

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DANIEL GRABAUSKAS

Triagem de métodos de purificação de óleos com acidez elevada para a
produção de biodiesel

Lorena
2013

DANIEL GRABAUSKAS

Triagem de métodos de purificação de óleos com acidez elevada para a
produção de biodiesel

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química na área de Processos Catalíticos e
Biocatalíticos

Orientador: Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro

Lorena
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Grabauskas, Daniel

Triagem de métodos de purificação de óleos com acidez elevada para a produção de biodiesel. / Daniel Grabauskas. – 2013.

108 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

Orientadora: Heizir Ferreira de Castro.

1. Biodiesel 2. Ácidos graxos livres 3. Adsorção 4. Extração líquido-líquido. I. Título. II. Castro, Heizir Ferreira de, orient.

662.756 – CDU

Dedicatória

*À minha pequena, porém imensa família,
minha mãe, meu tio e minha prima.*

À Camila, minha amiga de todas as horas.

*Aos que não mais estão aqui para
vislumbrar o produto deste trabalho, mas
que estão comigo por toda a minha vida:
minhas avós, meu avô e meu padrasto, que
foi mais do que um pai para mim.*

*Em memória de Tadeu Bernardo Machado
que, mesmo tendo ido muito cedo, mostrou
que a vida pode ser relevante, mesmo não
sendo longa. Basta ser minimamente larga.*

Eu realmente amo muito todos vocês.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dra. Heizir Ferreira de Castro, que por vezes tornou a linha entre orientação e amizade muito tênue durante este projeto, agradeço pela oportunidade de desenvolvê-lo e ter a oportunidade de adquirir tanta experiência. Agradeço por tê-la conhecido, por me guiar em horas críticas, por se importar com tanta excelência acerca da minha vida, tanto dentro do âmbito acadêmico quanto fora dele. A construção deste trabalho é também um reflexo da pessoa determinada e disposta a liderar representada nela.

Ao CNPq, pelo fomento via concessão de bolsa de estudos vinculada ao mencionado projeto.

Ao motor perpétuo deste universo, por agir sempre nas horas mais decisivas e me conduzir de modo que nenhum mal provindo da carga perigosa que enfrentei conspirasse para que o objetivo desta jornada acadêmica fosse inalcançado.

À fabulosa equipe que trabalhou comigo, sem a qual este projeto não poderia ter sido feito de forma tão consistente: Tomás Rodrigues Carvalho, Angela Chang Ricardo, Ana Karine Furtado de Carvalho, Kevin Tomishima e Patrícia Caroline Molgero da Rós.

A todas as outras pessoas que passaram pelo Laboratório de Biocatálise durante o tempo em que estive aqui. São muitos nomes, admito, mas cada um deles foi uma peça integrante de auxílio e complementação durante o tempo em que estivemos juntos, trocando conhecimentos e tornando a pós-graduação mais rica.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira, à Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza, ao Prof. Messias Borges Silva, à Profa. Dra. Grazielle Santos Silva Andrade e à Profa. Dra. Larissa de Freitas Teixeira pela paciência e disponibilidade para distribuir seus conhecimentos e contribuições para o máximo aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca universitária da Escola de Engenharia de Lorena e a todos que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

RESUMO

GRABAUSKAS, D. **Triagem de métodos de purificação de óleos com acidez elevada para a produção de biodiesel**. 2013. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

O presente estudo teve como objetivo selecionar procedimentos de purificação de óleos vegetais, com enfoque na desacidificação, comparando a eficiência de métodos de refino alternativos (adsorção e extração líquido-líquido) com o convencional (alcalino). Para tanto, foram utilizados óleos com baixo impacto na cadeia alimentícia, como óleo de andiroba e óleo de macaúba, visando contribuir para a ampliação de matérias-primas lipídicas na produção de biodiesel. A triagem do método de purificação mais adequado foi baseada na redução de ácidos graxos livres, na quantidade recuperada de matéria-prima após o refino e na qualidade do biodiesel gerado. Adotando óleos com diferentes teores de ácidos graxos livres, óleo de andiroba (17,7%) e óleo de macaúba (7,9%) a desacidificação por adsorção, empregando diferentes adsorventes foi excluída com base nos baixos valores de desacidificação (<34,1%) e de recuperação em massa de óleo (22,2-43,1%). A acidez mais elevada do óleo de andiroba se mostrou como um fator limitante adicional, portanto, o uso deste óleo foi eliminado para as etapas posteriores de triagem. Em contrapartida, o refino por extração líquido-líquido (ELL) usando etanol como solvente forneceu valores mais elevados de recuperação mássica (>75,9%) e de redução de ácidos graxos livres (>48,8%). Buscou-se por meio da utilização de um método estatístico determinar as condições adequadas de refino por ELL usando etanol hidratado. Esta etapa foi realizada por meio de uma matriz de planejamento fatorial composto de face centrada 2², avaliando simultaneamente a influência da porcentagem mássica de água no solvente alcoólico (2, 4 e 6%) e da razão mássica solvente/óleo (1:1, 1,5:1, 2:1). De acordo com a análise estatística foi possível estabelecer que a adição de 5,3% de água no etanol e razão mássica etanol/óleo de 1,79:1 maximizaram a remoção de ácidos graxos livres (64,4%) sem ocasionar elevadas perdas de óleo refinado (93,9%). Adotando as condições otimizadas de ELL, o óleo de macaúba foi refinado em único e duplo estágio. Constatou-se que o teor de ácidos graxos livres em relação ao óleo bruto (7,9%) foi reduzido expressivamente em ambos os casos para valores de 2,9% (refino em único estágio) e de 1,0% (refino em duplo estágio), com a vantagem de não promover oxidação do material lipídico. Entretanto, a recuperação mássica de óleo refinado obtida na ELL em duplo estágio foi menor, da ordem de 78,5%. Para validar a metodologia de purificação, foram realizadas reações de etanolise das amostras de óleo refinado por ELL em único e duplo estágio, óleo bruto e óleo refinado por via alcalina utilizando como catalisador óxido níobio impregnado com sódio. Enquanto a acidez do óleo bruto inibiu o catalisador, os produtos originados pelas amostras de óleo refinadas por ELL em único e duplo estágio contiveram teores em ésteres etílicos (97,4% e 97,8%, respectivamente) que atenderam às especificações recomendadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível para uso como combustível. Esses valores foram similares à conversão alcançada na reação conduzida com o óleo refinado por via alcalina (99,0%), que teve desvantagens como recuperação mássica de 80,1% e aumento do índice de peróxido, indicando que a extração líquido-líquido tem potencial para desenvolvimento e aplicação em processos de refino de óleos vegetais para posterior utilização na síntese de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Ácidos graxos livres. Adsorção. Extração líquido-líquido.

ABSTRACT

GRABAUSKAS, D. **Screening of purification methods of high acid oils for biodiesel production**. 2013. 108p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

This study aimed at comparing the purification of non-edible vegetable oils by two different types of refining (adsorption and liquid-liquid extraction) with conventional alkali refining, contributing to the expansion of lipid feedstocks for biodiesel production. The use of non-edible vegetable oils is related to the final cost of biodiesel by increasing product competitiveness. The screening of the purification methods for vegetable oils (andiroba oil and macaw palm oil) was based on the reduction of free fatty acids content, oil mass recovery after the refining and the quality of biodiesel. Adopting oils with different levels of free fatty acids, andiroba oil (17.7%) and macaw palm oil (7.9%), the deacidification by adsorption, employing different adsorbents was excluded on the basis of the low deacidification values (<34.1%) and the oil mass recovered (22.2-43.1%). The higher acidity of andiroba oil was found to be an addition drawback and therefore, this oil was disqualified for further testing. On the other hand, the purification by liquid-liquid extraction (LLE) of macaw palm oil using ethanol as solvent gave higher values for oil mass recovery (>75.9%) and reduction of free fatty acids (>48.8). To determine the suitable conditions for oil refining by LLE using hydrated ethanol as solvent a statistical method was proposed. For this a 2² central composite face-centered experimental design was adopted to simultaneously evaluate the influence of the water percentage in the alcoholic solvent (2, 4, and 6%), and mass ratio of solvent-to-oil (1:1, 1.5:1 and 2:1). According to the statistical analysis it was possible to establish that the addition of 5.3% of water in the ethanol and mass ratio of ethanol to oil of 1.79:1 maximizes the removal of free fatty acids (64.4%) resulting in high refined oil recovered (93.9%). Adopting the optimized LLE conditions, the macaw palm oil was refined in single and double-stage. It was noted that the level of free fatty acids in relation to crude oil (7.9%) was significantly reduced in both cases for values of 2.9% (refining in single stage) and 1.0% (refining in double-stage), with the advantage of not promoting lipid oxidation. However, the percentage of the recovered refined oil obtained in LLE double-stage was slightly lower, in the order of 78.5%. To validate the purification methodology, ethanolysis reactions catalyzed by niobium oxide impregnated with sodium were performed using samples refined by LLE (single and double-stage), oil refined by alkali neutralization and crude oil. The obtained dataset demonstrated that the catalyst was inhibited by the high acidity level of the crude oil, while refined oil by LLE (single-stage and double-stage) gave levels of ethyl esters contents of 97.4% and 97.8%, respectively that meet the criteria established by the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels to be used as a fuel. These values were similar to that attained in the reaction using refined oil by alkaline protocol (99.0%), which had disadvantages such as oil mass recovered of 80.1% and oil oxidation (increased peroxide value), indicating that the liquid-liquid extraction has the potential for development and application in vegetable oils refining processes for further using as feedstocks in the biodiesel synthesis.

Keywords: Biodiesel. Free fatty acids. Adsorption. Liquid-liquid extraction.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reação de alcoólise para a produção de biodiesel.	19
Figura 3.1 – Estrutura de uma molécula típica de triglicerídeo.	26
Figura 3.2 – Sementes de andiroba.	28
Figura 3.3 – Divisões do fruto da macaúba.	30
Figura 3.4 – Fluxograma da extração de óleos vegetais utilizando hexano como solvente.	33
Figura 3.5 – Fluxograma do refino químico alcalino de óleos vegetais.	34
Figura 3.6 – Representação gráfica de adsorção em poros do material sólido.	37
Figura 3.7 – Esquema de extração em regime contínuo com fluxo contracorrente e coluna anexa para recuperação de solvente.	42
Figura 3.8 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2005 a 2011.	46
Figura 3.9 – a) Reação de alcoólise para a formação de biodiesel. b) Etapas reversíveis envolvidas na reação de produção dos monoésteres.	49
Figura 4.1 – Montagem experimental para os ensaios de desacidificação por adsorção. ...	56
Figura 4.2 – Esquema de uma célula de equilíbrio.	57
Figura 4.3 – Montagem experimental dos experimentos de extração líquido-líquido.	59
Figura 4.4 – Montagem experimental para as reações de síntese de biodiesel.	61
Figura 4.5 – Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ¹ H de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos.	64
Figura 4.6 – Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do (n+1).	65
Figura 4.7 – Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.	65
Figura 5.1 – Fluxograma da sequência experimental efetuada.	67
Figura 5.2 – Avaliação de desacidificação do óleo de andiroba para os sete agentes adsorventes.	70
Figura 5.3 – Avaliação de desacidificação do óleo de macaúba para os sete agentes adsorventes.	72

Figura 5.4 – Efeitos das variáveis independentes estudadas, X_1 = % (m/m) de água no solvente e X_2 = Razão mássica solvente/óleo, bem como sua interação sobre a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres, para um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	75
Figura 5.5 – Superfície de resposta para a remoção de AGL (%), mostrando o efeito das variáveis % (m/m) de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.....	77
Figura 5.6 – Curva de nível de valores codificados para uma remoção de AGL (%) maior do que 65% em função das variáveis estudadas na ELL.	78
Figura 5.7 – Efeitos das variáveis independentes estudadas, X_1 = % (m/m) de água no solvente e X_2 = Razão mássica solvente/óleo, bem como sua interação sobre a porcentagem de recuperação de óleo refinado, para um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	79
Figura 5.8 – Superfície de resposta para a porcentagem de recuperação mássica de óleo, com o efeito das variáveis % (m/m) de água no solvente e razão mássica solvente/óleo. ..	81
Figura 5.9 – Curva de nível de valores codificados para a recuperação mássica de óleo refinado (%) maior do que 95% em função das variáveis estudadas na ELL.	82
Figura 5.10 – Sobreposição de curvas de nível de valores codificados para a remoção de AGL (%) e para recuperação mássica de óleo refinado (%), com indicação do ponto ótimo dos fatores de porcentagem mássica de água no solvente e razão mássica solvente/óleo...	83
Figura 5.11 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por neutralização alcalina.....	87
Figura 5.12 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por ELL em único estágio.	87
Figura 5.13 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por ELL em duplo estágio.	88
Figura 5.14 – Espectro RMN 1H integrado de biodiesel e triglicerídeo.....	88
Figura 5.15 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba sem refino.	89
Figura 5.16 – Espectro RMN 1H integrado de biodiesel (padrão) e das regiões de MAG, DAG, TAG e ésteres etílicos.	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Fontes vegetais de óleo e respectivos conteúdos percentuais lipídicos.	25
Tabela 3.2 – Faixa de variação da composição de ácidos graxos presentes nos óleos de babaçu, de palma e de soja de acordo com as normas estipuladas pela ANVISA.	27
Tabela 3.3 – Condições operacionais e reduções de acidez de ensaios adsorptivos com óleo de fritura.	40
Tabela 3.4 – Os dez países com maior potencial mundial de produção de biodiesel.	45
Tabela 3.5 – Especificações do biodiesel estabelecidas pela Resolução 14/2012 (ANP). .	47
Tabela 4.1 – Óleos vegetais empregados nas etapas experimentais.	53
Tabela 4.2 – Adsorventes utilizados nos experimentos de redução de acidez dos óleos vegetais.	53
Tabela 4.3 – Alcoóis utilizados na triagem de solvente para extração líquido-líquido e/ou redução de ácidos graxos livres dos óleos vegetais.	54
Tabela 4.4 – Principais equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do projeto. .	55
Tabela 4.5 – Níveis reais e codificados no planejamento composto de face centrada 2^2 para as variáveis porcentagem mássica de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.	58
Tabela 5.1 – Propriedades físico-químicas do óleo de andiroba degomado e do óleo de macaúba.	68
Tabela 5.2 – Análises químicas de redução de acidez do óleo de andiroba empregando diferentes adsorventes e seus respectivos valores de pH.	69
Tabela 5.3 – Redução de acidez do óleo de macaúba e porcentagens de recuperação mássica de óleo empregando diferentes adsorventes.	71
Tabela 5.4 – Triagem de alcoóis para uso na técnica de refino por extração líquido-líquido.	73
Tabela 5.5 – Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento composto de face centrada 2^2 utilizado para otimizar a ELL pelos fatores porcentagem mássica de água no solvente (X_1) e razão mássica solvente/óleo (X_2).	74
Tabela 5.6 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados de percentual de remoção de AGL após a extração líquido-líquido.	77
Tabela 5.7 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados da porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado após a extração líquido-líquido.	80

Tabela 5.8 – Comparação de parâmetros do óleo de macaúba após a ELL com ou sem evaporação.	84
Tabela 5.9 – Resultados de desempenho da neutralização alcalina do óleo de macaúba. ...	85
Tabela 5.10 – Comparação da porcentagem de ácidos graxos livres e de índice de peróxido das amostras refinadas de óleo para as reações de síntese de biodiesel.	86
Tabela 5.11 – Propriedades das amostras de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba tratado por diferentes técnicas de refino.	91

