16	17	18
1ª	Massa de óleo (g)	100000,0	100000,0	100000,0
	Massa de NaOH (g)	1600,0	1600,0	1600,0
	Percentual de NaOH (%m)	1,6	1,6	1,6
	Temperatura (°C)	75	85	95
	Frequência de agitação (rpm)	130	130	130
	Volume de EtOH (mL)	38600,0	38600,0	38600,0
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	1070,0	1070,0	1070,0
	Massa da fase éster (g)	98300,0	103800,0	98500,0
	Massa da fase glicerol (g)	18602,3	13102,3	18402,3
	IA da fase éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	15,22	12,67	13,54
2ª	Volume de EtOH (mL)	123000,0	123000,0	123000,0
	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	566,0	566,0	566,0
	IA do éster (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	6,51	4,85	6,12
	Neutralização com Na ₂ CO ₃ ?	SIM	SIM	SIM
	IA do produto final (mg _{KOH} ·g ⁻¹ _{amostra})	3,12	1,42	2,98
	Massa do produto final (g)	98200,0	103100,0	97900,0
	Rendimento aparente (%m)	90,09%	94,59%	89,82%

Comparando os rendimentos entre os experimentos 16 e 17, vê-se um pequeno incremento com o aumento da temperatura. Entretanto, é possível perceber, também, uma queda do rendimento no experimento 18 com relação ao experimento 17, devido ao fato de que, na temperatura de 95°C, grande parte do aparato de condensação que compõe o sistema reacional foi aquecido, uma vez que, por uma questão de projeto do reator, a vazão de resfriamento não é suficientemente alta para garantir a troca térmica do vapor de etanol a fim de condensá-lo e garantir seu retorno ao meio reacional. Logo, a queda do rendimento está associada, provavelmente, à redução da quantidade de reagente (etanol vaporizado) e não ao aumento de temperatura.

Apresentando dinâmica semelhante àquela observada nas escalas menores, a separação das fases de topo (biodiesel e etanol) da fase de fundo (glicerol, etanol e Na₂SO₄ da quebra dos sabões) é perceptível a partir de, aproximadamente, 60 min, sendo que em 24 h nota-se uma interface bem definida entre as fases.

5.4 Tratamento do produto

Com o objetivo de obter um biodiesel de melhor qualidade se faz necessária a remoção de substâncias indesejadas no produto final. Os resultados de testes realizados na determinação do melhor tratamento para o produto estão agrupados na Tabela 27, onde o uso de Na_2CO_3 foi inserido como parâmetro de comparação, uma vez que elimina, através de reação, apenas o ácido inorgânico (catalisador), permanecendo em solução os ácidos graxos. Os valores apresentados representam a média de 3 determinações para cada amostra.

Tabela 27: Redução do índice de acidez para os métodos avaliados.

Método	IA ₀ (mg _{KOH} /g)	IA _f (mg _{KOH} /g)
Primeira lavagem água	9,51	5,69
Segunda lavagem água	5,69	5,41
Primeira lavagem água salina	9,51	5,45
Segunda lavagem água salina	5,45	5,02
Reação com Na_2CO_3	9,51	5,43

Através dos resultados obtidos vê-se a eficácia dos métodos analisados quanto à redução da acidez, porém, cada método apresenta certas vantagens e desvantagens quanto à separação das fases.

No caso da lavagem com água, é muito comum o problema da formação de emulsão devido à agitação muito severa, fator agravado pela utilização do método em baixas temperaturas.

No caso de lavagem com água salina este efeito é bastante reduzido, ocorrendo a separação com maior eficiência e rapidez. Assim como no caso das reações de transesterificação básica, isso se deve ao efeito *salting out*, que, nesse caso, é devido ao fato de o sal interferir na interação óleo-água que forma a emulsão, fazendo com que moléculas de água que compõem essa emulsão sejam deslocadas para quebrar o retículo cristalino do sal, formando os íons Na^+ e Cl^- . Com isso a emulsão sofre redução e passa-se a ter mais eficiência na separação óleo-água.

Como premissa para a utilização do carbonato de sódio, tem-se que Gürü e colaboradores (2009) utilizaram uma solução de bicarbonato de sódio para as lavagens de biodiesel, reduzindo a quantidade de água empregada e aumentando a eficiência de separação e rendimento. Magalhães (2010) empregou o carbonato de sódio em fase sólida para lavagens de biodiesel de blenda sebo/soja, evitando emulsões e geração de efluentes oleosos. A reação

do carbonato de sódio sólido com o ácido sulfúrico gera sulfato de sódio e ácido carbônico, onde o sal formado é removido facilmente por filtração, enquanto o ácido carbônico se decompõe em CO_2 e água durante a retirada de solvente do biodiesel produzido, sob condições específicas.

Foi avaliada ainda a quantidade de massa de biodiesel perdida durante os tratamentos. Os resultados, expressos em percentual de recuperação da massa de biodiesel, são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28: Percentual mássico de recuperação de biodiesel após os tratamentos avaliados.

Método	Recuperação (%m)
Lavagem água	85
Lavagem água salina	95
Reação Na_2CO_3	100

A avaliação feita com a utilização da resina de troca iônica, por sua vez, não apresentou resultados positivos no que diz respeito à redução da acidez através da remoção do catalisador ácido. Embora apresente altos valores de recuperação da amostra (em torno de 98% em massa), em todas as situações testadas para tal método, o índice de acidez permaneceu, em termos estatísticos, inalterado.

Embora todos os métodos testados, com exceção da resina, tenham mostrado redução do índice de acidez nas amostras, associado à presença de ácido inorgânico utilizado como catalisador na etapa de esterificação e ácidos graxos livres, o método que apresentou maior redução foi o que utiliza a reação com carbonato de sódio sólido em relação estequiométrica com a quantidade de ácido empregada para a catálise bem como a melhor recuperação de massa de biodiesel.

Nos casos de lavagem com água pura e salina, deve-se ter em vista o grande consumo de água, que além do custo direto de compra, gerará efluente altamente contaminado com substâncias graxas que dificultam e encarecem em muito o tratamento desses resíduos. Nessas situações há, ainda, o problema de adsorção de umidade devido à forte interação da água com o ácido ricinoléico (hidroxilado) da mamona, o que aumenta o teor de água no produto final já presente em decorrência da reação de esterificação e da própria umidade do ar.

A utilização da resina, mesmo não apresentando inconvenientes quanto à separação (uma vez que a purificação do biodiesel é realizada por passagem em coluna), não reduziu o índice de acidez da amostra. Contudo, a utilização da resina é fundamental para a retirada de glicerol livre, sabões, catalisadores alcalinos e água, dentre outros possíveis contaminantes,

uma vez descartado o uso da lavagem com água como método de purificação, dados os problemas expostos.

Foram comparados os valores de umidade (pelo método Karl Fischer, EN ISO 12937) e glicerol livre (pelo método ASTM D 6584) presente no biodiesel produzido, antes e depois da passagem por resina (Tabela 29). A quantificação de sabões não se fez necessária uma vez que após a transesterificação básica é realizada a acidificação do meio reacional, justamente para a quebra dos sabões e neutralização do catalisador.

Tabela 29: Avaliação de parâmetros de qualidade no tratamento do biodiesel com o emprego de resina Amberlite® BD10DRY®.

Parâmetro	Inicial	Final
Umidade (%m)	0,15	0,04
Glicerol livre (%m)	0,19	0,01

Com o exposto, é visto como situação ideal a combinação dos métodos de reação com carbonato de sódio para eliminação da acidez proveniente do catalisador no produto e o polimento final com o uso de resina (Figura 42) com vistas de eliminar a umidade e demais impurezas que venham a deteriorar o biodiesel durante a estocagem e consumo. Já o problema da acidez proveniente da presença de ácidos graxos livres é uma questão de ajuste dos parâmetros reacionais, principalmente na etapa de esterificação, sendo passível de otimização.



Figura 42 – Permeação por leito preenchido a 1/3 (vol.) por resina de troca iônica Amberlite® BD10DRY®.

A presença de mono-, di-, triacilgliceróis e glicerol no biodiesel revelam ineficiência tanto na reação de obtenção do combustível como nas etapas de separação e purificação dos produtos, devendo ser monitorados a fim de garantir níveis de qualidade aceitáveis. Os teores dessas substâncias são bons norteadores a respeito das propriedades físico-químicas do biodiesel obtido, o que tem impacto direto sobre os parâmetros de desempenho do motor. A

presença do glicerol, por exemplo, leva a problemas de formação de incrustações, entupimento de bicos injetores, além de problemas relacionados com emissões (DE QUADROS, 2011). Outros problemas relacionados à presença de contaminantes são a corrosão de partes móveis do motor, ressecamento de alguns materiais poliméricos (mangueiras de borracha) e decantação de algumas substâncias no interior de tanques de armazenamento.

A determinação dos parâmetros de qualidade foi realizada para a amostra de biodiesel obtido por catálise básica em escala de 200 L (experimento 17). A Tabela 30 apresenta os tempos de retenção para os compostos identificados (Figura 43) na amostra e para os padrões internos.

Tabela 30: Tempos e bandas de retenção (em minutos) utilizados na identificação e quantificação dos compostos na amostra de biodiesel.

Composto	Tempos ou bandas de retenção (min.)
Glicerol	5,3
(S)-(-)-1,2,4-butanotriol (*PI)	6,1
Monopalmitina	17,2
Monooleína e monolinoleína	18,2
Monoestearina	18,3
Monoricinoleína	18,9
Tricaprina (*PI)	20,6
Dioleína	22,0
Diacilgliceróis	22 a 22,2
Diricinoleína	22,4
Trioleína	28,0
Triacilgliceróis	29 a 30,5
Triricinoleína	32

*PI – padrão interno

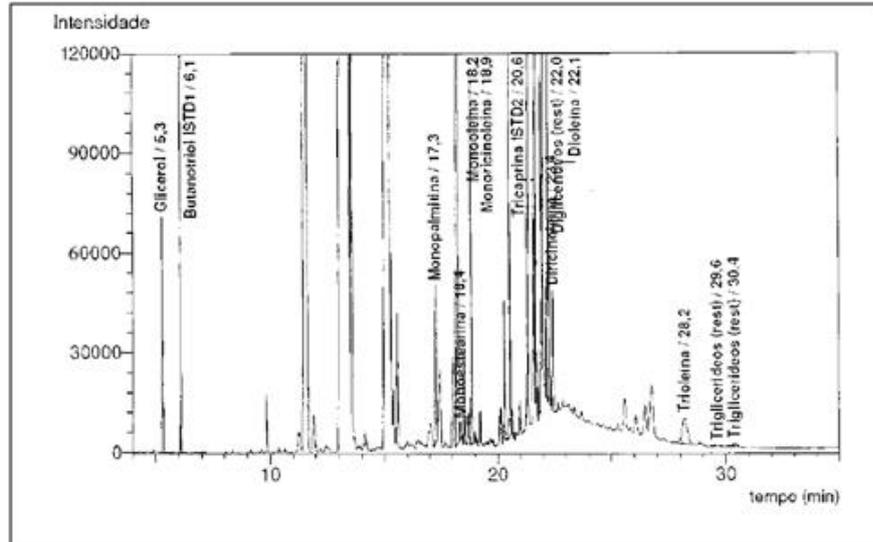


Figura 43 – Perfil cromatográfico do biodiesel etílico de mamona submetido à análise.