ABREVIACOES E SÍMBOLOS

AGL	cidos graxos livres
Al₂O₃	xido de alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
Br	Britesorb
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DAG	Diglicerídeos
ELL	Extração líquido-líquido
Fr	Frypowder
HB	Hubersorb 600
HPLC	High-performance liquid chromatography
Ma	Magnesol
MAG	Monoglicerídeos
ND	Não determinado
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
SiO₂	Dióxido de silício
TAG	Triglicerídeos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVO	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. ÓLEOS VEGETAIS.....	25
3.1.1. <i>Óleo de andiroba</i>	28
3.1.2. <i>Óleo de macaúba</i>	29
3.2. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	30
3.3. REFINOS CONVENCIONAIS DE ÓLEOS VEGETAIS.....	33
3.3.1. <i>Refino químico por neutralização alcalina</i>	33
3.3.2. <i>Refino físico por volatilidade de ácidos graxos livres</i>	35
3.4. REFINO DE ÓLEOS POR ADSORÇÃO	35
3.5. REFINO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	41
3.6. BIODIESEL.....	44
3.7. ALCOÓLISE DE TRIGLICERÍDEOS.....	48
3.7.1. <i>Catálise homogênea e heterogênea</i>	50
3.7.2. <i>Matérias-primas lipídicas de segunda geração</i>	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. MATERIAIS.....	53
4.1.1. <i>Óleos vegetais</i>	53
4.1.2. <i>Adsorventes</i>	53
4.1.3. <i>Alcoóis</i>	54
4.1.4. <i>Catalisador</i>	54
4.1.5. <i>Outros reagentes</i>	54
4.2. PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS.....	54
4.3. PROCEDIMENTOS.....	56
4.3.1. <i>Degomagem aquosa do óleo de andiroba</i>	56
4.3.2. <i>Testes de refino dos óleos vegetais por adsorção</i>	56
4.3.3. <i>Refino do óleo de macaúba por extração líquido-líquido</i>	57
4.3.3.1. <i>Triagem de solventes alcoólicos</i>	57
4.3.3.2. <i>Delineamento experimental</i>	58
4.3.3.3. <i>Desacidificação do óleo de macaúba por extração líquido-líquido nas condições ótimas</i>	59
4.3.4. <i>Refino do óleo de macaúba por neutralização alcalina</i>	59
4.3.5. <i>Síntese do biodiesel</i>	60
4.3.5.1. <i>Preparo de catalisador químico heterogêneo (Nb/Na)</i>	60
4.3.5.2. <i>Síntese de biodiesel por catálise química heterogênea (Nb/Na)</i>	61
4.3.5.3. <i>Purificação do biodiesel e separação do catalisador</i>	62
4.4. MÉTODOS DE ANÁLISE	62
4.4.1. <i>Caracterização das propriedades químicas dos óleos vegetais</i>	62
4.4.2. <i>Índice de acidez do biodiesel</i>	63
4.4.3. <i>Densidade</i>	63
4.4.4. <i>Viscosidade</i>	63
4.4.5. <i>Quantificação do pH dos adsorventes em solução aquosa</i>	63
4.4.6. <i>Umidade do catalisador</i>	64

4.4.7. <i>Quantificação dos ésteres etílicos por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H)</i>	64
4.4.8. <i>Dosagem de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)</i>	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE ANDIROBA E MACAÚBA	68
5.2. REFINO POR ADSORÇÃO.....	68
5.2.1. <i>Adsorção de ácidos graxos livres do óleo de andiroba</i>	68
5.2.2. <i>Adsorção de ácidos graxos livres do óleo de macaúba</i>	71
5.3. REFINO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	73
5.3.1. <i>Triagem do solvente alcoólico por coeficiente de partição (k)</i>	73
5.3.2. <i>Otimização das condições de ELL por planejamento fatorial</i>	74
5.3.2.1. <i>Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem de remoção de AGL como variável dependente</i>	75
5.3.2.2. <i>Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado como variável dependente</i>	79
5.3.2.3. <i>Determinação do ponto ótimo dos fatores para a extração líquido-líquido de ácidos graxos livres</i>	82
5.3.2.4. <i>Obtenção de óleo refinado em único e duplo estágio para a reação de biodiesel</i> ... 84	
5.4. REFINO POR NEUTRALIZAÇÃO ALCALINA DO ÓLEO DE MACAÚBA.....	85
5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL SINTETIZADAS PARA VALIDAÇÃO DOS REFINOS	85
6. CONCLUSÕES	93
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS	97

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de biomassa e vem se apresentando como um potencial substituto do diesel mineral, derivado de petróleo. A importância deste biocombustível acompanha o aumento dos preços do petróleo e os crescentes apelos para redução de emissão de gases de escape, que contribuem para mudanças climáticas. Assim, o biodiesel integra o grupo que compreende a denominada “energia verde”, definida como a energia que tende à isenção de impactos ambientais, econômicos ou sociais. Deste modo, o biodiesel é uma opção para satisfazer a necessidade energética para vários setores (SALVI; PANWAR, 2012).

A produção de biodiesel é realizada pela reação de alcoólise de lipídeos, que consiste na transformação catalisada de triglicerídeos, os principais componentes de óleos, em ésteres de alquila na presença de um álcool, como o metanol ou o etanol, tendo glicerol como subproduto. O combustível gerado é atóxico, biodegradável e praticamente isento de enxofre (HINCAPIÉ; MONDRAGÓN; LÓPEZ, 2011).

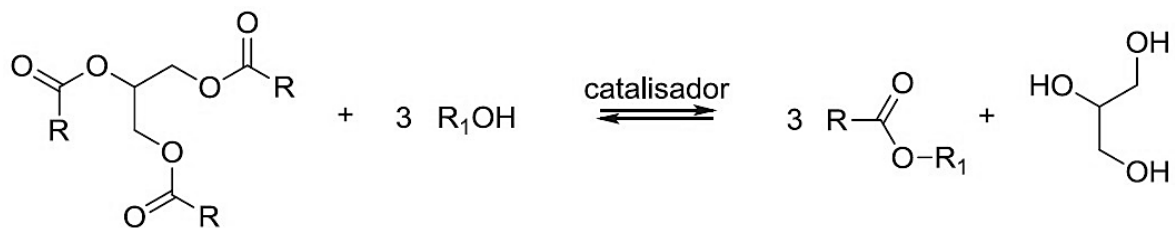


Figura 1.1 – Reação de alcoólise para a produção de biodiesel.

Fonte: Ramos et al. (2011).

Mais de 95% dos lipídeos envolvidos na atual produção de biodiesel são advindos de óleos comerciais comestíveis, pois proporcionam a formação de um biocombustível de propriedades mais adequadas à substituição do diesel, além de que tais óleos têm produção difundida e bem conhecida em muitas regiões do mundo. Entretanto, a utilização de óleos comestíveis apresenta desvantagens, como o aumento da relação entre procura e oferta desta matéria-prima e os elevados custos para aplicação na produção do biocombustível, o que destaca a importância de óleos não comestíveis e de comercialização pouco estabelecida neste cenário (BORUGADDA; GOUD, 2012).

A viabilidade econômica da produção de biodiesel é uma questão crítica, dado que matérias-primas graxas contabilizam até 75% do custo total do biodiesel. Assim, matérias-primas menos onerosas, como aquelas que contêm maior acidez do que óleos comestíveis, pela presença de altos teores de ácidos graxos livres (AGL), podem reduzir sensivelmente os custos finais do biodiesel. Porém, a presença de AGL nas matérias-primas causa problemas ao consumo e à produção do biocombustível, principalmente quando é utilizada catálise alcalina. AGL conduzem à formação de sabões, que lixiviam o catalisador, reduzem rendimentos e dificultam a purificação do produto (ATADASHI et al., 2012).

Geralmente, as características físico-químicas de óleos que mais afetam a produção e consumo de biodiesel são a presença de ácidos graxos livres, teor de umidade elevado, impurezas como fosfolípidos e capacidade calorífica do óleo utilizado. Diversos óleos vegetais comestíveis, como o de soja e o de palma são usados para a formação de biodiesel, apesar de suas diferentes composições em ácidos graxos. O mesmo princípio se aplica a oleaginosas menos comuns, alternativas para a produção, como mamona e pinhão-manso (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

A composição final do biodiesel depende das características supracitadas da matéria-prima lipídica, bem como das conversões durante a reação e a eficiência de separação do processo. Propriedades físicas e térmicas dependem de fatores tais como o comprimento da cadeia, ramificação e o grau de saturação de ácidos graxos. Eventuais impurezas no biodiesel devido a reações secundárias, à matéria-prima não reagida ou à presença de constituintes que não sejam ésteres podem elevar os níveis de emissão de poluentes, bem como impossibilitar a aplicação em motores (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010; SARAF; THOMAS, 2007).

Neste contexto, a adsorção dos ácidos graxos livres contidos em óleos vegetais tem surgido como uma alternativa potencialmente viável para o tratamento da matéria-prima lipídica com a minimização de perdas durante a purificação. A eficiência deste procedimento depende da afinidade pelo soluto e, por consequência, da capacidade adsortiva do material sólido a ser utilizado em relação aos ácidos graxos livres, assim como as condições empregadas no meio de adsorção (YOON; KIM; GIL, 2011).

Outra rota que se mostra como uma alternativa para a redução de acidez de óleos vegetais é a extração líquido-líquido (ELL). Este método depende do equilíbrio de fases de sistemas, compostos por óleos de alta acidez e um solvente, seja este puro ou uma mistura

de substâncias. Dados da literatura indicam que é possível a remoção de AGL de óleos com alta seletividade e baixa perda de óleo neutro por este procedimento, empregando uma mistura de etanol e água como solvente. A reação de alcoólise do material lipídico tratado resulta em um biodiesel de boa qualidade (REZENDE-RIBEIRO, 2009).

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo selecionar o método mais adequado para redução de ácidos graxos livres em óleos vegetais de baixo impacto na cadeia alimentícia, geralmente obtidos de forma artesanal, para a produção de biodiesel com alta qualidade. Para alcançar esse objetivo, as seguintes etapas foram desenvolvidas:

1. Testar dois métodos alternativos de desacidificação de óleos vegetais (adsorção e extração líquido-líquido), com a finalidade de comparar o desempenho desses métodos com aquele obtido no refino convencional (neutralização alcalina);

2. Selecionar o método mais eficiente e otimizar as condições de refino alternativo aplicando técnicas de planejamento fatorial;

3. Validar o tipo de refino selecionado a partir da qualidade do biodiesel gerado pelo óleo vegetal bruto, óleo vegetal refinado pelo método selecionado e óleo neutralizado por via alcalina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado enfoque aos principais temas relacionados à compreensão da proposta deste trabalho.

3.1. Óleos vegetais

Óleos vegetais podem ser obtidos a partir de oleaginosas (por exemplo, amendoim, colza, mamona, pinhão-manso, soja e girassol) e a partir de sementes de plantas cultivadas para a produção de fibras têxteis, como algodão e linho. Dentre os principais frutos que constituem fontes de óleo, incluem-se nozes, coco, dendê e azeitonas (SIDIBÉ et al., 2010). A Tabela 3.1 demonstra dezessete fontes de óleos vegetais estabelecidas e seus respectivos conteúdos percentuais de lipídeos.

Tabela 3.1 – Fontes vegetais de óleo e respectivos conteúdos percentuais lipídicos.

Família	Nome científico	Nome popular	Conteúdo de óleo (%)
<i>Arecaceae</i>	<i>Cocos nucifera</i>	Coco	60
<i>Arecaceae</i>	<i>Elaeis guineenses</i>	Palma	50
<i>Arecaceae</i>	<i>Orbignya speciosa</i>	Babaçu	60
<i>Juglandaceae</i>	<i>Juglans regia</i>	Noz	50
<i>Brassicaceae</i>	<i>Brassica napus</i>	Colza	41
<i>Fabaceae</i>	<i>Arachis hypogaea</i>	Amendoim	50
<i>Linaceae</i>	<i>Linum usitatissimum</i>	Linho	38
<i>Asteraceae</i>	<i>Carthamus tinctorius</i>	Cártamo	35
<i>Euphorbiaceae</i>	<i>Vernicia fordii</i>	Tung	60
<i>Euphorbiaceae</i>	<i>Ricinus communis</i>	Mamona	49
<i>Euphorbiaceae</i>	<i>Jatropha curcas</i>	Pinhão-manso	25
<i>Malvaceae</i>	<i>Gossypium hirsutum</i>	Algodão	36
<i>Simmondsiaceae</i>	<i>Simmondsia chinensis</i>	Jojoba	60
<i>Sapotaceae</i>	<i>Vitellaria paradoxa</i>	Carité	30
<i>Pedaliaceae</i>	<i>Sesamum indicum</i>	Gergelim	52
<i>Asteraceae</i>	<i>Helianthus annuus</i>	Girassol	40
<i>Fabaceae</i>	<i>Glycine max</i>	Soja	25

Fonte: Adaptado de Sidibé et al. (2010).

Os principais constituintes de óleos vegetais brutos são os triglicerídeos, entretanto, há a presença de componentes secundários em quantidades variáveis, muitos dos quais alteram expressivamente suas propriedades físico-químicas, a exemplo de viscosidade e pH. Tais componentes podem envolver ácidos graxos livres, alcoóis terpênicos, carboidratos, carotenoides, diglicerídeos, esteróis, fosfatídeos, monoglicerídeos, proteínas, resinas, tocoferóis e pigmentos vestigiais da fonte vegetal (O'BRIEN, 2004).

Estruturalmente, o triglicerídeo é um éster oriundo da reação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, tendo como subproduto três moléculas de água. A Figura 3.1 ilustra uma molécula típica de triglicerídeo (CHAUHAN et al., 2010).

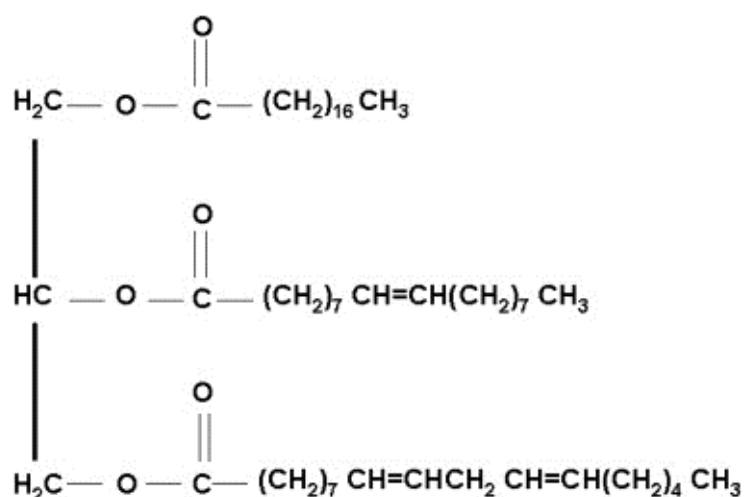


Figura 3.1 – Estrutura de uma molécula típica de triglicerídeo.

Fonte: Chauhan et al. (2010).

A composição em ácidos graxos dos triglicerídeos é característica para cada óleo vegetal. Para óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, os ácidos graxos predominantes são o oleico, o linoleico, o esteárico e o palmítico. Os ácidos graxos são ainda classificados em ácidos saturados e insaturados. Os saturados podem ser representados a exemplo do ácido palmítico (16:0) e do esteárico (18:0), enquanto que os insaturados podem incluir representações como o ácido palmitoleico (16:1), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) (GUI; LEE; BHATIA, 2008).

Propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, como o ponto de fusão e a capacidade calorífica, se relacionam com suas composições. A densidade, tal qual a viscosidade, é diretamente proporcional ao incremento de átomos de carbono em cadeias

graxas de triglicerídeos e inversamente proporcional à presença de insaturações. A acidez se eleva pelo maior teor de ácidos graxos livres no óleo, sendo ocasionada pela hidrólise de triglicerídeos por diversas causas, desde características de fontes vegetais às condições de armazenagem do óleo extraído. Esta propriedade é medida pela quantidade, em miligramas, de uma base para neutralizar o pH de um grama de óleo (O'BRIEN, 2004).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), considerando a necessidade de controle sanitário de alimentos, visando à proteção da saúde da população, regulamentou características mínimas de qualidade para comercialização dos óleos vegetais pela Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, republicada no dia 20 de junho de 2000. Para exemplificar, a Tabela 3.2 apresenta os perfis de composição de ácidos graxos presentes nos óleos de babaçu, palma e soja, segundo a ANVISA.

Tabela 3.2 – Faixa de variação da composição de ácidos graxos presentes nos óleos de babaçu, de palma e de soja de acordo com as normas estipuladas pela ANVISA.

g/100g				
Ácido graxo	Nomenclatura	Óleo de babaçu	Óleo de palma	Óleo de soja
C 8:0	Caprílico	2,6 - 7,3	-	-
C 10:0	Cáprico	1,2 - 7,6	-	-
C 12:0	Láurico	40,0 - 55,0	< 0,4	-
C 14:0	Mirístico	11,0 - 27,0	0,5 - 2,0	< 0,5
C 16:0	Palmítico	5,2 - 11,0	35,0 - 47,0	7,0 - 14,0
C 16:1	Palmitoleico	-	< 0,6	< 0,5
C 18:0	Esteárico	1,8 - 7,4	3,5 - 6,5	1,4 - 5,5
C 18:1	Oleico	9,0 - 20,0	36,0 - 47,0	19,0 - 30,0
C 18:2	Linoleico	1,4 - 6,6	6,5 - 15,0	44,0 - 62,0
C 18:3	Linolênico	-	< 0,5	4,0 - 11,0
C 20:0	Araquídico	-	< 1,0	< 1,0
C 20:1	Eicosenóico	-	-	< 1,0
C 22:0	Behênico	-	-	< 0,5

Fonte: ANVISA (2013).