Ao comparar os teores de glicerol livre e total, mono-, di- e triacilgliceróis encontrados na amostra com os limites máximos de resíduos para esses parâmetros segundo as normas brasileiras e internacionais (Tabela 31), vê-se que o produto, embora com valores ligeiramente acima dos máximos permitidos (exceto glicerol livre), ainda assim se encontra fora dos padrões tidos como aceitáveis para consumo.

Tabela 31: Concentrações (%m) das substâncias identificadas na amostra e comparação com as normas brasileira, americana e européia.

Composto	Amostra	ANP 04/2010	ASTM D 6751	EN 14214
Glicerol livre	0,015%	0,02% máx	0,02% máx	0,02% máx
Glicerol total	0,410%	0,25% máx	0,24% máx	0,25% máx
Monoacilgliceróis	1,045%	Anotar	-	0,8% máx
Diacilgliceróis	0,557%	Anotar	-	0,2% máx
Triacilgliceróis	0,395%	Anotar	-	0,2% máx

Tais resultados apontam para a possibilidade de melhorias no processo, principalmente nas etapas de produção do óleo, com o intuito de elevar sua qualidade. Também denota pontos intrínsecos da utilização de uma oleaginosa como a mamona para a conversão de ésteres, onde sua composição química é parâmetro chave nos rendimentos do processo de uma forma geral.

O não enquadramento do biodiesel nas normas de qualidade, entretanto, não é impeditivo ao seu uso em misturas (blendas) com biodiesel proveniente de outras oleaginosas e mesmo com diesel mineral, o que faz com que seus índices acima do estabelecido em norma sejam diluídos de acordo com as proporções de cada componente. O uso de blendas apresenta,

ainda, um ponto favorável no que tange o assunto da não exclusividade de um determinado insumo, apontando para uma situação de certo equilíbrio entre as fontes oleaginosas com este fim.

5.5 Fluxograma de processo na escala piloto

Ao final do estudo, pode-se delinear um processo completo, viável do ponto de vista técnico e contemplando a utilização de insumos de grande potencial agro-econômico como a mamona e o etanol, incentivados por parte de políticas governamentais e com forte apelo sócio-ambiental. A Figura 44 apresenta o fluxograma de processo, passando pelas várias etapas abordadas ao longo deste trabalho.

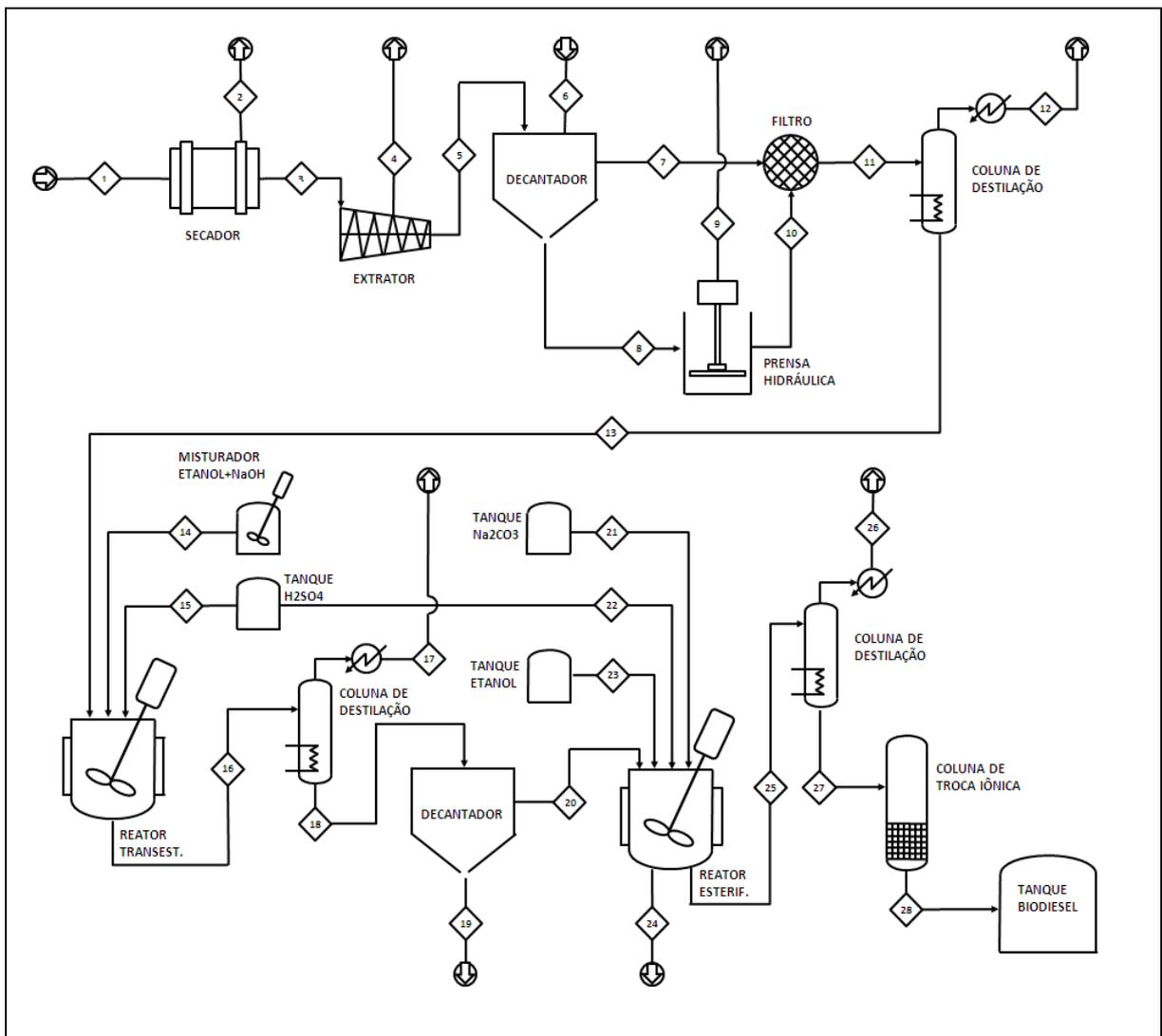


Figura 44 – Fluxograma de processo proposto para extração de óleo de mamona e produção de biodiesel.

A Tabela 32 mostra os valores referentes a cada corrente de processo constante no fluxograma, onde as quantidades fazem referência a uma massa desejada de 100 kg de óleo bruto para a condução das reações por catálise básica em escala piloto.

Tabela 32: Balanço mássico (kg.batelada⁻¹) da produção de biodiesel de óleo de mamona.

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Matriz	134,64		134,64	87,53	47,11		0,47	46,64	46,55	0,08	0,06		0,06
Água	27,84	27,84											
Óleo	131,58		131,58	17,81	113,77		85,33	28,44	8,57	14,77	100,10		100,10
Etanol						166,02	141,11	24,90	5,83	24,43	165,54	165,54	
Ác. Sulfúrico													
Hid. de sódio													
Sulf. de sódio													
Glicerol													
Éster etílico													
Carb. de sódio													
AGL	5,94		5,94	0,80	5,13		3,85	1,28	0,39	0,67	4,52		4,52
TOTAL	300,0	27,84	272,16	106,14	166,02	166,02	230,77	101,27	61,33	39,94	270,21	165,54	104,67

Componente	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Matriz			0,06		0,06	0,06									
Água			0,78		0,78	0,78						0,78		0,78	
Óleo															
Etanol	30,98		16,87	16,87				83,03				83,03	83,03		
Ác. Sulfúrico		2,11							0,84						
Hid. de sódio	1,73														
Sulf. de sódio			3,06		3,06	3,06					1,09				
Glicerol			11,14		11,14	11,14									
Éster etílico			99,23		99,23		99,23					107,58		107,58	107,58
Carb. de sódio										1,03					
AGL			8,35		8,35		8,35								
TOTAL	32,70	2,11	139,49	16,87	122,61	15,03	107,58	83,03	0,84	1,03	1,09	191,39	83,03	108,36	107,58

No balanço não foi levada em conta a perda de etanol na destilação e ao longo do processo. Note-se também que após a filtração, a massa de matriz sólida é ligeiramente menor, em torno de 0,5 kg, correspondente à massa removida pelo filtro no polimento da micela. Ao final do processo tem-se ainda a remoção da água (correntes 27 e 28) gerada nas reações e carregada pelo produto até o tratamento com resina de troca iônica. O rendimento final de biodiesel em relação à massa de sementes úmidas ficou em 36,7%, e com relação às sementes secas, 40,4%. A Tabela 33 mostra valores globais de entrada e saída dos

componentes do processo, não levando em conta as referidas perdas, água removida pela resina e sólidos removidos na filtração.

Tabela 33: Balanço mássico global do processo.

Componente	Entrada (kg)	Saída (kg)	Balanço (kg)
Matriz	134,64	134,14	-0,5
Água	27,84	28,62	0,78
Óleo	131,58	26,38	-105,2
Etanol	280,03	271,27	-8,76
Ác. Sulfúrico	2,95	0	-2,95
Hid. de sódio	1,73	0	-1,73
Sulf. de sódio	0	4,15	4,15
Glicerol	0	11,14	11,14
Éster etílico	0	107,58	107,58
Carb. de sódio	1,03	0	-1,03
AGL	5,94	1,19	-4,75
TOTAL	585,74	584,47	-1,27

Muito embora o desenvolvimento da proposta de um processo em escala e tecnicamente viável para produção de biodiesel etílico de óleo de mamona fosse o foco principal, o presente estudo, desde o início, teve também o viés de realizar a conclusão de um trabalho maior, o projeto BIOSUL. Como desfecho de tal investimento, o produto final (Figura 45) foi apresentado às autoridades da Prefeitura Municipal do Rio Grande e demais órgãos financiadores.



Figura 45 – Produto final apresentado às autoridades da Prefeitura Municipal do Rio Grande.

O processo, embora completo, isto é, da produção do óleo à conversão e tratamento do éster, ainda se apresenta em um forma de considerável complexidade técnica, necessitando de adaptações e maiores estudos de produtividade a fim de ser apresentado como uma proposta final de aquisição e produção para a agricultura familiar.

A produção do biocombustível pelo pequeno agricultor, para comercialização ou mesmo uso próprio, representa a consolidação das estratégias de autossustentabilidade promovidas nas épocas atuais, partindo desde o plantio, passando pela colheita e produção do óleo, produção do combustível, até o uso deste no próprio trabalho com a terra, fechando assim o ciclo produtivo.