3.1.1. Óleo de andiroba

A andiroba pode se referir a duas espécies botânicas situadas na família *Meliaceae*, *Carapa procera* e *Carapa guianensis*. A *Carapa guianensis* é uma oleaginosa encontrada em toda a bacia amazônica, na América do Sul, preferencialmente em ambiente de várzea, enquanto a *Carapa procera* é mais restrita. O óleo de andiroba é extraído de sementes da planta pela população local como matéria-prima para sabonetes, velas e também para usos medicinais, a exemplo de agente antipirético, anti-inflamatório e repelente de insetos. Possui uma composição variada em ácidos graxos, como ácido oleico, linoleico, palmítico e esteárico (MENDONÇA; FERRAZ, 2005; MIRANDA-JÚNIOR et al., 2012).

A floração da andiroba acontece durante períodos de maior umidade e a frutificação, entre março e abril. Os frutos, quando maduros, formam aberturas que disponibilizam as sementes ao ambiente externo e ao solo, as quais possuem um conteúdo lipídico não apropriado para fins alimentícios, de cor amarela e sabor amargo, que se solidifica em temperaturas menores do que 25°C. A densidade, a viscosidade e a capacidade calorífica do óleo de andiroba são semelhantes às de óleos vegetais extraídos de fontes de amplo cultivo, como a soja e o algodão, tornando-o uma alternativa para a produção de biodiesel (CABRAL et al., 2013; FERREIRA; LUCIEN; SILVEIRA, 2005).



Figura 3.2 – Sementes de andiroba.

Fonte: Adaptado de Miranda-Júnior et al. (2012).

Cada árvore de andiroba tem capacidade de produção de 1,2 quilogramas de sementes. A produção de um litro de óleo necessita de 14,4 quilogramas de sementes,

podendo ser efetuada pelo método artesanal ou pelo método mecânico. O método artesanal, difundido entre populações nativas, que envolve a fervura das sementes, seguida de trituração e exposição ao sol. O método mecânico envolve cisalhamento das sementes, aquecimento em forno e prensagem hidráulica para a extração do óleo (PLOWDEN, 2004).

3.1.2. Óleo de macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma oleaginosa pertencente à família *Arecaceae*, muito presente no continente americano, em especial no cerrado brasileiro. Sua produtividade de óleo é muito alta, entre 1,5 a 5,0 toneladas de óleo por hectare ao ano, sendo inferior apenas ao de óleo de palma (*Elaeis guineensis*), cuja produção pode alcançar um valor de 7,0 a 8,0 toneladas por hectare ao ano. Além da alta produtividade alcançada após quatro anos de crescimento, a macaúba tem capacidade de produzir matéria-prima lipídica por mais de 100 anos (MOURA; VENTRELLA; MOTOIKE, 2010; SAYER et al., 2012).

A palmeira de macaúba produz um grande número de frutos e tem sido utilizada durante séculos para vários fins, sendo que várias partes da planta podem se configurar como alguma fonte de matéria-prima de interesse para a comunidade rural. As folhas podem ser usadas na alimentação de gado, os frutos, para alimentação humana e as cascas dos frutos, tanto o endocarpo quanto o epicarpo, podem ser usados como fontes de biomassa, como o carvão. Na região do Pantanal, a farinha obtida da polpa da fruta é direcionada ao preparo de sorvetes e bolos. Em outras regiões do Brasil, há aplicações ainda em crescimento do óleo para fins industriais, como fabricação de sabão e revestimento de superfícies cerâmicas (POETSCH et al., 2012).

O teor de óleo do fruto da palma pode exceder porcentagens de 16% na polpa e de 52% nas amêndoas, o que torna a espécie uma fonte de lipídeo importante para a produção de biodiesel em regiões tropicais secas. A utilização em larga escala desta fonte vegetal oferece ganhos econômicos importantes para pequenas comunidades que colhem seus frutos, bem como para grandes projetos agroindustriais (RIBEIRO et al., 2011).

O óleo da amêndoa de macaúba tem predominância de ácido oleico e ácido láurico, contendo menos ácidos graxos insaturados e coloração mais fraca do que o óleo da polpa do fruto. O teor de ácido oleico encontrado na polpa é 50% maior do que aquele

encontrado nos lípideos da amêndoa. O óleo da polpa geralmente apresenta maior índice de acidez e de peróxido do que o da amêndoa, dada a maior exposição desta parte do fruto ao calor e à luz, em que tanto a oxidação quanto a decomposição de triglicerídeos catalisada por enzimas lipolíticas se torna mais efetiva (CICONINI et al., 2013; COIMBRA; JORGE, 2011).

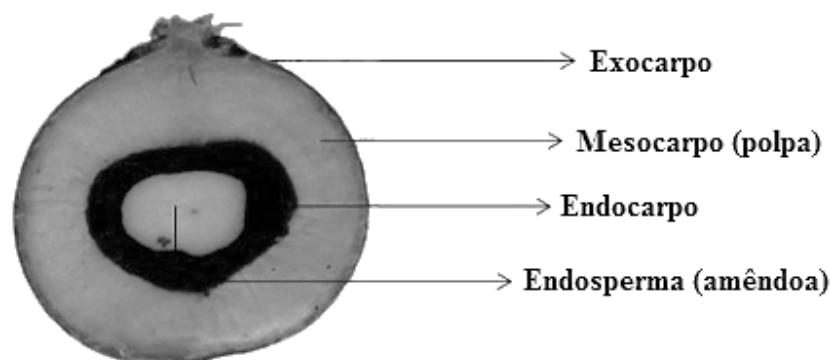


Figura 3.3 – Divisões do fruto da macaúba.

Fonte: Adaptado de Pires et al. (2013).

3.2. Extração de óleos vegetais

O bom armazenamento de grãos ou sementes pode ser considerado uma etapa anterior da obtenção de óleos vegetais, dado que a degradação da matéria-prima deve ser evitada, como a ativação de enzimas lipolíticas e contaminação por organismos, a exemplo dos bolores. Para realizar este procedimento, o teor de água dos grãos ou sementes é minimizado por meio de secagem com ar quente (LAWSON, 1995).

Industrialmente, a obtenção de óleos vegetais brutos envolvem duas etapas: a preparação da matéria-prima e a extração (GIOIELLI, 1996). O preparo varia de acordo com a matéria-prima, envolvendo as seguintes operações (MORETTO; FETT, 1998):

- (1) A limpeza, que remove impurezas como terra e areia dos grãos ou sementes;
- (2) A retirada da película envoltória dos grãos ou sementes, em um procedimento que classifica a matéria-prima como decorticada;

- (3) A trituração, que aumenta a área superficial da matéria-prima a fim da otimização da etapa de extração;
- (4) O cozimento, para desnaturação de proteínas que promovem afinidade do óleo com a parcela sólida da matéria-prima, além da diminuição da viscosidade do material lipídico;
- (5) A secagem, para controle do teor de umidade presente na matéria-prima, provinda do cozimento.

Os métodos de extração tradicionais de óleos de fontes de origem vegetal empregam a prensagem, o uso de solventes ou uma combinação de ambos. Historicamente, a prensagem é o método mais difundido e possui vantagens em vários quesitos, tais quais (OETTERER; REGITANO-D'ARCE; SPOTO; 2006):

- Baixo custo inicial de instalação;
- Pode ser usado em operações de até três mil toneladas/dia de capacidade;
- Não emprega solvente, o que reduz o custo de processamento e do óleo obtido;
- Produz um óleo que pode ser consumido sem necessidade de refino.

A extração por prensa mecânica é conduzida de modo contínuo, com o esmagamento de grãos ou sementes por meio de extrusoras com aquecimento, removendo seus conteúdos de óleo. É recomendado para grãos ricos em lipídeos, como os de algodão, canola e girassol. O produto obtido neste procedimento é de elevada qualidade, mas o rendimento permanece limitado em aproximadamente 80% em massa do óleo originalmente presente. Destaca-se que o uso de alta pressão pode expandir o rendimento de extração em até 5% (MORETTO; FETT, 1998; WILLEMS; KUIPERS; DE-HAAN, 2008).

A operação de prensagem descontínua é destacada na produção de azeite de oliva, por possibilitar a manutenção de suas propriedades organolépticas (RANALLI et al., 2001) e na extração de óleos provenientes de frutos como o dendê em países emergentes, por consumir menor capital inicial e ter baixos custos de manutenção (OWOLARAFE et al., 2008).

Todavia, há ainda um interesse na extração por prensagem. Este método não substitui outros de larga escala, como a extração por solvente, na medida em que recupera proporções menores de óleo. Entretanto, é um modelo de processamento simples e seguro no caso específico da produção de óleos destinados à indústria alimentícia (MARTÍNEZ; MATTEA; MAESTRI, 2008).

O método de extração por solvente é um processo contínuo e eficiente para a obtenção de óleos de grãos e sementes quando contêm aproximadamente 20% de óleo em massa. O solvente geralmente empregado é o hexano, derivado do petróleo, por sua alta solubilidade em gorduras e óleos e uma pressão de vapor que facilita sua posterior separação. Devido à sua inflamabilidade e riscos toxicológicos, este solvente necessita de recuperação máxima a partir da porção sólida residual e do óleo extraído no processo, objetivando expandir a segurança para o meio ambiente e para a saúde humana (CERUTTI; SOUZA; SOUZA, 2012; MARTINHO et al., 2008).

Contudo, a extração mais comum de óleo na indústria se baseia em um processo misto, em que se aplica a prensagem seguida da extração com solvente. A combinação de ambas as operações fornecem um rendimento de extração de até 98%. Na operação que compreende o solvente, a mais utilizada é a extração de percolação com fluxo em contracorrente envolvendo o hexano e a matéria-prima anteriormente prensada (AMALIA-KARTIKA; PONTALIER; RIGAL, 2010).

Plantas contínuas de extração de óleo podem ser classificadas segundo o tipo de sistema com que operam. Dentre os sistemas, há o de imersão, o de percolação ou o de imersão-percolação. O primeiro se baseia na imersão da matéria-prima diretamente em um fluxo de solvente contracorrente. No de percolação, o fluxo de solvente se move rapidamente ao longo da superfície da matéria-prima, produzindo soluções de até 35% de óleo em massa. Sistemas de imersão-percolação tratam de matérias-primas com alto teor de óleo, consistindo de duas partes: uma, que remove a maior porção do óleo vegetal por percolação e outra, que extrai o óleo remanescente por imersão (SANTORI et al., 2012).

A extração de óleo gera um resíduo sólido denominado torta. No caso da operação que envolve o processo misto, a torta resultante contém um teor mínimo de óleo de 5 a 12% em massa. Se empregado apenas o método de prensagem, o teor de óleo pode alcançar 20% em massa da torta (AMALIA-KARTIKA; PONTALIER; RIGAL, 2005).

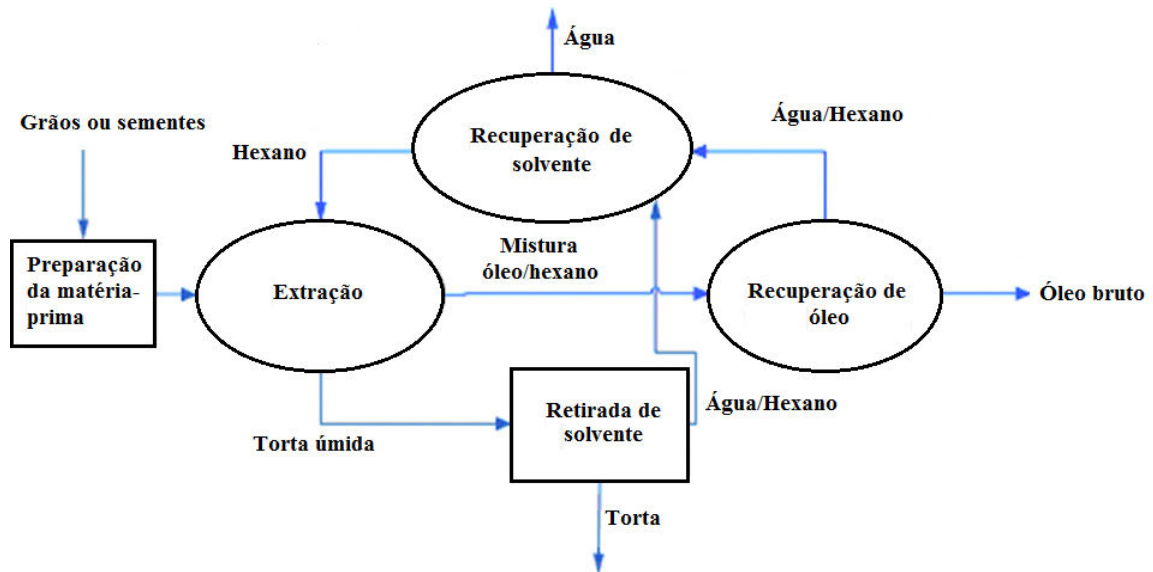


Figura 3.4 – Fluxograma da extração de óleos vegetais utilizando hexano como solvente.

Fonte: Adaptado de Martinho et al. (2008).

Nos últimos anos, a extração com fluido supercrítico vem atraindo a atenção de pesquisadores para a extração de óleos vegetais, à medida que vem acontecendo um progresso considerável no uso de fluidos supercríticos. Normalmente, o fluido supercrítico utilizado para extrair óleo de sementes ou grãos é o dióxido de carbono, por não ser tóxico, não possuir inflamabilidade e estar disponível a custos razoáveis (AB-RAHMAN et al., 2012; SALGIN; DÖKER; ÇALIMLI, 2006). Porém, mesmo que experimentos favoráveis com esta técnica tenham sido realizados recentemente, o custo da extração supercrítica representa um problema para ampliação de escala em comparação com os processos de extração convencionais (CERUTTI; SOUZA; SOUZA, 2012).

3.3. Refinos convencionais de óleos vegetais

3.3.1. Refino químico por neutralização alcalina

O óleo bruto advindo da etapa de extração possui impurezas como fosfolipídeos (ou gomas naturais), agentes corantes (como a clorofila e o gossipol), ácidos graxos livres, traços de íons metálicos, compostos oxidantes (tais como aldeídos, cetonas e peróxidos), entre outros. Desta forma, as impurezas citadas necessitam de remoção, sem ocasionar

danos aos triglicerídeos. O processo de purificação de óleos vegetais, portanto, é denominada de refino, que envolve etapas de degomagem, clarificação, desodorização e a remoção de ácidos graxos livres (nomeada de desacidificação) (HASLENDÁ; JAMALUDIN, 2011).

A degomagem retira fosfolipídeos dos óleos brutos. Os fosfolipídeos podem ser hidratáveis e não hidratáveis. As formas não hidratáveis são tratadas com ácido fosfórico para se tornar hidratáveis, de forma a possibilitar a remoção com uma operação de centrifugação, com o auxílio de água. Os agentes de cor são removidos por adsorção empregando terra ativada ou argila com aquecimento. A desodorização remove aldeídos, cetonas e outros componentes voláteis, que conferem sabor e odor por arraste a vapor superaquecido (DUMONT; NARINE, 2007; PIOCH et al., 1998).

Na indústria, a desacidificação mais comum é aquela que emprega um agente químico básico, geralmente hidróxido de sódio, ao óleo degomado. Deste modo, há a precipitação de ácidos graxos livres pela formação de sabões, que são removidos do óleo neutro por separação mecânica. Desvantagens ocorrem quando são consideradas as perdas de óleo devidas à reação de hidrólise em meio básico, como também à captura de óleo neutro pela borra resultante, que pode conter até 50% em massa de lipídeos. Assim, o método não é indicado para óleos de alta acidez (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005).