6. CONCLUSÕES

Os objetivos traçados foram alcançados, muito embora o presente trabalho sirva, também, de ponto de partida para outros estudos, quer na melhoria das etapas de produção do biodiesel, ou mesmo no estudo do processo completo utilizando diferentes insumos, uma vez que se dispõe de infraestrutura e equipamentos em escala piloto.

Ao término do trabalho, o processo proposto conta com o domínio da extração mecânica do óleo de mamona, seguido da decantação da grande quantidade de sólidos em suspensão com o auxílio de um agente redutor de viscosidade, nesse caso, etanol. Esse método se mostrou fundamental na obtenção do óleo bruto de mamona, dada a sua elevada viscosidade, o que impede qualquer tentativa de filtração direta.

O estudo das reações em escala de bancada se mostrou fundamental para as avaliações que envolvem o aumento para escala piloto, onde foi possível identificar a quantidade ótima de catalisador e sua relação com a qualidade do óleo. O método de acidificação do meio reacional viabilizou o uso de óleo bruto de mamona na transesterificação, uma vez que o problema de sua alta acidez, que acarreta a formação de sabões, pode ser contornado. Na escala piloto, o biodiesel obtido utilizando-se os melhores parâmetros obtidos nos estudos anteriores apresenta valores para os parâmetros de qualidade ligeiramente acima aos máximos estabelecidos pela ANP, o que não impede sua utilização em blendas com diesel mineral ou biodieseis de outras fontes oleaginosas, revelando-se outro ponto passível de melhoria. Outro aspecto potencial de otimização é o caso da separação dos produtos após transesterificação onde, para uma produção em nível comercial caberia o uso de um decantador multiestágio a fim de manter um regime semicontínuo com ganho de produtividade.

Além disso, o trabalho serviu como um primeiro teste quanto à operacionalidade da planta piloto do projeto BIOSUL, destacando o caráter social, uma vez que as sementes de mamona foram produzidas por meio de incentivo à agricultura familiar, sendo que a principal meta do processo proposto é manter a característica de baixa complexidade tecnológica, oferecendo ao pequeno produtor, organizado em cooperativas, a autossustentabilidade em termos energéticos, dada a possibilidade de aplicação do biodiesel no maquinário agrícola e mesmo em geradores de energia elétrica.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adequação do processo a diferentes insumos (soja, girassol, etc.);
- Otimização das etapas de processo de extração mecânica;
- Estudo da viabilidade de hidrólise total do óleo com posterior esterificação, reduzindo o número de etapas reacionais de processo e problemas de separação;
- Análise da composição detalhada das correntes de processo;
- Estudo de remoção dos ácidos graxos livres com o uso de adsorventes sólidos em coluna empacotada;
- Estudo de métodos alternativos para diminuição do teor residual de óleo nos subprodutos da extração mecânica;
- Levantamento dos diagramas de misturas ternárias para:
 - óleo/sólidos/etanol
 - éster/etanol/glicerol
- Estudo de transesterificação do óleo *in situ* no lodo de extração, utilizando diferentes catalisadores e concentrações de álcool;
- Análise dos índices de fósforo nas correntes de entrada e saída da etapa de decantação;
- Estudos de viabilidade econômica e implantação do processo em pequenas comunidades produtoras;
- Testes envolvendo a combustão do biodiesel obtido em motores de ciclo Diesel e análise das emissões;
- Estudo de adaptação do processo a insumos de qualidade comercial (etanol e hidróxido de sódio)

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. B. **Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico utilizando Catalisadores Acorados no Líquido Iônico BMInCl_4** . 2007. 54f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 04/2010.

AOCS CA 5a-40 - Free Fatty Acids Determination, 2009.

ASTM D6584 - Standard Test Method for Determination of Total Monoglyceride, Total Diglyceride, Total Triglyceride, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2010.

ASTM D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, 2011.

ASTM D960 02a - Standard Specification for Raw Castor Oil, 2007.

AZEVEDO, D. M.; LIMA, E. F. (Ed.). Embrapa algodão (Campina Grande – Paraíba) – Brasília: *Embrapa Informação Tecnológica*, 2001. p. 295 – 336.

AZEVEDO, D. M. P; BELTRÃO, N. E. M. O agronegócio da mamona no Brasil. Brasília, DF. Embrapa. 2º ed., 2007. 506 p.

BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BATTISTONI, P.; FAVA, G. Pollutant emission factors for the vegetable oil industry. *Journal of the Air Pollution Control Association*, Ancona, v. 34, n. 1, 1984, p. 52-54.

BELITZ, H.D.; GROSCHE, W. Grasas y aceites comestibles. In: QUÍMICA de los alimentos. Zaragoza: Ed. Acribia, 1997. Cap.14, p.707-708.

BEWLEY, J. D.; BLACK, M. *Seeds – Physiology of Development and Germination*. New York, Plenum Press, 1994, 445 p.

BOOCOCK, D. G. B., ZHOU, W.; KONAR, S. K. Ethyl Esters from Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils, *Journal of American Oil Chemists Society*, 80, 2003, 367.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos**. 2000. 121f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRESERTSITH, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (2), pp 812–817.

CARRAPATO, R. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via básica: o caso de estudo da FCT-UNL**. 2010. 128f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Nova de Lisboa, Portugal, 2010.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. *Agroanalysis*, São Paulo, FGV, v. 21, n. 9, 2001.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnology*, 26(3):126–31, 2008.