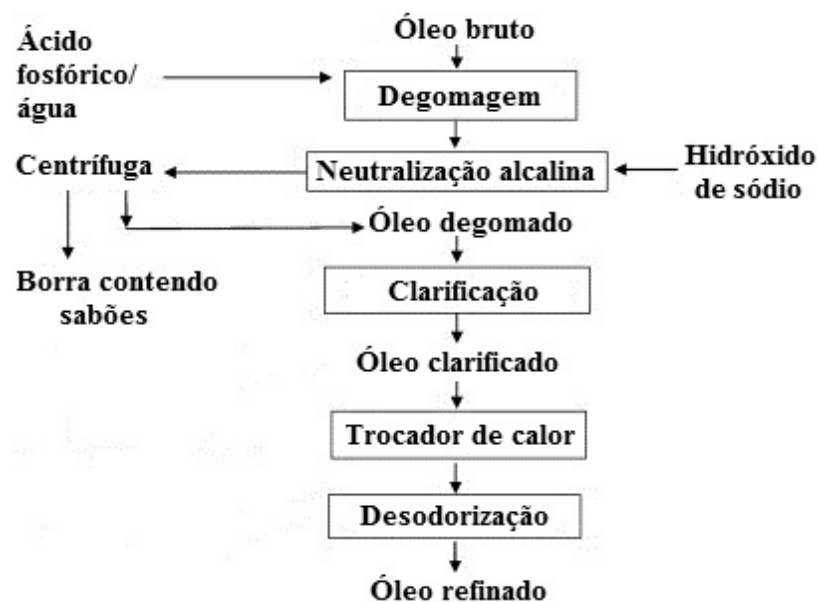


Figura 3.5 – Fluxograma do refino químico alcalino de óleos vegetais.

Fonte: Adaptado de Rajkumar; Muthukumar; Sivakumar (2010).

3.3.2. Refino físico por volatilidade de ácidos graxos livres

O refino que aplica processos físicos vem se apresentando como uma alternativa adequada para o refino alcalino, do mesmo modo que o efeito dos parâmetros deste tipo de processamento sobre os produtos finais tem sido objeto de investigações. Um dos refinamentos físicos de óleos vegetais se baseia na maior volatilidade dos ácidos graxos livres em comparação com os triglicerídeos, utilizando altas temperaturas e baixas pressões. Portanto, o efeito de vaporização dos ácidos graxos possibilita a separação por arraste mecânico durante a volatilização (CERIANI; MEIRELLES, 2006).

O processo físico pode ser economicamente viável para óleos com baixos níveis de fosfolípidos e altos níveis de ácidos graxos livres. A degomagem anterior a este refino é de elevada importância, pois a estabilidade oxidativa do óleo é afetada pela quantidade de fosfolípidos, tanto quanto de íons metálicos, durante a aplicação de altas temperaturas para volatilização de ácidos graxos. Agentes adsorptivos podem ser utilizados anteriormente à vaporização, para remoção de fosfolípidos residuais e outras impurezas (ANTONIASSI; ESTEVES; MEIRELLES, 1998).

Entretanto, os valores de temperatura (no intervalo de 200 a 250°C) e pressão (entre 5 a 10 mmHg) que são registrados no refino físico acabam por interferir na qualidade do óleo vegetal, incluindo o fato de que, muitas vezes, o processo não possui uma eficiência satisfatória de desacidificação. Portanto, o uso de técnicas que se utilizam de condições mais brandas para retirada de ácidos graxos livres, como o uso de adsorventes e a extração líquido-líquido, vem atraindo interesse para contornar os problemas anteriormente citados do refino físico convencional e o refino químico alcalino (ABD-EL-SALAM et al., 2011; ANTONIASSI; ESTEVES; MEIRELLES, 1998; GONÇALVES; MEIRELLES, 2004; YILMAZ; BULUT, 2012).

3.4. Refino de óleos por adsorção

A adsorção é caracterizada como uma operação unitária envolvendo contato entre sólido e fluido, resultando na transferência de massa da fase compreendida pelo fluido para a superfície da fase da porção sólida. Portanto, integra um sistema bifásico que aproveita a tendência de alguns tipos de sólidos em acumular superficialmente compostos presentes

em fluidos, separando tais componentes. Assim, moléculas que constituem o fluido migram para a interface do sistema por forças de atração na superfície do adsorvente. O rendimento de adsorção depende de diversos fatores, entre os quais, pH, área superficial, temperatura, pressão e polaridade dos compostos envolvidos (GOMIDE, 1988).

A impregnação na superfície do adsorvente é favorecida quando há a ocorrência de forças de atração entre o sólido e moléculas do fluido. A intensidade de tais forças está ligada à configuração de átomos da superfície do sólido. Na ocasião de posições atômicas incomuns na superfície do sólido, em relação ao posicionamento de átomos no interior do mesmo, há um desbalanceamento de energia no corpo que necessita ser compensado. A resultante é uma força com sentido para o interior do sólido, que pode manter moléculas de diferente polarização. A neutralização molecular da ação de tal força origina uma energia superficial, o que determina o processo adsortivo (RUTHVEN, 1997).

A energia promove ligações de variadas intensidades. Havendo ligações fortes, a retenção de moléculas na superfície se dá até a saturação de sítios ativos, formando uma monocamada adsortiva por reações químicas, o que caracteriza a quimissorção, ou adsorção química, a exemplo da interação de sólidos iônicos e moléculas fortemente polares. Ocorrendo ligações fracas, acontece a fisissorção, ou adsorção física, que permite a formação de camadas moleculares sobrepostas (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Devido à dificuldade de reversão do processo, que aplica mudanças drásticas nas condições superficiais de pH, a adsorção química é preterida industrialmente em favor da adsorção física. Em contrapartida da quimissorção, a fisissorção é um processo facilmente reversível pela modificação de temperatura ou pressão, liberando o composto adsorvido e, portanto, mais apropriada a operações contínuas em estágios (FOUST et al., 1982).

Durante a adsorção, há a liberação de calor, indicando que o processo é exotérmico. Os materiais sólidos utilizados são porosos, cujos poros podem estar interconectados e atingir escalas nanométricas, com o objetivo de expandir a área de superfície de contato por unidade de volume entre o soluto (adsorbato) e o sólido (adsorvente). Materiais comercializados para adsorção, em formatos variados como grânulos, esferas, cilindros e flocos contêm áreas superficiais específicas em intervalos de 300 a 1200 m²/g (SEADER; HENLEY, 2006).

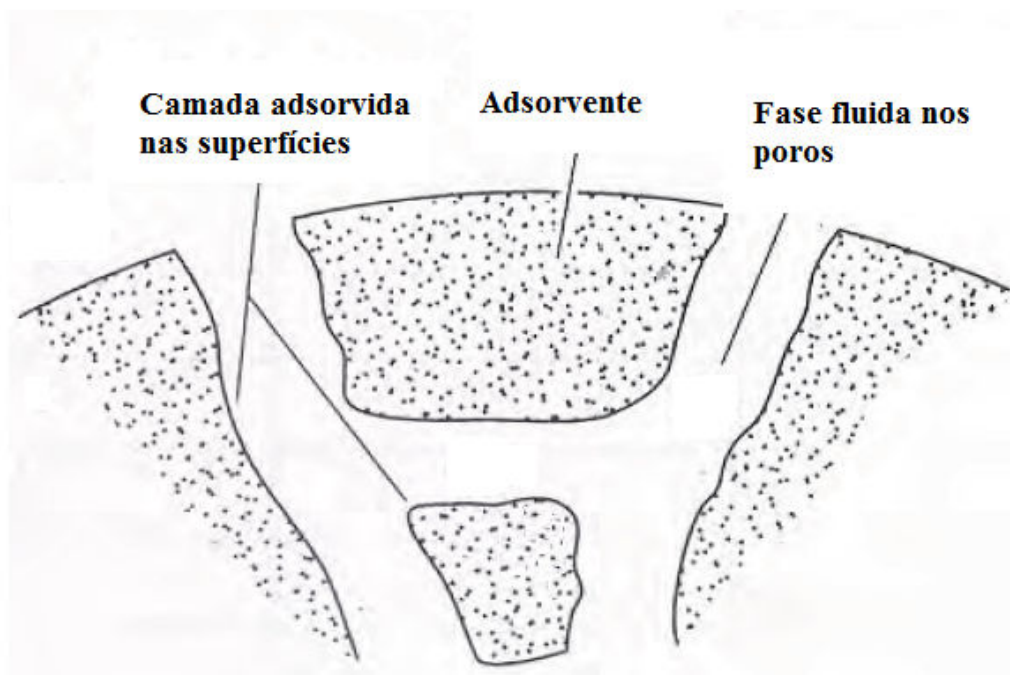


Figura 3.6 – Representação gráfica de adsorção em poros do material sólido.

Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2006).

A alta capacidade de filtração de alguns adsorventes, associada à agitação, é capaz de fornecer resultados de desacidificação próximos daqueles obtidos pelo refino químico, sem deteriorar a qualidade do óleo vegetal ou ocasionar perdas lipídicas durante o processo (ABD-EL-SALAM et al., 2011).

Nas últimas décadas, adsorventes vêm sendo empregados no refino de óleos de forma eficaz em relação à remoção de ácidos graxos livres, sendo utilizados primariamente em óleo residual de fritura. Exemplos incluem o carvão ativado, cuja propriedade mais relevante é a estrutura dos poros em sua superfície. A variedade das dimensões de poros é elevada, no intervalo de medida de ångströms (Å) em microporos a micrômetros (μm) em macroporos. Diferenças entre carvões ativados vêm das matérias-primas escolhidas e das condições de preparo, que são as temperaturas de pirólise em atmosfera inerte e o tipo de ativação (MCNEILL; KAKUDA; KAMEL, 1986; NAKAGAWA et al., 2003).

A ativação química do carvão é efetuada pelo tratamento do material carbonáceo com um agente de desidratação, como ácido fosfórico ou hidróxido de potássio, em temperaturas elevadas (acima de 400°C), com uma subsequente lavagem do material obtido. Dependendo do agente desidratante, pode-se obter um adsorvente de caráter ácido

ou básico. Os parâmetros que determinam efeitos sobre as propriedades dos carvões adsorptivos nesta ativação são a razão de impregnação, a temperatura do tratamento térmico (que pode alcançar 1000°C) e a atmosfera utilizada (PUZIY et al. 2002).

Na ativação física, a matéria-prima anteriormente carbonizada é disposta sob um fluxo gasoso em altas temperaturas (800°C a 1000°C), que pode ser constituído de vapor de água, dióxido de carbono, ar sintético ou combinações entre gases. O tipo de matéria-prima gasosa interfere na distribuição e tamanho de poros no material. Por exemplo, o dióxido de carbono desenvolve principalmente microporos ao final do processo, enquanto o vapor de água produz uma distribuição mais ampla de tamanho de poros, variando entre microporos e mesoporos (SUN; JIANG, 2010).

Outros adsorventes utilizados para refino de óleos vegetais são as argilas, materiais particulados muito finos, com tamanho de partícula inferior a 2 µm. Pertencem aos filossilicatos, importante grupo de minerais e têm estruturas distintas, compostas por camadas de folhas de sílica intercaladas por folhas de óxidos metálicos anidros ou hidratados, como os de alumínio, magnésio e ferro. Argilas são caracterizadas pela sua alta capacidade de troca de íons e expansibilidade, o que resulta em grandes áreas superficiais (NGUETNKAM et al., 2011).

Experimentos com misturas de adsorventes para tratamento de óleos vegetais são comuns na literatura. As combinações de materiais podem variar de binárias e ternárias (mais frequentes) a nonárias (ou seja, misturas com o emprego de nove agentes de adsorção). Tais testes são realizados pelo fato de que os efeitos de adsorção de impurezas em óleos podem ser aumentados pela maior diversificação de interações interfaciais entre os diferentes elementos da combinação de adsorventes e os ácidos graxos livres no meio (LIN; AKOH; REYNOLDS, 1999).

Duas combinações dos adsorventes comerciais Britesorb (Br), Hubersorb 600 (HB), Frypowder (Fr) e Magnesol (Ma) foram testadas para recuperação de óleo de fritura, com porcentagem de ácidos graxos livres de 0,69%, por filtração a vácuo. Em massa do meio empregado, a mistura A, constituída por 3% de HB, 3% de Ma e 2% de Fr reduziu 61,9% da acidez original, enquanto a mistura B, com 2% de HB, 2% de Ma e 3% de Br, diminuiu o teor de AGL em 25,2% (LIN; AKOH; REYNOLDS, 2001).

Foi investigada a eficácia de blendas adsorptivas de sílica e carvão ativado para remover produtos de degradação de óleo de canola usado para fritura. Duas amostras de

óleo, uma obtida por aquecimento em laboratório (amostra A, com índice de acidez de 1,4 mg KOH/g) e outra, advinda do preparo de batatas fritas (amostra B, com índice de acidez de 0,7 mg KOH/g), foram tratadas com nove composições de blends que incluíam todas as combinações possíveis entre 3, 6 e 9% de carvão ativado e 2, 4 e 6% de sílica, em porcentagem mássica da mistura adsorvente/óleo. O índice de acidez da amostra A foi reduzido em 53,9% e o da amostra B, em 51,1% (MCNEILL; KAKUDA; KAMEL, 1986).

Óleo utilizado para fritura comercial de batatas, com uma porcentagem de ácidos graxos livres de 0,93%, foi tratado por meio de uma mistura adsorvente representada, em porcentagem mássica do meio, por 4,5% de argila, 0,5% de carvão vegetal, 2,5% de óxido de magnésio (MgO) e 2,5% de Celite. Houve uma melhoria no conteúdo de ácidos graxos livres, com uma diminuição de 14%, incluindo uma redução expressiva na coloração escura, cujo valor decaiu em 58% (MANCINI-FILHO et al., 1986).

Realizou-se a purificação de óleo residual de fritura, usado por 79 horas, por tratamento em coluna com diferentes adsorventes, numa razão de concentração de adsorvente/óleo de 1:1,5. A argila atapulgita (que contém 66% de SiO₂ e 12% de Al₂O₃) e a bauxita (que possui 78% de Al₂O₃ e 8% de SiO₂) diminuíram a porcentagem de 0,8% em ácido oleico livre, contida no óleo residual, em respectivamente 91,88% e 91% (COSTA-NETO; FREITAS, 1996).

Estudou-se também a eficiência de uma mistura adsorvente composta de terra diatomácea, zeólita natural e cal, comparando-a com o adsorvente comercial Magnesol XL para a purificação de duas amostras de óleo de fritura residual. A mistura, com razão mássica de 1:1:1 para cada componente, adicionada ao meio numa porcentagem em massa de 10%, reduziu a acidez em 58,2% da primeira amostra, originalmente com 0,361% de ácidos graxos livres. A segunda amostra, com 0,48% de ácidos graxos livres, teve a adição da mesma proporção mássica de Magnesol XL, que diminuiu a acidez do meio em 56,3%, destacando o bom desempenho da mistura adsorvente (YILMAZ; BULUT, 2012).

A Tabela 3.3 ilustra as condições de operação e sumariza as reduções de acidez para cada um dos estudos anteriormente citados.

Tabela 3.3 – Condições operacionais e reduções de acidez de ensaios adsorptivos com óleo de fritura.

Adsorvente	Condições operacionais/redução de acidez	Referência
Argila/carvão vegetal/óxido de magnésio/Celite	Mistura do meio a 90°C durante 15 minutos e posterior filtração a vácuo em funil de Büchner com papel à mesma temperatura. Redução de acidez da amostra: 14% AGL (%) inicial: 0,93%	MANCINI-FILHO et al., 1986.
Sílica/carvão ativado	Agitação do meio por 20 minutos, em banho de água a 80°C, seguida de centrifugação por 15 minutos e filtração por papel em forno a 100°C. Redução de acidez da amostra A: 53,9% Índice de acidez inicial da amostra A: 1,4 mg KOH/g Redução de acidez da amostra B: 51,1% Índice de acidez inicial da amostra B: 0,7 mg KOH/g	MCNEILL; KAKUDA; KAMEL; 1986.
Argila atapulgita (AA); bauxita (BA)	Escoamento do óleo em uma coluna de vidro (2 x 50 cm), com adsorventes em grânulos (12 a 24 mesh), à temperatura de 80°C, para ambos os adsorventes. Redução de acidez com AA: 91,88% Redução de acidez com BA: 91% AGL (%) inicial: 0,8%	COSTA-NETO; FREITAS, 1996.
HB/Ma/Fr (A); HB/Ma/Br (B)	Óleo foi pré-aquecido a 150°C, com a primeira mistura adsorptiva agitada de 6 a 9 minutos e a segunda, de 3 a 6 minutos. A filtração foi realizada a vácuo com papel. Redução de acidez pela mistura A: 61,9% Redução de acidez pela mistura B: 25,2% AGL (%) inicial: 0,69%	LIN; AKOH; REYNOLDS, 2001.
Terra diatomácea/zeólita natural/cal (mistura); Magnesol XL (MXL)	Uma amostra (1) de óleo em contato com a mistura adsorptiva e outra (2) com o adsorvente Magnesol XL, a 150°C por 30 minutos, seguida de filtração a vácuo com papel. Redução de acidez pela mistura: 58,2% AGL (%) inicial da amostra (1): 0,361% Redução de acidez por MXL: 56,3% AGL (%) inicial da amostra (2): 0,48%	YILMAZ; BULUT, 2012.

3.5. Refino de óleos por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma operação unitária que se baseia na separação de um ou mais solutos contidos em uma solução líquida original, por meio do contato dos mesmos com um segundo solvente líquido. Desta forma, o segundo solvente necessariamente deve possuir maior afinidade química com os solutos e ter pouca miscibilidade com o solvente original. À medida que há a extração dos solutos pelo segundo solvente, a solução original constitui uma fase denominada de refinado. A nova solução, formada pela transferência dos solutos ao segundo solvente, compõe outra fase nomeada extrato (FOUST et al., 1982).

Este tipo de extração é uma alternativa a processos que envolvam calor, como a destilação, em casos de necessidade de elevados consumos de energia, quando os componentes da solução original têm temperaturas de ebulição muito próximas ou ainda degradam-se termicamente. Assim, com a escolha adequada do segundo solvente a ser usado em relação ao soluto de interesse, é possível remover o componente da solução original com grande eficiência e, destilando posteriormente a fase extrato, recuperar tanto o componente extraído quanto o segundo solvente para aplicação em outro processo (AZEVEDO; ALVES, 2009).

A eficiência da transferência de massa que ocorre em um sistema de extração líquido-líquido depende do equilíbrio entre fases. Quanto maior for o valor do coeficiente de distribuição, ou coeficiente de partição (**k**), parâmetro que considera a distribuição de concentrações dos componentes entre cada fase, maior será o rendimento de extração ao final da operação. O coeficiente **k** é dado pela Equação 3.1.

$$k = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Sendo que, na condição de equilíbrio, C_1 é a concentração do soluto na fase extrato e C_2 , a concentração do mesmo componente na fase de produto refinado (BLACKADDER; NEDDERMAN, 2004).

O modo de extração líquido-líquido mais simples é aquele que considera sistemas ternários, ou seja, que contêm apenas um soluto (A) na solução original (C) e somente um solvente para extração (S). Dependendo dos objetivos, a operação pode ser realizada dentro

de um intervalo muito pequeno de temperatura, considerando a presença de oscilações de natureza ambiental, ou isotermicamente, com a presença de equipamentos que realizem a manutenção da temperatura. Define-se a condução da ELL a partir do tipo de aplicação e dos efeitos sobre o rendimento final, se em um ou mais estágios, em regime descontínuo ou contínuo, com fluxo concorrente ou contracorrente (SEADER; HENLEY, 2006).

A Figura 3.7 mostra uma extração em regime contínuo, com fluxo contracorrente. Assim, uma coluna extratora recebe pela base a alimentação, constituída pela solução original e fonte de solutos para o extrato. Pelo topo, há a injeção de um solvente seletivo para os solutos de interesse. Após a extração, a corrente de alimentação se torna uma corrente de produto refinado, na medida em que a corrente de solvente se transforma em uma corrente de extrato, sendo ambas retiradas da coluna. O extrato é encaminhado para uma coluna de recuperação de solvente para a separação do soluto, sendo que o solvente recuperado é realimentado na coluna extratora (BRIGNOLE; PEREDA, 2013).

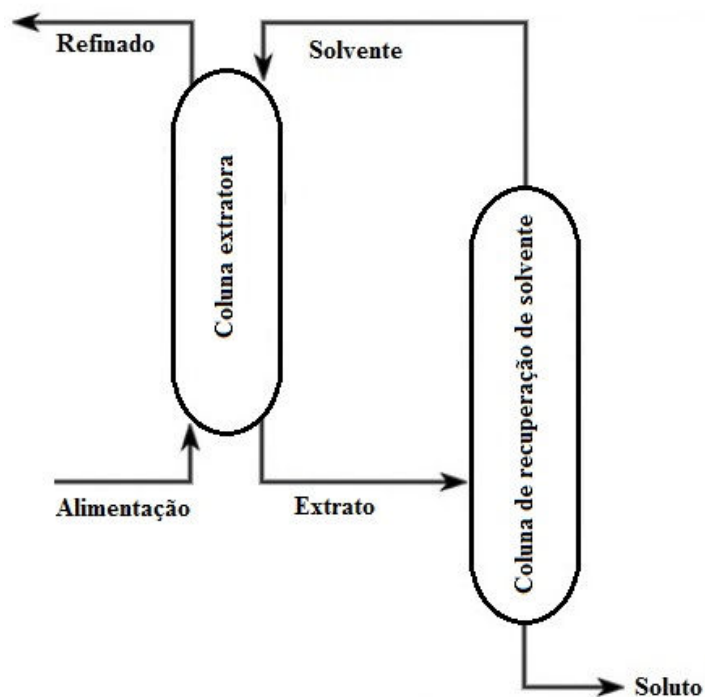


Figura 3.7 – Esquema de extração em regime contínuo com fluxo contracorrente e coluna anexa para recuperação de solvente.

Fonte: Adaptado de Brignole e Pereda (2013).

Um sistema com óleo de alta acidez e solvente, apesar de ter mais componentes, pode ser descrito por um sistema pseudo-ternário quando se consideram triglicerídeos (1), ácidos graxos livres (2) e um solvente homogêneo (3). Óleo e AGL constituem um par diluente-soluto, enquanto uma mistura de duas substâncias polares completamente solúveis, como uma solução alcoólica hidratada, é classificada como solvente. Em condições isotérmicas, este conjunto se particiona em fases definidas e fornece dados de equilíbrio líquido-líquido em relação ao coeficiente de distribuição (GONÇALVES; MEIRELLES, 2004; RODRIGUES; PESSÔA-FILHO; MEIRELLES, 2004).

A literatura relata diversos estudos de desacidificação de óleos com solventes alcoólicos via extração líquido-líquido. Batista et al. (1999) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido empregando várias condições de temperatura para sistemas compostos por óleo de canola, ácido oleico e quatro diferentes alcoóis de cadeia curta como solventes, anidros ou hidratados. Com metanol ou etanol anidro, a faixa de temperatura compreendeu de 20 a 30°C, enquanto que com isopropanol anidro o intervalo foi de 10 a 20°C. Tanto o uso de *n*-propanol anidro quanto de etanol hidratado foram estudados com apenas um valor de temperatura para cada, 10°C e 30°C, respectivamente.

Foi realizada uma investigação da influência da temperatura e do teor de água em etanol para a desacidificação de óleo de girassol. Em um intervalo de 10 a 60°C, com aumento de 10°C a cada ensaio, foi constatado que o aumento da temperatura desfavorece a formação de duas fases, na medida em que há a dissolução do solvente na fase refinado. A adição de água ao solvente, em contrapartida, favorece a separação bifásica, reduzindo a solubilidade entre o óleo e solvente, o que facilita a remoção da fase extrato. Entretanto, concluiu-se que acréscimos no teor de água reduzem a capacidade de extração de ácidos graxos livres do óleo (CUEVAS; RODRIGUES; MEIRELLES, 2009).

Porém, um estudo realizado por Rodrigues, Antoniassi e Meirelles (2003), para definição de dados de equilíbrio da desacidificação de óleo de farelo de arroz a 298,2 K, demonstra a importância da hidratação do solvente. Os autores constataram que uma porcentagem de água no solvente alcoólico de até 6% aumenta a seletividade do solvente para os ácidos graxos, reduzindo a perda de óleo neutro para o extrato etílico. O etanol tem sido considerado o melhor solvente para a ELL de ácidos graxos livres em óleos vegetais, pois apresenta baixa toxicidade, é facilmente recuperado e apresenta boa seletividade para o soluto, com altos valores de coeficiente de distribuição (CHIYODA et al., 2010).

Foi verificado também que um valor de acidez inicial muito alto do óleo é o principal fator que delimita baixos rendimentos para a ELL. Assim, uma razão mássica entre solvente e óleo maior do que 1:1, variando até 2:1, bem como o uso de dois a três estágios de extração subsequentes, podem contornar problemas relacionados à presença de um alto teor de ácidos graxos livres em óleos brutos. Todavia, tanto o incremento de estágios quanto o aumento da razão mássica entre solvente e óleo ocasionam menores recuperações de material lipídico neutro após a operação (MARIANO et al., 2011).

Rezende-Ribeiro (2009) comparou o desempenho de produção de biodiesel a partir de óleo de polpa de macaúba utilizando refino alcalino e refino por extração líquido-líquido. A adição de 4% de água em massa a etanol anidro se adequou como solvente para ELL a 25°C, em que a porcentagem de AGL do óleo bruto decaiu de 1,64% para 0,23% após a ELL, enquanto a porcentagem obtida por neutralização alcalina foi de 0,04%. As conversões em ésteres foram próximas, dado que a reação com a matéria-prima tratada por ELL obteve rendimento de 96,08%, enquanto que por refino alcalino alcançou 94,34%.

3.6. Biodiesel

Problemas ambientais e aumento de custos associados aos combustíveis fósseis vêm estimulando a investigação de fontes alternativas de energia, como aquelas de origem renovável. Os biocombustíveis, que utilizam biomassa para a sua produção, como óleos vegetais, são um exemplo da categoria. Porém, óleos vegetais não podem ser diretamente queimados em motores diesel modernos, devido à elevada viscosidade, densidade, massa molecular e gravidade específica. Assim, são necessárias modificações químicas para uso desses materiais, com a conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos de ácidos graxos, componentes do biodiesel (DUPONT et al., 2009; SHAHID; JAMAL, 2011).

A produção de biodiesel conta com uma ampla variedade de óleos vegetais, comestíveis ou não comestíveis, com diferentes composições em ácidos graxos. Óleos comestíveis, como os de canola, de soja, de girassol e de milho têm sido utilizados para a síntese de biodiesel, alcançando perfis favoráveis para substituição parcial ou total do diesel mineral. Óleos extraídos de fontes vegetais não comestíveis, a exemplo do pinhão-mansão, vêm sendo considerados igualmente adequados (KOH; MOHD-GHAZI, 2011).

Ao contrário dos combustíveis fósseis, a obtenção do biodiesel está inserida na cadeia da fotossíntese dos vegetais. Desta forma, a liberação de dióxido de carbono na atmosfera, resultante da queima do combustível, é compensada pela absorção do mesmo gás durante a fotossíntese dos organismos dos quais as matérias-primas (ou seja, os óleos vegetais) são extraídas, o que contribui positivamente para a atenção dada a este biocombustível (CORONADO; CARVALHO-JÚNIOR; SILVEIRA, 2009).

O biodiesel é interessante por várias razões, como toxicidade mínima e alta biodegradabilidade, podendo substituir o petrodiesel em diversas aplicações, tais como motores de combustão interna e caldeiras, sem grandes modificações. Contém vantagens como a diminuição da produção de material particulado e de emissões de monóxido de carbono, dado que sua combustão é menos incompleta. Seu teor de enxofre é mínimo se comparado ao diesel mineral e uma propriedade lubrificante mais acentuada do que o combustível de origem fóssil é também notada. A Tabela 3.4 mostra a lista dos dez países que possuem os maiores potenciais mundiais de produção de biodiesel (ATABANI et al., 2012).

Tabela 3.4 – Os dez países com maior potencial mundial de produção de biodiesel.

Colocação	País	Potencial para produção de Biodiesel (L.10 ⁶)
1	Malásia	14540
2	Indonésia	7595
3	Argentina	5255
4	EUA	3212
5	Brasil	2567
6	Países Baixos	2496
7	Alemanha	2024
8	Filipinas	1234
9	Bélgica	1213
10	Espanha	1073

Fonte: Adaptado de Atabani et al. (2012).

Entretanto, deve ser observado que o biodiesel na forma pura possui algumas desvantagens com relação ao mineral, como menor poder calorífico, maior densidade em baixas temperaturas, aumento de emissões de óxidos de nitrogênio, além de requerer

melhorias com relação à estabilidade oxidativa, impedindo a deterioração do produto com o tempo (SHARMA; SINGH, 2009).

Desde janeiro de 2005, pela lei 11.097/05, distribuidoras e refinarias brasileiras foram autorizadas a adicionar 2% de biodiesel ao diesel (B2). Este percentual passou a ser obrigatório em 2008 e, devido ao crescimento da oferta, o governo tornou a mistura de 5% de biodiesel ao diesel (B5) obrigatória em 2010. Entre 2005 e 2011, após a criação do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), houve um aumento expressivo no volume de biodiesel produzido no país, alcançando 2.672.760 m³ em 2011, conforme ilustrado na Figura 3.8 (ANP, 2013a; PADULA et al., 2012; SOUZA; SEABRA, 2013).

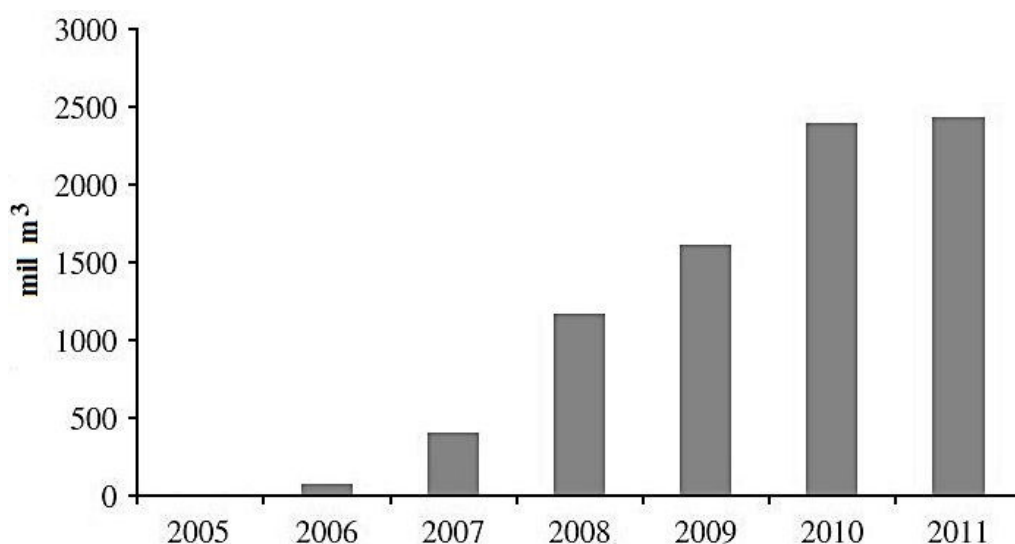


Figura 3.8 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2005 a 2011.

Fonte: Adaptado de Souza e Seabra (2013).

Especificações físico-químicas para o biodiesel (a exemplo de ponto de ebulição, número de cetano, viscosidade cinemática e índice de acidez) são agrupadas em normas. Em território nacional, esta regulamentação é realizada pela Resolução 14/2012 da ANP. No continente europeu, a norma que determina a qualidade do biodiesel é denominada EN 14214, enquanto que nos Estados Unidos, a norma que contém esta função tem o nome de ASTM 6751 D (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009). A fim de maximizar o aproveitamento de fontes vegetais nacionais, a especificação brasileira é flexível em alguns itens, nos quais são necessárias apenas anotações para referência, como na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Especificações do biodiesel estabelecidas pela Resolução 14/2012 (ANP).

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	350	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10		5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	5-19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP (2013b).

3.7. Alcoólise de triglicerídeos

A produção de biodiesel mais amplamente empregada na indústria se baseia na reação de alcoólise, também denominada transesterificação, de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta, frequentemente o metanol. A alcoólise utiliza catalisadores homogêneos, ácidos ou básicos, para a cisão de moléculas de triglicerídeos, produzindo três moléculas de monoésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de glicerol a cada triglicerídeo consumido (KNOTHE et al., 2006).