COELHO, B. F. von M. **Modelo de Previsão da Evolução do Biodiesel no Brasil Utilizando Lógica Fuzzy**. 2007. 55f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante) – Faculdade de Economia e Finanças, IBMEC. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

CONAB (Companhia Brasileira de Abastecimento). Informações sobre da safra 2007/2008. Brasil, 2009.

Acessado em junho de 2010 e disponível em:

<<http://www.conab.gov.br/conabweb/index.php?PAG=101>>

DA SILVA, N. de L.; BATISTELA, C. B.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis. *Energy & Fuels*, 23, 5636–5642, 2009.

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho**. 2006. 133f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Química, UFPB. João Pessoa - PB, 2006.

DE QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 376-384.

DIAS, A. N. **Determinação Simultânea de Glicerol Livre e Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos em Biodiesel de Girassol, Mamona e da Mistura de Sebo e Soja Empregando GC-FID**. 2010. 134f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, FURG. Rio Grande – RS, 2010.

DROWN, D. C.; HARPER, K.; FRAME, E. Screening Vegetable Oil Alcohol Esters as Fuel Lubricity Enhancers. *Journal of American Oil Chemists Society*, 78, 579, 2001.

EMBRAPA – Clima Temperado. Zoneamento Agroclimático para Mamona no Rio Grande do Sul. Documentos 192, Pelotas, Julho de 2007.

Acessado em agosto de 2010 e disponível em:

<http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/documentos/documento_192.pdf>

EN 14214 - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2008.

EN ISO 12937 - Determination of water by Coulometric Karl Fischer titration method, 2000.

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.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: PRACTICAL handbook of soybean processing and utilization. St. Louis: American Soybean Association / Champaign: American Oil Chemists' Society, B.CEPPA, Curitiba, v. 23, n. 1, jan./jun. 2005. p.174-183.

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: PRACTICAL handbook of soybean processing and utilization. St. Louis: American Soybean Association / Champaign: American Oil Chemists' Society, 1995b. p.184-202.

EUZEN, J. P.; TRAMBOUZE, P; WAUQUIER, J. P. Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques. Éditions Technip, Paris, França, 1993.

FIGUEIREDO, S. M.; LOPES, F. F. de M.; BELTRAO, N. E. de M. Qualidade fisiológica de sementes de mamona acondicionadas em diferentes embalagens e armazenadas sob condições climáticas de Campina Grande-PB. 2º Congresso Brasileiro de Mamona, Aracaju/SE, 2006.

FITCH-HAUMANN, B. Mechanical extraction: capitalizing on solvent-free processing. *Inform 8*, p. 165 – 174, 1997.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of American Oil Chemists Society*; 63, 1375-1380, 1986.

FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica. In: O agronegócio da mamona no Brasil, 2001.

FREITAS, S. M. de; FREDO, C. D. Biodiesel à base de óleo da mamona: algumas considerações. *Revista Informações Econômicas*, SP, v.35, n.1, jan. 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. J. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Bioscience and Bioengineering*, 92, 406, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI H.; ARATA K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 10, p. 870–873, 2006.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, UNICAMP. Campinas - SP, 2006.

GARCÍA-COTA, T. del N. J.; CRUZ-GONZALEZ, V. M. de la; NÁJERA-MARTÍNEZ, I.; SANCHEZ-DAZA, O.; REYES-ORTEGA, Y.; LÓPEZ-ARENAS, T. Purificación de biodiesel obtenido de aceite de ricinus. *Superficies y vacío*, 22, 3, 20-23, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B. Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica, *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. Influence of Fatty Acid Methyl Ester from Hydroxylated Vegetable Oils on Diesel Fuel Lubricity. *Bioresources Technology*, 96, 851, 2005.

GUNSTONE, F.D. *Lipids in food chemistry: biochemistry and technology*. S.1: London: Pergamon International Library, 1983.

GÜRÜ, M.; ARTUKOĞLU, B. D.; KESKIN, A.; KOKA, A. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy Conversion and Management*. 50, 498-502, 2009.

HAERTEL, P. L. **Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona**. 2009. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, FURG. Rio Grande – RS, 2009.

HORWITZ, W. *Official methods of analysis of AOAC International*. V. II, 17 ed., New York: AOAC International, USA. 41. 2000.

HUI, Y.H. Edible oil and fat products: general applications. In: BAYLEY'S industrial oil and fat products. 5th ed. New York: John Wiley, 1996, v.1. Cap.10.

International Castor Oil Association Inc.

Acessado em dezembro de 2011 e disponível em:

<http://www.icoa.org/ICOA_index.html>

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 86, 2008.

KARAOSMANOGLU, F.; CIGIZOGLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy and Fuels*, 10, 890, 1996.

KING, J. W.; LIST, G. R. *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, The American Oil Chemists Society – AOCS Press, 1996. p. 435.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, The American Oil Chemists Society – AOCS Press, Illinois, 2006. p. 34-42.

KORUS, R. A.; HOFFMAN, D. S.; BAM, N.; PETERSON, C. L.; DROWN, D. C. Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil. *Proceedings of First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture and Industry*, vol. 88, p. 815-826, 1993.

KOSEOGLU, S.S; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in edible oil industry: an assessment. *Journal of American Oil Chemists' Society*, Champaign v.67, n.4, p.239-249, 1990.

KOUTROUBAS, S. D.; PAPAKOSTA, D. K.; DOITSINIS, A. Adaptation and yielding ability of castor plant (*Ricinus communis L.*) genotypes in a Mediterranean climate. *European Journal of Agronomy*, V. 11, p. 227-237, 1999.