Os alcoóis mais comuns para a produção de biodiesel são o metanol e o etanol. Na maioria das vezes, o metanol é utilizado para a reação de transesterificação, o que torna o biodiesel composto por ésteres metílicos apenas 90% renovável, enquanto o uso de etanol, se originado por rota biotecnológica, confere à mistura resultante de ésteres etílicos um caráter totalmente renovável (LAPUERTA et al., 2008).

O metanol é amplamente utilizado, pois é mais reativo, geralmente tem menor custo e solubiliza facilmente catalisadores alcalinos, que são mais comumente empregados em rotas de produção de biodiesel. Todavia, seu baixo ponto de ebulição, aliado aos vapores inodoros e incolores remete a sérios riscos de explosão (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). O metanol tem toxicidade muito elevada, podendo ser absorvido através da pele, além de ser inteiramente solúvel em água, de modo que qualquer tipo de vazamento representa problemas à saúde e ao ambiente (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2009).

O etanol é mais seguro de manusear, produzindo vapores muito menos tóxicos do que os associados ao metanol, passíveis de inalação. Destaca-se que os ésteres etílicos contêm maior número de cetano e poder calorífico (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2009). Contudo, o etanol favorece a presença de emulsões no meio reacional, apresenta dificuldade de ser recuperado e, em conjunto com água, forma uma mistura azeotrópica (BRUNSCHWIG; MOUSSAVOU; BLIN, 2012).

A maior competitividade do etanol é encontrada no Brasil e na Índia, mas a escassez de recursos fósseis para a produção de metanol futuramente pode ampliar as vantagens relativas ao custo do etanol. O aumento de massa e volume promovido pelos ésteres etílicos, de cadeias maiores, podem compensar gastos adicionais, dado que há um acréscimo de massa de 5% entre os derivados metílicos e os etílicos. Alcoóis maiores também possuem maior solubilidade em óleo e produzem um biodiesel com temperatura de cristalização menor (NIELSEN; BRASK; FJERBAEK, 2008).

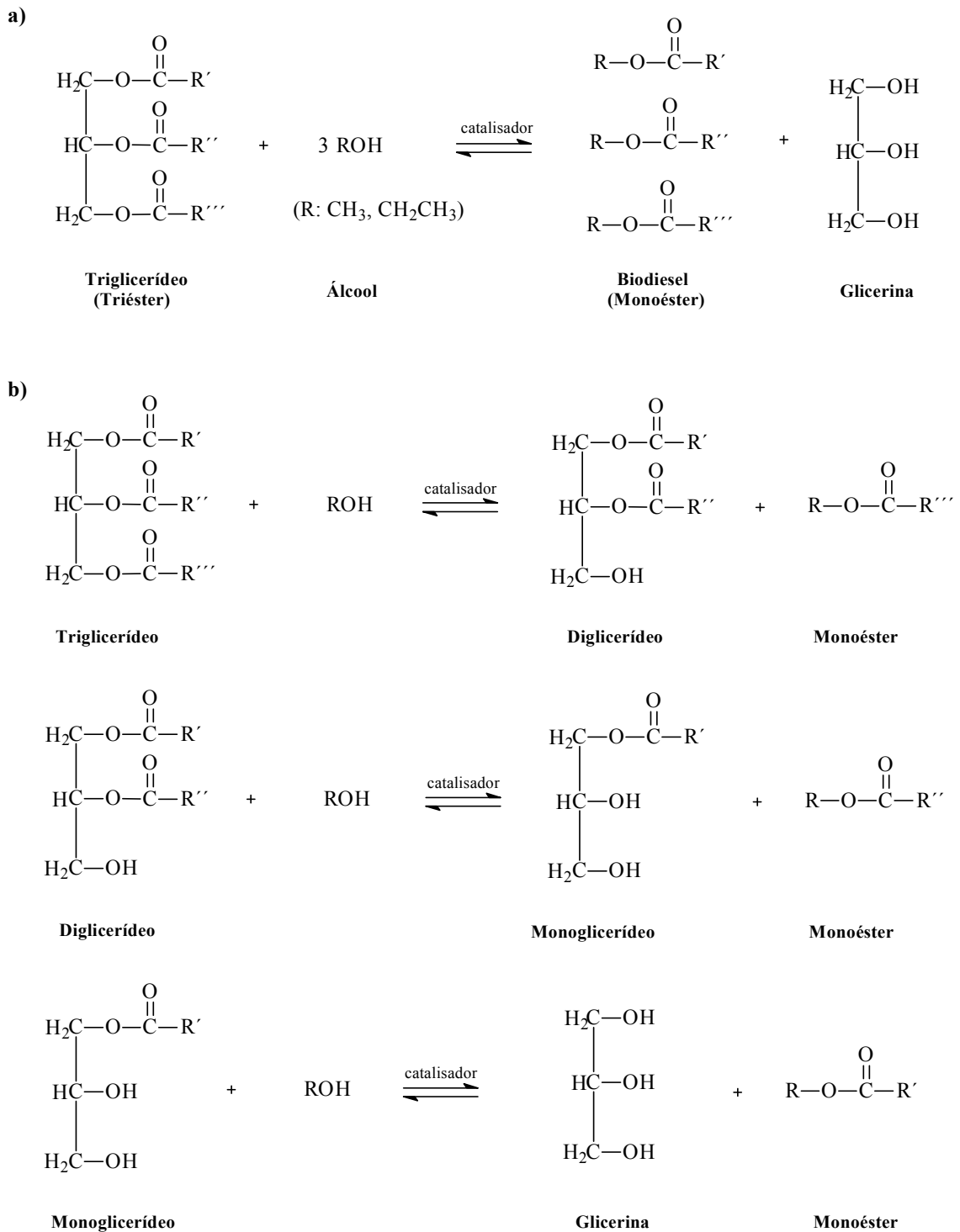


Figura 3.9 – a) Reação de alcoólise para a formação de biodiesel. b) Etapas reversíveis envolvidas na reação de produção dos monoésteres.

Fonte: Adaptado de Fukuda; Kondo; Noda (2001).

A razão molar de álcool para triglicerídeo é uma variável importante. A alcoólise é uma reação reversível, em que é necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio

da reação para a formação de monoésteres. O excesso de álcool na reação não exerce efeitos sobre as características físico-químicas do biodiesel. No entanto, razões molares muito elevadas entre o álcool e o óleo podem interferir negativamente na etapa de separação da glicerina, pois o aumento da polaridade do meio reacional fornecido pelo álcool de cadeia curta incrementa a solubilidade do glicerol (MEHER; VIDYA-SAGAR; NAIK, 2006).

3.7.1. Catálise homogênea e heterogênea

Na alcoólise, a catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Os catalisadores heterogêneos atuam em forma sólida, sem se misturar com o meio reacional, ao passo que os homogêneos se solubilizam durante a reação, a exemplo dos álcalis hidróxido de sódio e de potássio. Tais bases são utilizadas frequentemente em processos industriais de biodiesel e possuem como vantagens a rápida produção de ésteres, rendimentos muito elevados e condições brandas de pressão, temperatura e razão molar álcool/óleo. Entretanto, a purificação do biodiesel produzido é dispendiosa, requerendo diversas séries de lavagem, o que consome muita água e gera efluentes corrosivos (BORGES; DÍAZ, 2012).

O emprego de catalisadores homogêneos inclui também os de caráter ácido, em que ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico são misturados diretamente com o meio reacional, ocorrendo simultaneamente reações de esterificação de ácidos graxos livres e de transesterificação de triglicerídeos para a formação de ésteres. Este tipo de catálise é mais indicado para óleos com maiores teores de AGL, entretanto, a utilização de ácidos causa corrosão em equipamentos industriais, além de apresentar cinética lenta, aumentando o tempo de reação (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013).

Os catalisadores heterogêneos são tão diversos quanto os básicos (a exemplo de óxidos de metais alcalino-terrosos), os ácidos (como fosfato de vanádio e zircônia sulfatada) e lipases imobilizadas. Esses catalisadores podem ser reutilizados, diminuindo custos globais do processo. Desvantagens ocorrem com a limitação de difusão no meio, tornando a reação mais lenta. Além disso, há o emprego de condições de reação menos brandas no caso da catálise química, incluindo temperaturas, pressões e razões molares entre álcool/óleo mais altas. As lipases imobilizadas podem ter inativação catalítica por desnaturação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; SEMWAL et al., 2011).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais eficientes, portanto, tem sido o objetivo para que a produção de biodiesel seja ambientalmente favorável e tenha redução de gastos com manutenção. Assim, a técnica de impregnação de bases fortes em suportes constituídos por óxidos metálicos vem se apresentando como uma alternativa de catálise heterogênea, a exemplo da impregnação de óxido de nióbio com hidróxido de sódio (CARVALHO, 2011; ILGEN; AKIN, 2009).

3.7.2. Matérias-primas lipídicas de segunda geração

Quase toda a produção de biodiesel se dá a partir de óleos comestíveis e de consolidada importância comercial, tais como óleo de soja e o óleo de palma, denominadas matérias-primas lipídicas de primeira geração. Tal prática pode inviabilizar o custo do biocombustível frente ao diesel derivado do petróleo. Para contornar o problema citado, têm sido conduzidas investigações sobre o uso de óleos residuais, não comestíveis e de pouco destaque econômico, diversificando assim as fontes lipídicas para a síntese de biodiesel e elevando a competitividade do produto (KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009).

As matérias-primas lipídicas da chamada segunda geração podem ser variadas, incluindo óleos vegetais como o de andiroba e de pinhão-manso, além de óleos residuais de fritura e gorduras animais, como sebo bovino e gordura de frango. Tais matérias-primas não afetam a cadeia estabelecida de fornecimento de óleos e gorduras, podem ser cultivadas em terrenos pouco adequados a monoculturas e ter compatibilidade ajustada com o clima da região onde se obtém o biodiesel. Assim, esses fatores aumentam a disponibilidade de fontes produtoras de biomassa, desonerando o custo final do biocombustível (AHMAD et al., 2011; SINGH; SINGH, 2010).

A composição do óleo ou gordura utilizado depende da fonte vegetal, o lugar de origem e as condições meteorológicas de cultivo. Por sua vez, o perfil de ácidos graxos e as impurezas das matérias-primas, bem como a técnica de produção, definem as propriedades do biodiesel, como a estabilidade à oxidação, o índice de cetano e o índice de acidez e a viscosidade. Óleos vegetais de segunda geração necessitam de refino eficaz para aplicação, pois impurezas como ácidos graxos livres dificultam a conversão em biocombustível por catálise química alcalina, favorecem reações secundárias e comprometem o uso em motores (SARAF; THOMAS, 2007; USTA et al., 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Óleos vegetais

Foram utilizados dois óleos vegetais brutos de diferentes fontes vegetais e fornecedores, como apresenta a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Óleos vegetais empregados nas etapas experimentais.

Óleo vegetal	Fornecedor
Óleo de andiroba	Pulcra (Jacareí – SP)
Óleo de amêndoa de macaúba	ACPPRRDA* (Montes Claros – MG)

* Associação dos Pequenos Produtores Rurais de Riacho D’Antas e Adjacências – Fazenda Riacho D’Antas.

A composição em teor de ácidos graxos dos óleos de andiroba e de amêndoa de macaúba são apresentadas, respectivamente, nos Apêndices A e B.

4.1.2. Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos experimentos com óleo de andiroba e com óleo de macaúba, com especificações e respectivos fornecedores, estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Adsorventes utilizados nos experimentos de redução de acidez dos óleos vegetais.

Agente de adsorção	Especificações	Fornecedor/Fabricante
Argila chamote lavada	Mistura de cerâmicas moídas lavadas com água	Arciresa
Argila Cloisite 15-A	Montmorilonita organofílica	Southern-Clay
Carbonato de cálcio	Carbonato de cálcio	Vetec
Carvão ativado em pó	Carvão ativado fisicamente	Synth
Carvão ativado granular	Carvão ativado fisicamente	Vetec
Quitosana em flocos	Quitina deacetilada	Sigma
Sílica em pó	Sílica puríssima	Grace-Davison

4.1.3. Alcoóis

Os alcoóis utilizados no preparo de solventes hidratados para os experimentos de extração líquido-líquido estão representados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Alcoóis utilizados na triagem de solvente para extração líquido-líquido e/ou redução de ácidos graxos livres dos óleos vegetais.

Álcool	Fornecedor/Fabricante
Etanol anidro (99,8%)	Cromoline
<i>n</i> -propanol anidro (99,5%)	Merck
Isopropanol anidro (99,7%)	Vetec
1-butanol anidro (99,5%)	Merck

Como agente acilante na produção de biodiesel, utilizou-se etanol anidro (99,8%, Cromoline).

4.1.4. Catalisador

As reações de alcoólise das amostras de óleos brutos e purificados foram efetuadas empregando um catalisador heterogêneo químico composto por óxido de nióbio impregnado com solução saturada de hidróxido de sódio (CARVALHO, 2011).

4.1.5. Outros reagentes

Outros reagentes utilizados foram: éter etílico (Cromoline), etanol 95% (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), hidróxido de potássio (Merck), fenolftaleína (Colleman), iodo (Cromoline), cloreto de mercúrio (Merck), clorofórmio (Synth), iodeto de potássio (Cromoline), tiosulfato de sódio (Cromoline), amido (Cromoline), ácido acético glacial (Merck), isooctano (Cromoline), Lauril sulfato de sódio (Merck), ácido clorídrico (Synth).

4.2. Principais equipamentos

Os principais equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais equipamentos utilizados durante o desenvolvimento do projeto.

Tipo de análise e/ou experimento	Equipamento	Modelo/Fabricante
Adsorção	Lavadora ultrassônica	Modelo USC 1800-A, UltraSonic Cleaner (Unique)
Agitação	Agitador mecânico	Modelo MA-1039 (Marconi)
Agitação com controle de temperatura	Placa com agitação magnética e controle de temperatura	Modelo MR-3001 (Heidolph)
Aquecimento	Manta aquecedora	Modelo 1000 (Spencer)
Centrifugação	Centrífuga	Modelo 206-BL, Excelsa II (Fanem)
Centrifugação com controle de temperatura	Centrífuga refrigerada	Modelo SP-701 (SPLabor)
Densidade	Densímetro	Modelo DMA 35n EX (Anton Paar)
Dosagem de mono, di e triglicerídeos	Cromatógrafo líquido de alta eficiência	Modelo 1260 Infinity ELSD (Agilent Technologies)
Espectroscopia	RMN	Modelo Mercury-300 MHz, Varian
Manutenção de temperatura	Banho termostático	Modelo MA-184/6 (Marconi)
Medidas de pH	Potenciômetro	Modelo TEC2 (Tecnal)
Teor de umidade	Balança analítica	ID 50, Marte (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda.)
Titulação	Bureta Digital	Modelo Bürette, Hirschmann Techcolor (Hirschmann Techcolor)
Viscosidade	Viscosímetro	Modelo LVDVIIIICP-CP 520, Brookfield

4.3. Procedimentos

4.3.1. Degomagem aquosa do óleo de andiroba

Em tubos de Falcon de 500 mL foram pesados aproximadamente 100 g de óleo de andiroba e, posteriormente, colocados em centrífuga refrigerada, em um intervalo de temperatura de 10°C a 20°C a 1570g por 40 minutos. O óleo centrifugado foi imerso em um banho com glicerina e aquecido a 70°C. Água destilada foi adicionada ao meio, numa porcentagem de 3% em massa (3 g), seguida de agitação mecânica a 700-1000 rpm por 25 minutos. Após este procedimento, o meio foi centrifugado à temperatura de 25°C por 40 minutos, a 1570g, para remover o material precipitado (MORETTO; FETT, 1989).

4.3.2. Testes de refino dos óleos vegetais por adsorção

Amostras de 20 g de óleo de andiroba ou de macaúba foram pesadas em Erlenmeyers de 250 mL, havendo a adição de 4 g de cada agente adsorvente nos meios (20% em massa). Posteriormente, as amostras foram imersas em banho de lavadora ultrassônica (Figura 4.1), na temperatura de 50°C, por 120 minutos. Após o procedimento, as misturas de óleo/adsorvente foram centrifugadas a 1570g durante 40 minutos.



Figura 4.1 – Montagem experimental para os ensaios de desacidificação por adsorção.

Deste modo, os agentes de adsorção ficaram sedimentados, enquanto o óleo contido na fase superior foi pipetado para análise do teor de ácidos graxos livres (metodologia

descrita no item 4.4.1) e posteriores cálculos de recuperação mássica do óleo (Equação 4.1) e porcentagem de remoção de AGL (Equação 4.2).

$$\text{Recuperação mássica (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4.1})$$

Em que m_f é a massa de óleo obtido ao final do teste e m_i , a massa de óleo inicial.

$$\text{Remoção de AGL (\%)} = \frac{(\%) \text{ AGL}_i - (\%) \text{ AGL}_f}{(\%) \text{ AGL}_f} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 4.2})$$

Em que $(\%) \text{ AGL}_i$ é a porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto e $(\%) \text{ AGL}_f$ no óleo refinado (MOTA et al., 2010).

4.3.3. Refino do óleo de macaúba por extração líquido-líquido

4.3.3.1. Triagem de solventes alcoólicos

Os experimentos de refino por extração líquido-líquido foram realizados em uma célula de equilíbrio (250 mL), consistindo de um frasco com camisa, para manter um volume interno de 125 mL a 25°C por circulação de água (Figura 4.2).

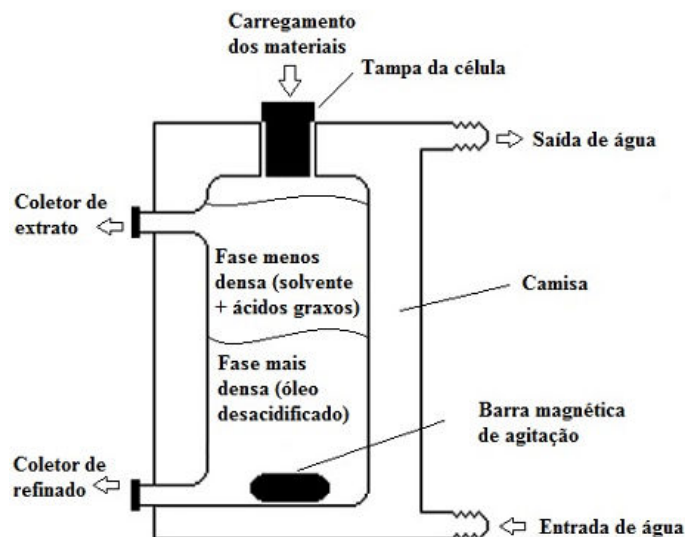


Figura 4.2 – Esquema de uma célula de equilíbrio.

Fonte: Adaptado de Andrade et al. (2012).

O volume interno continha uma abertura no topo, com tampa, para carregamento dos materiais (óleo e solvente) e duas saídas coletoras: uma localizada na base da célula, para retirada da fase refinado (óleo desacidificado) e outra no topo, para recolhimento do extrato (solvente + ácidos graxos livres).

A triagem de alcoóis para utilização como solvente na ELL foi realizada em proporção mássica de 1:1 para solvente/óleo de macaúba, com adição de porcentagem de água destilada de 5% em massa do solvente. O sistema foi agitado vigorosamente por 15 minutos através de uma placa, para o contato entre as fases, e deixado em repouso por 24 horas, para a completa separação de fases. O coeficiente de partição (**k**) foi calculado pela Equação 4.3.

$$k = \frac{\% AGL_{Extrato}}{\% AGL_{Refinado}} \quad \text{(Equação 4.3)}$$

Em que % AGL_{Extrato} é a porcentagem de ácidos graxos livres na fase extrato e % AGL_{Refinado}, a porcentagem de ácidos graxos livres na fase refinado (MOTA et al., 2010).

4.3.3.2. Delineamento experimental

Após a seleção do álcool, visando determinar o ponto experimental ótimo para a operação de extração líquido-líquido de ácidos graxos, foi proposto um planejamento fatorial composto de face centrada 2², definindo como fatores (variáveis independentes) a porcentagem mássica de água destilada no solvente (X₁) e a razão mássica entre solvente e óleo (X₂). A Tabela 4.5 contém os níveis reais e codificados para as variáveis independentes avaliadas.

Tabela 4.5 – Níveis reais e codificados no planejamento composto de face centrada 2² para as variáveis porcentagem mássica de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.

Variáveis		Níveis		
Reais	Codificadas	-1	0	1
% (m/m) de água no solvente	X ₁	2	4	6
Razão mássica solvente/óleo	X ₂	1:1	1,5:1	2:1

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando os programas Statistica (versão 8.0) e Design Expert (versão 6.0), considerando como variáveis resposta (variáveis

dependentes) a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres (Y_1) e a porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado (Y_2). Os resultados foram expressos em gráficos de Pareto e em tabelas de análise de variância (ANOVA), com colunas de causa de variação (CV), graus de liberdade (GL), soma de quadrática dos fatores (SQF), soma média quadrática (SMQF), teste F e nível de significância (p).

4.3.3.3. Desacidificação do óleo de macaúba por extração líquido-líquido nas condições ótimas

As extrações foram realizadas no aparato experimental contido na Figura 4.3 e o óleo foi desacidificado em único e duplo estágio. Em único estágio, a célula foi carregada com os materiais e, após o final da operação, o óleo refinado foi recuperado e submetido à evaporação, em rota-evaporador, para a retirada de solvente remanescente. Para o duplo estágio, o óleo refinado e isento de solvente foi conduzido novamente à ELL, após limpeza da célula. Após o segundo estágio, o óleo refinado foi levado novamente à evaporação.

As amostras foram analisadas quanto ao teor de ácidos graxos livres e ao índice de peróxido, conforme descrito no item 4.4.1. Os valores de recuperação mássica de óleo e de remoção de AGL foram calculados, respectivamente, pela Equação 4.1 e pela Equação 4.2.



Figura 4.3 – Montagem experimental dos experimentos de extração líquido-líquido.

4.3.4. Refino do óleo de macaúba por neutralização alcalina

Uma amostra de 125 g de óleo de macaúba, em banho de glicerina a 50°C, foi neutralizada por adição de 10 mL de solução de hidróxido de sódio 20% (m/v), com uma

agitação mecânica de 375 rpm da mistura por um período de 20 minutos. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 1570g por 15 minutos, para retirada da borra. Depois desta etapa, o óleo foi lavado quatro vezes com porções de 20% em massa de água destilada fervente, deixando a mistura em repouso após cada lavagem por 30 minutos. A amostra foi analisada quanto à recuperação mássica de óleo, redução de ácidos graxos livres e índice de peróxido. Após as análises, a matéria-prima lipídica foi destinada à reação de produção de biodiesel.

4.3.5. Síntese do biodiesel

4.3.5.1. Preparo de catalisador químico heterogêneo (Nb/Na)

Óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi calcinado em mufla durante 5 horas, a temperatura de 500°C , com rampa de aquecimento em taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. O composto foi resfriado em dessecador com sílica-gel como agente desumidificante.

Após a etapa anterior, o óxido calcinado foi disposto em um balão de fundo redondo com solução de hidróxido de sódio saturada, em razão mássica Nb/Na 1:1. Com o auxílio de presilhas, o balão foi deixado por uma hora a 70°C em rota- evaporador sem uso de vácuo e, subsequentemente, a 90°C durante uma hora com o emprego de vácuo. Depois, o balão foi colocado em repouso em estufa a 110°C por 24 horas.

O material foi então triturado, seguido de classificação granulométrica na faixa de 100 e 80 mesh. Anteriormente à utilização do catalisador Nb/Na em reação, foi realizada a ativação em mufla por 24 horas à temperatura de 200°C . A Equação 4.4 fornece a massa necessária de NaOH para o preparo da solução saturada.

$$m_{\text{NaOH}} = \left(\frac{MM_{\text{Nb}} \cdot MM_{\text{NaOH}}}{MM_{\text{Na}} \cdot MM_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} \right) \cdot m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Sendo que $m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ representa a massa de óxido de nióbio pesada e MM representa a massa molecular dos compostos ou elementos subscritos (CARVALHO, 2011).

4.3.5.2. Síntese de biodiesel por catálise química heterogênea (Nb/Na)

As reações foram conduzidas em reator esférico de 250 mL com de agitação mecânica. A quantidade de catalisador Nb/Na, previamente ativado em mufla a 200°C por 24 horas, foi de 10% em massa em relação à massa de material graxo utilizado em cada reação. O óleo de macaúba teve a adição de sulfato de sódio anidro 24 horas antes das reações, para remoção de qualquer traço de umidade, sendo depois centrifugadas a 1570g, durante 15 minutos, para a separação do sal.

Os experimentos foram efetuados em condições fixas de temperatura a 78,5°C e razão mássica de 20 g de material graxo para 75 g de etanol, o equivalente a uma razão molar etanol/óleo de macaúba de 60:1. A Figura 4.4 mostra a montagem experimental utilizada.



Figura 4.4 – Montagem experimental para as reações de síntese de biodiesel.

A pressão dentro do vaso reacional correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil presente no meio, o etanol. Em todos os experimentos, a rotação do motor foi fixada em 500 rpm. Os reagentes e o catalisador foram transferidos para o reator aquecido na temperatura requerida de 78,5°C e, após, o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação por um período de 5 horas (CARVALHO, 2011).

4.3.5.3. Purificação do biodiesel e separação do catalisador

Ao término de cada reação, o meio reacional foi resfriado naturalmente por aproximadamente uma hora. Após o resfriamento, o meio foi disposto em tubos de Falcon e levado à centrifugação a 1570g por 15 min, para sedimentação do catalisador. Assim, a separação do catalisador do meio foi efetuada por recolhimento da fase líquida, logo depois submetida a uma filtração a vácuo para retirada de traços de catalisador restantes. O material sedimentado nos tubos de Falcon foi retirado com *terc*-butanol e, tal como o material sólido filtrado, lavado com o mesmo solvente para posterior recuperação. Após a lavagem, o catalisador foi levado à secagem em estufa a 100°C por 24 horas e armazenado.

O volume do filtrado líquido recolhido foi medido e, em seguida, adicionado ao mesmo volume de água destilada. A mistura foi transferida para um funil de decantação, agitando o conteúdo e deixando a mistura em repouso para a separação das fases por 24 horas. Depois, a fase inferior composta por glicerol e água de lavagem foi descartada e o procedimento de lavagem e separação de fases foi repetido mais três vezes. A fase superior, composta pelos ésteres etílicos, foi submetida à centrifugação (1570g por 15 min) e, em seguida, à evaporação em rota-evaporador para a retirada de etanol e água remanescentes.

Posteriormente, foram adicionadas pequenas quantidades de sulfato de sódio anidro para a completa secagem do material. A amostra purificada de ésteres etílicos, que constituem o biodiesel, foi analisada quanto aos parâmetros de interesse do projeto.

4.4. Métodos de análise

4.4.1. Caracterização das propriedades químicas dos óleos vegetais

Os óleos foram caracterizados quanto à porcentagem de ácidos graxos livres e aos índices de acidez, peróxido, iodo e saponificação adotando normas estabelecidas pela AOCS (2004). O índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres (em ácido oleico) foram determinados de acordo com a Norma Cd 3d-63 e o resultado calculado pela relação entre a massa de hidróxido de potássio consumida (mg) por grama de amostra

analisada. Na determinação do índice de peróxido foi utilizado o método oficial Cd 8b-90, sendo o resultado a quantidade em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra.

Para a determinação do índice de iodo, foi utilizado o Método Cd 1b-87, expressando o resultado em quantidade de iodo reagido em 100 g de gordura ou óleo. O índice de saponificação foi determinado de acordo com método Ti Ia-64, sendo o resultado calculado pela quantidade de álcali em miligramas necessária para saponificar um grama de amostra.

4.4.2. Índice de acidez do biodiesel

O índice de acidez das amostras de biodiesel foi determinado de acordo com a Norma Cd 3d-63 da AOCS (2004), sendo calculado pela relação entre a massa de hidróxido de potássio consumida (mg) por grama de amostra analisada.

4.4.3. Densidade

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35n EX (Anton Paar). As medidas foram feitas a 20°C, empregando-se 2 mL da amostra.

4.4.4. Viscosidade

Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas em duplicata a 40°C para ambos os óleos vegetais, empregando 1 mL de amostra.

4.4.5. Quantificação do pH dos adsorventes em solução aquosa

A medida do pH dos adsorventes foi efetuada segundo a Norma ASTM D3838-80 (1999). No procedimento, 5 g do adsorvente foram aquecidos com 50 mL de água destilada em bquer. Após o ponto de fervura, deixou-se a amostra na placa com aquecimento por 2

minutos. Posteriormente, filtrou-se a mistura com auxílio de filtro quantitativo para retirada dos sólidos. A leitura do pH da solução aquosa filtrada foi realizada em potenciômetro (VASQUES, 2010).

4.4.6. Umidade do catalisador

A determinação do teor de umidade do catalisador foi realizada pela quantificação da perda de massa do material após secagem de uma quantidade pesada (aproximadamente 0,1 g) em balança analítica acoplada com infravermelho a 100°C, durante 15 min.

4.4.7. Quantificação dos ésteres etílicos por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H)

As amostras de biodiesel purificado foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e os espectros de RMN, registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz. A conversão do triglicerídeo em ésteres foi determinada tomando por base dados gerados por RMN, utilizando a equação validada por Paiva et al. (2013).

A metodologia de cálculo para determinação das conversões envolvendo ésteres etílicos consiste basicamente na identificação das moléculas presentes na região do 4,05–4,35 ppm, durante uma reação de transesterificação por RMN ^1H e certificação realizada por RMN ^{13}C , ilustrado na Figura 4.5.

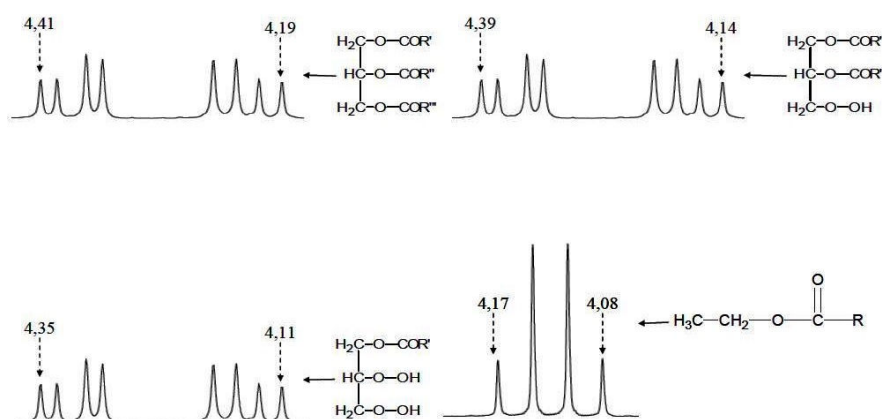


Figura 4.5 – Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres etílicos.

Verifica-se que, no quarteto gerado pelos prótons do CH₂ etoxílico, o desdobramento em menor deslocamento químico (4,08) é o único pico de ressonância que não se sobrepõe a nenhum outro sinal, seja proveniente de monoglicérides, diglicérides ou triglicérides.

Através de um fenômeno denominado desdobramento *spin-spin*, os picos de ressonância sofrem desdobramentos que podem ser explicados pela regra do $(n+1)$. Esta regra enuncia que um tipo de próton identifica o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono que contém a ligação do primeiro próton. Assim, o pico de ressonância se desdobra em $(n+1)$ componentes. Tais desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, como ilustra a Figura 4.6.

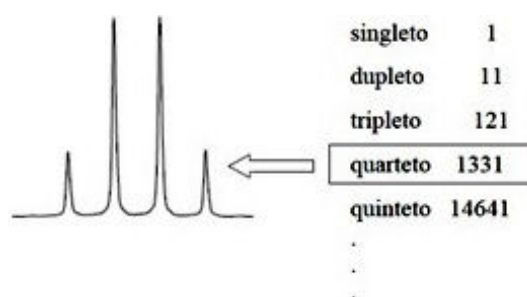


Figura 4.6 – Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do $(n+1)$.

Como na Figura 4.7, o pico de ressonância dos átomos de hidrogênio metilênicos dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a soma de cada componente externo do quarteto ($1/8$ da área total) e de cada interno, com $3/8$ da área total.