Lei n.º 11.326 de 24 de junho de 2006. Estabelece as diretrizes para a formulação da Política Nacional da Agricultura Familiar e Empreendimentos Familiares Rurais. Diário Oficial da União, Brasília, 26 de junho de 2007.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos*. 78, 15, 2007.

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

LUCENA, A. M. A; SEVERINO, L. S.; FREIRE, M. A. de O.; da COSTA, F. X.; BELTRAO, N. E. de M. Umidade e peso seco da semente e do fruto de mamona BRS Paraguaçu colhidos em três estágios de maturação. 2º Congresso Brasileiro de Mamona, Aracaju/SE, 2006.

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

MAGALHÃES, F. C. **Blendas sebo/soja para produção de biodiesel: Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para a Agricultura Familiar.** 2010. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Zoneamento agrícola para a cultura da mamoneira (*Ricinus communis* L.) no Brasil. Sistema de Legislação Agrícola Federal.

Acessado em junho de 2010 e disponível em:

<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.doc>>

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 1300, 2007.

MARTINS, P. C. **Quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.** 2008. 63f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

MATA, A.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 217–232, 2010.

MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E.; SILVA, L. de L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 83, 819–822, 2006.

MILANEZ, A. Y.; FAVERET FILHO, P. S. C.; ROSA, S. E. S. Perspectivas para o etanol brasileiro. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 27, p. 21-38, mar. 2008.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Biodiesel: produção de oleaginosas da agricultura familiar incrementa aquisição por usinas.

Acessado em janeiro de 2012 e disponível em:

<<http://www2.planalto.gov.br/imprensa/noticias-de-governo/biodiesel-producao-de-oleaginosas-da-agricultura-familiar-incrementa-aquisicao-por-usinas>>

MORAES, D. C. **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação básica seguida da adição *on pot* de H₂SO₄**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, FURG. Rio Grande – RS, 2010.

MORENO, R.; CÓRDOBA, G. Oil-related deflocculants for tape casting slips. *Journal of the European Ceramic Society*, V. 17, p. 351-357, 1997.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na industria de alimentos. São Paulo. Varela, p. 144, 1998.

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.

NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Phase equilibria of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters with carbon dioxide at high pressures. In: 4º CONGRESSO MERCOSUL DE ENGENHARIA DE SISTEMAS E PROCESSOS E 2º CONGRESSO MERCOSUL DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2005, Rio de Janeiro.

NIST, National Institute of Standards and Technology.

Acessado em setembro de 2011 e disponível em:

<<http://webbook.nist.gov>>

NUNES, M. das G. P. e S. Avaliação da relação custo/volume/lucro no cultivo da mamona destinada à fabricação do biodiesel no agreste nordestino. *Revista Custos e Agronegócios On line*. Vol. 4, nº 2, maio/agosto de 2008.

Acessado em junho de 2010 e disponível em:

<<http://www.custoseagronegocioonline.com.br/numero2v4/Biodiesel%20CVL.pdf>>

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, 24(2): 178-182, 2004.

PAN, L. G.; CAMPANA, A.; TOMÁS, M. C.; AÑÓN, M. C. A Kinetic Study of Phospholipids by Degumming Process in Sunflower Seed Oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 77, 12, 2000.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: TECBIO, 2003.

PAULILLO, L. F., VIAN, C. E. F., SHIKIDA, P. F. A., MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?, 2007.

Acessado em abril de 2010 e disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010320032007000300001&lng=pt&nrm=iso>

PEREIRA, F. E. de A. **Biodiesel produzido a partir do óleo da semente de *Mabea fistulifera Mart.*** 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2007.

REN21, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, “Renewables Global Status Report 2009 Update”.

Acessado em junho de 2011 e disponível em:

<http://www.ren21.net/pdf/RE_GSR_2009_Update.pdf>

RITTNER, H. Aspectos Críticos da Extração de Óleos Vegetais. Simpósio de Óleos e Gorduras, FURG, Rio Grande/RS, 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 9, 199, 1998.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M; GELBARD, G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Amsterdam, v. 99, p. 65-70, 1995.

SILVA, M. S.; MACEDO, L. C.; dos SANTOS, J. A.; MOREIRA, J. de J.; NARAIN, N.; da SILVA, G. B. Aproveitamento de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de mamona. *Exacta*, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 279-288, 2010.

SILVA, S. D. Breve enciclopédia do biodiesel. Porto: *Vida Económica*, 2009.

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.

SUPPLE, B.; HOWARD-HILDIGE, R.; GONZALEZ-GOMEZ, E.; LEAHY, J.J. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. *Journal of American Oil Chemists' Society*. 79 (2), p. 175–178, 1999.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. 3ª ed. Porto Alegre. Editora Artmed, 2004.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, v. 8, p. 29 – 35, 1998.

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, 1983. cap. 11 – Oilseed processing and products, p. 528 – 596.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Cooking indices to predict screw-press performance for crambe seed. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, p. 467 – 471, 2001.

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.

WILTSEE, G. Waste grease resource in 30 US metropolitan areas. The Proceedings of Bioenergy 98 Conference, Wisconsin, p. 956–963, 1998.

ZHOU, W.; BOOCOOCK, D. G. B. Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 83, 1047-1052, 2006.

ZONG, M. H.; DUAN Z. Q.; LOU, W. Y. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, v. 9, p. 434 – 437, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Método alternativo de separação óleo/sólidos no lodo de extração

Uma massa de lodo de extração de aproximadamente 28 kg, obtida através dos mesmos processos já relatados de secagem das sementes e posterior extração, foi dividida em dois recipientes (F1 e F2), sendo um deles misturado a etanol (solvente S1) em proporção mássica de 1:1 (lodo:etanol). Após atingir o equilíbrio da distribuição do óleo entre o lodo e o solvente, foi transferida a fase superior (extrato) do primeiro recipiente para o segundo, que ainda não havia recebido solvente, enquanto o primeiro recebe nova carga de etanol fresco (S2) para novo equilíbrio. No segundo recipiente resulta um primeiro extrato (E1), que é um dos produtos do processo, e um refinado que posteriormente é misturado com o segundo extrato obtido no primeiro. Após esta operação, o refinado do primeiro recipiente (R1) é retirado do processo, enquanto que no outro recipiente, após receber o extrato do primeiro, obtém-se o extrato (E2) e o refinado (R2) finais do processo. A Figura A.1 ilustra a metodologia empregada.

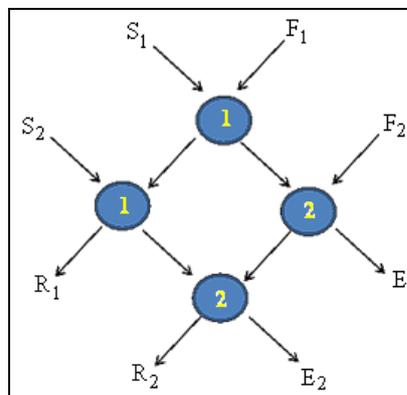


Figura A.1 – Esquema ilustrativo do processo Bush-Densen de separação em pseudo contracorrente.

Foram observados resultados pouco promissores em termos de rendimento, como visto na Tabela A.1, o que diz respeito a certa relação entre a quantidade de etanol disponível na mistura para solubilização do óleo, a quantidade de sólidos em suspensão e sua granulometria.

Tabela A.1: Resultados para método alternativo para separação óleo/particulados no lodo de extração.

Parâmetros	Massa (kg)	Teor de óleo (%)
F1	14,0	68,5
F2	14,3	68,5
E1	12,5	-
E2	18,2	23,8
S1	14,0	-
S2	14,1	-
R1	13,2	-
R2	12,5	37,9

O método apresenta um rendimento de óleo recuperável de 23,8%, valor sensivelmente menor do que o máximo recuperável (45,8%, teor de óleo da semente por etanol em Soxhlet), e ainda um valor demasiado alto para o teor de óleo residual no lodo, 35% maior do que o obtido pelo método de visco-redução em etapa única.

ANEXOS

ANEXO A - Etapas de produção do insumo (sementes de mamona) no projeto BIOSUL

Plantio e colheita

O projeto teve a aceitação de 17 famílias de agricultores, perfazendo 34 ha de área plantada de mamona (Figura A.1), localizados no município de Rio Grande, RS: Povo Novo, Palma, Quinta e Senandes. A safra 2007 forneceu 5.089,12 kg de baga (produtividade média de 149,68 kg.ha⁻¹), observando-se que alguns produtores atingiram valores próximos da média nacional igual a 727 kg.ha⁻¹ de baga.



Figura A.1 – Preparo da terra e plantio (SAQ).

Após a colheita da safra, recolheram-se as bagas das 17 propriedades (Figura A.2). Como previsto no projeto, os pequenos agricultores receberam R\$ 0,90 por kg de baga, preço bastante superior ao valor de mercado.



Figura A.2 – Coleta e pagamento de bagas ao produtor.

Debulhamento

Esta operação requer baixa umidade. A secagem da baga ocorreu na FEPAGRO - Rio Grande. O forno de secagem (Figura A.3) fornece ar quente (50°C por 30 min), através de uma ventoinha elétrica, a uma bandeja com capacidade de 100 kg onde estão as bagas. A energia provém da queima de lenha adquirida na região, complementando com cascas e as próprias bagas da mamona. Obteve-se 64% de grãos em relação à massa de baga processada.



Figura A.3 – Secagem de bagas de mamona (FEPAGRO).

No debulhamento e ensacamento usou-se a máquina estacionária *NUX Metalúrgica Ltda .- BMN 30* ($400 \text{ kg}_{\text{baga}} \cdot \text{h}^{-1}$) onde a semente é peneirada, assoprada em coluna de ar e ensacada (Figura A.4).



Figura A.4 – Beneficiamento de mamona (FEPAGRO).

As sacas (45 kg) foram costuradas manualmente (Figura A.5). Segundo recomendação da EMBRAPA, a aquisição de uma costuradora elétrica é rentável somente para um número superior a 1000 sacas.



Figura A.5 – Costura manual de sacas (FEPAGRO).

Estas etapas foram realizadas duas vezes (8 horas) por semana durante dois meses com a participação de uma equipe de discentes, sob revezamento em grupos.

Armazenamento

As safras 2007/2008 (12 t aprox.) devidamente ensacadas foram acondicionadas em sacas de rafia nos celeiros da EMBRAPA Sementes – Pelotas, para evitar superfícies úmidas. Foram dispostos em pilhas de até 5 sacas/*pallet* (Figura A.6).



Figura A.6 – Armazenamento da safra (EMBRAPA).

Na sua chegada à Usina BIOSUL (Figura A.7), as sacas foram rearmazenadas visando maior controle de temperatura e umidade.



Figura A.7 – Planta piloto do projeto BIOSUL.