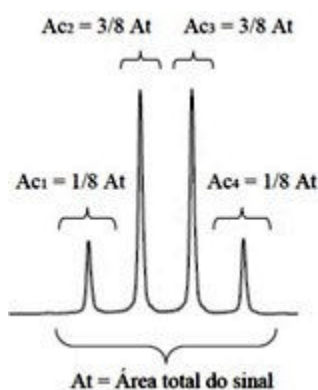


Figura 4.7 – Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.

Sendo que: A_{c1} = área do componente 1; A_{c2} = área do componente 2; A_{c3} = área do componente 3; A_{c4} = área do componente 4.

O cálculo proposto para a conversão em ésteres etílicos é expresso pela Equação 4.5.

$$EE (\%) = \left(\frac{8.A_{c4}}{Add+ee} \right) \cdot 100\% \quad \text{(Equação 4.5)}$$

Em que: $EE (\%)$ = percentual de conversão em ésteres etílicos; A_{c4} = área do componente 4; $Add+ee$ = área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm.

4.4.8. Dosagem de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Teores de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos das amostras de biodiesel purificadas foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Agilent modelo 1260 Infinity ELSD, com detector evaporativo de espalhamento de luz e coluna de aço inoxidável Phenomenex Gemini 5 μm C18 110 Å, de dimensões 150 x 4,6 mm (Allcrom). A temperatura da coluna foi estabelecida em 40°C e a do detector, em 70°C.

Os solventes utilizados foram de grau HPLC (JT Baker, Avantor Performance Materials). A fase móvel consistiu de acetonitrila (A) e metanol (B), com gradiente de solventes de 80% de A e 20% de B, por 35 minutos. Uma taxa de fluxo de 1,0 mL/minuto foi mantida por 6 minutos, seguida de 1,5 mL/minuto por 30 minutos e 3,0 mL/minuto durante 35 minutos.

As amostras de biodiesel foram dissolvidas em acetato de etila/hexano (1:1, v/v), sendo injetadas em volumes de 10 μL . Os padrões utilizados de monoglicerídeos e diglicerídeos foram: monolaurina (C12:0), monomiristina (C14:0), monopalmitina (C16:0), monoestearina (C18:0), monooleína (C18:1), dilaurina (C12:0), dimiristina (C14:0), dipalmitina (C16:0), diestearina (C18:0) e dioleína (18:1).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho. Os experimentos foram realizados de acordo com o esquema da Figura 5.1, que orienta o leitor sobre a sequência de apresentação e discussão dos resultados obtidos. Quando possível, os dados obtidos foram comparados com aqueles indicados na literatura.

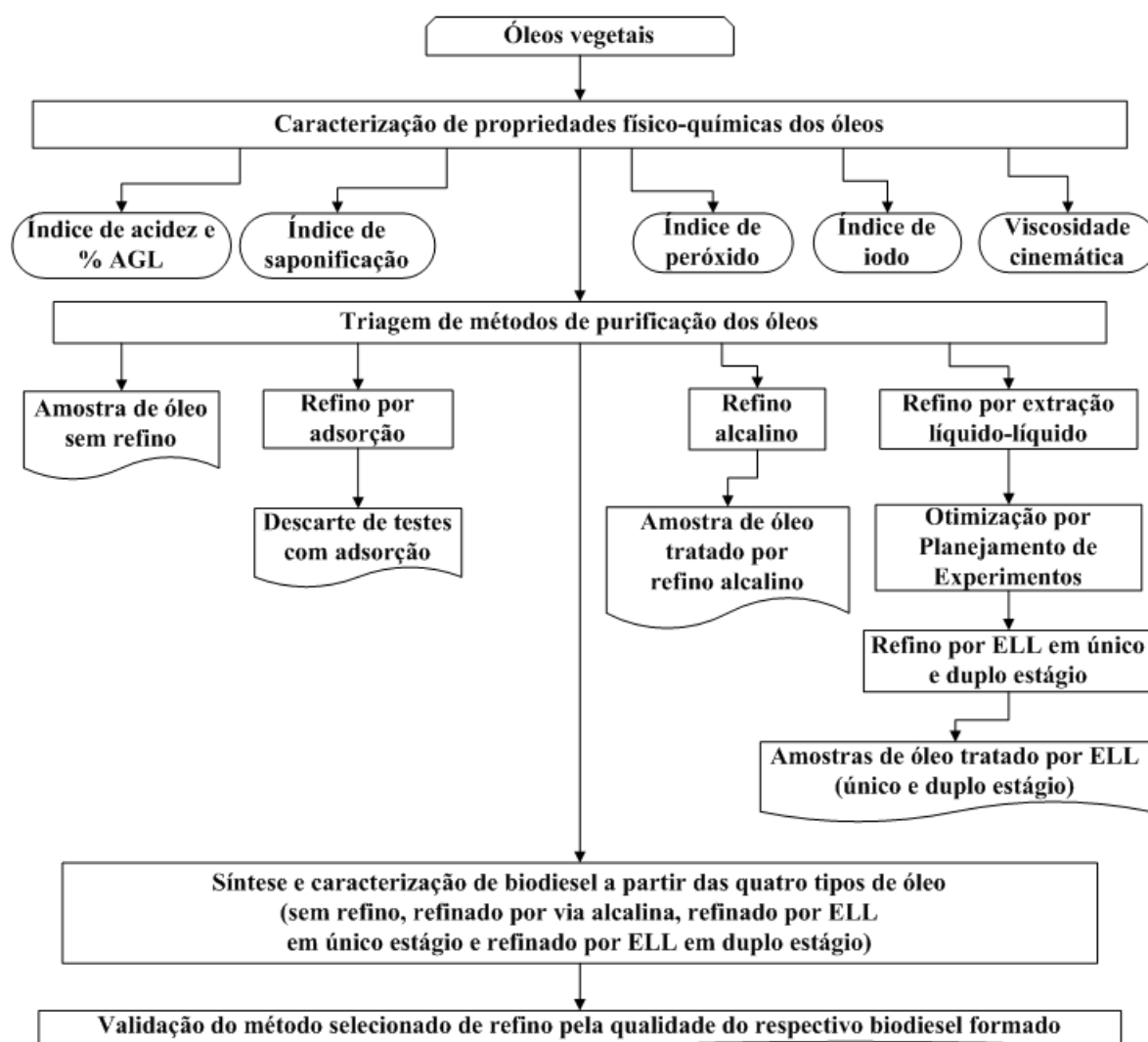


Figura 5.1 – Fluxograma da sequência experimental efetuada.

5.1. Propriedades físico-químicas dos óleos de andiroba e macaúba

A qualidade do óleo utilizado na reação de transesterificação é de fundamental importância. Impurezas podem provocar a redução de atividade catalítica de vários catalisadores. Essa qualidade está relacionada, principalmente, com os teores de ácidos graxos livres e o índice de peróxido.

Não foi necessária a etapa de degomagem aquosa para o óleo de macaúba, tendo suas propriedades físico-químicas caracterizadas diretamente. O óleo de andiroba, entretanto, por conter um alto teor de fosfolipídeos, foi submetido à etapa de degomagem segundo o procedimento descrito anteriormente (item 4.3.1).

Por não serem óleos industriais comestíveis, vários parâmetros encontrados não atendem aos valores fixados pela ANVISA, destacando o elevado teor de ácidos graxos livres. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Propriedades físico-químicas do óleo de andiroba degomado e do óleo de macaúba.

Propriedade	Óleo de andiroba degomado	Óleo de macaúba
Índice de acidez (mg KOH/g)	35,20 ± 0,24	15,84 ± 0,10
Ácidos graxos livres (%)	17,70 ± 0,12	7,96 ± 0,05
Índice de peróxido (mEq/kg)	2,56 ± 0,17	3,32 ± 0,08
Índice de iodo (g I ₂ /100g de óleo)	70,70	28,00
Índice de saponificação (mg KOH/g)	197	223
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	39,17 ± 1,34	30,38 ± 0,87

5.2. Refino por adsorção

5.2.1. Adsorção de ácidos graxos livres do óleo de andiroba

O tratamento do óleo de andiroba foi realizado com sete diferentes adsorventes em proporção fixa de 20% em massa de cada tipo de adsorvente, em banho ultrassônico a 50°C por 2 horas. A Tabela 5.2 apresenta os valores gerados pela ação dos adsorventes na remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo de andiroba (17,70 ± 0,12%). São

também apresentados os valores de pH dos adsorventes testados visando estabelecer uma correlação deste fator com desempenho de desacidificação do conteúdo lipídico.

Tabela 5.2 – Análises químicas de redução de acidez do óleo de andiroba empregando diferentes adsorventes e seus respectivos valores de pH.

Agente adsorvente	Ácidos graxos livres (%)	Remoção de AGL (%)	pH do adsorvente
Controle	17,70 ± 0,12	-	-
Argila chamote lavada	17,54 ± 0,07	0,90 ± 0,40	7,56
Argila Cloisite 15-A	14,11 ± 0,15	20,27 ± 0,84	7,56
Carbonato de cálcio	16,80 ± 0,03	5,06 ± 0,18	8,65
Carvão ativado em pó	15,18 ± 0,09	14,22 ± 0,52	9,45
Carvão ativado granular	17,10 ± 0,01	3,40 ± 0,04	9,21
Quitosana em flocos	17,37 ± 0,09	1,84 ± 0,52	7,48
Sílica em pó	17,61 ± 0,06	0,53 ± 0,35	3,47

O rendimento mais elevado de desacidificação por adsorção de AGL foi constatado no uso de argila Cloisite 15-A, com redução percentual de acidez em 20,27 ± 0,84%, seguido da utilização de carvão ativado em pó, que reduziu este percentual em 14,22 ± 0,52%. Três outros agentes tiveram desempenhos insuficientes, ainda que de forma expressiva: o carbonato de cálcio adsorveu 5,06 ± 0,18% de AGL do óleo de andiroba, enquanto o carvão ativado granular reduziu um percentual de 3,40 ± 0,04% e a quitosana em flocos teve uma eficiência de apenas 1,84 ± 0,52%. Argila chamote lavada e sílica em pó exerceram reduções inexpressivas, 0,90 ± 0,40% e 0,53 ± 0,35%, respectivamente.

Não foi verificada correlação do pH do adsorvente com o rendimento de desacidificação, pois tanto a argila Cloisite 15-A quanto a argila chamote lavada apresentaram valores de pH iguais (7,56) e uma diferença notável de desempenho. A argila Cloisite 15-A, em comparação com a chamote lavada, exerceu um efeito de redução de acidez 22,52 vezes maior no óleo de andiroba. Além disso, a sílica em pó, com pH de 3,47, removeu ácidos graxos livres em menos de 1%, tal como a argila chamote lavada.

Para melhor visualização dos dados obtidos, a Figura 5.2 ilustra os valores de desacidificação por meio de um gráfico de barras. A diferença de rendimento de adsorção do carvão ativado em pó em comparação àquela do carvão ativado granular pode ser relacionada à menor superfície de contato que o segundo tipo dispõe. Assim, dentre os sete

materiais de adsorção, seguindo o critério de desacidificação, destacaram-se apenas dois, a argila Cloisite 15-A e o carvão ativado em pó.

Entretanto, ambos apresentaram sérias limitações para aplicação em processos de refino, ou seja, a impregnação de grande quantidade de óleo, com dificuldade de recuperação. A porcentagem mássica de óleo recuperado com o uso da argila Cloisite 15-A foi de apenas 21,3%, e, com o uso de carvão ativado em pó, 47,36%.

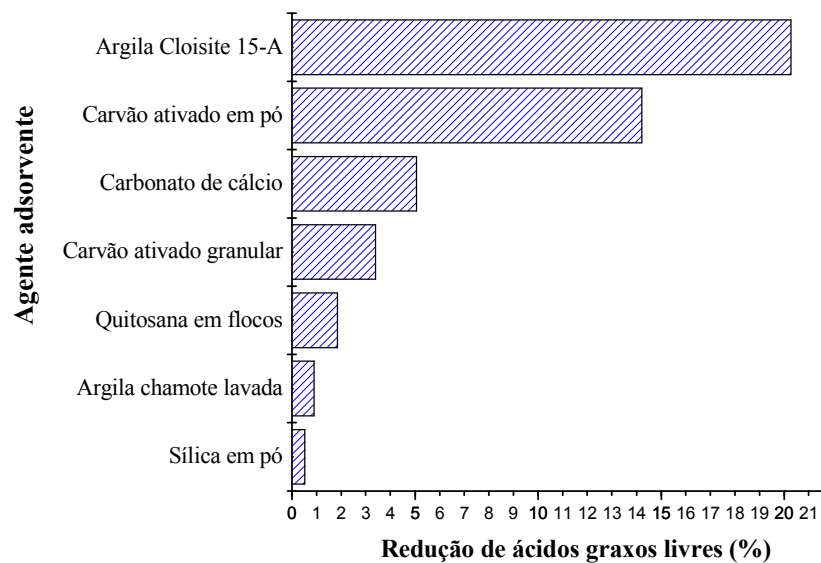


Figura 5.2 – Avaliação de desacidificação do óleo de andiroba para os sete agentes adsorventes.

Os resultados para a sílica pura não reproduziram aqueles proporcionados pelas misturas empregadas no estudo de Costa-Neto e Freitas (1996), em que as combinações de óxido de alumínio e sílica (na forma de argila atapulgita ou bauxita) forneceram rendimentos iguais ou superiores a 91%. O mesmo foi observado para o carvão ativado, que, mesmo obtendo um rendimento de 14,22% na forma de pó e de 3,40% na forma de grânulos, não ficou próximo aos valores percentuais maiores do que 51,1% encontrados pela combinação sílica/carvão ativado descrito no estudo realizado por McNeill, Kakuda e Kamel (1986).

A explicação para os dados de desempenho muito inferiores aos reportados na literatura pode ser relacionada com o baixo teor de ácidos graxos livres presentes nos óleos

utilizados nos referidos estudos, com percentagem de AGL igual ou inferior a 0,93%. O óleo de andiroba utilizado no presente trabalho, em contraste, apresentou uma percentagem de AGL de $17,70 \pm 0,12\%$. Verifica-se, portanto, que o refino por adsorção pode ser uma metodologia atraente para aplicação em matérias-primas que contenham menor teor de ácidos graxos livres. Desta forma, para validar esta constatação foram ainda realizados testes de refino do óleo de macaúba por adsorção, calculando a percentagem de recuperação mássica de óleo para cada adsorvente testado.

5.2.2. Adsorção de ácidos graxos livres do óleo de macaúba

A Tabela 5.3 contém os dados gerados pelos ensaios com o óleo de macaúba nas mesmas condições experimentais que as anteriores: em banho ultrassônico por 2 horas à temperatura de 50°C , com 20% em massa de adsorvente e subsequente centrifugação a 1570g por 40 minutos.

Tabela 5.3 – Redução de acidez do óleo de macaúba e percentagens de recuperação mássica de óleo empregando diferentes adsorventes.

Agente adsorvente	Ácidos graxos livres (%)	Remoção de AGL (%)	Recuperação mássica de óleo (%)
Controle	$7,96 \pm 0,05$	-	-
Argila chamote lavada	$7,91 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,12$	81,70
Argila Cloisite 15-A	$5,25 \pm 0,02$	$34,05 \pm 0,28$	22,20
Carbonato de cálcio	$7,58 \pm 0,02$	$4,78 \pm 0,21$	68,50
Carvão ativado em pó	$6,31 \pm 0,01$	$20,76 \pm 0,12$	43,10
Carvão ativado granular	$7,69 \pm 0,01$	$3,42 \pm 0,17$	67,25
Quitosana em flocos	$7,73 \pm 0,01$	$2,88 \pm 0,10$	47,50
Sílica em pó	$7,91 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,16$	51,85

Como se pode verificar, a remoção de ácidos graxos livres foi mais elevada com o emprego de óleo de macaúba para os dois adsorventes que apresentaram maior redução de acidez no óleo de andiroba, a argila Cloisite 15-A, com remoção de $34,05 \pm 0,28\%$ e o carvão ativado em pó, com $20,76 \pm 0,12\%$. No uso de outros adsorventes, houve flutuações positivas e negativas nos valores de desacidificação, inexpressivas para avaliação de desempenho.

Um exemplo de flutuação negativa é observado no uso de carbonato de cálcio, que apresentou desacidificação de $4,78 \pm 0,21\%$, menor valor comparado ao ensaio com o óleo de andiroba ($5,06 \pm 0,18\%$). Uma flutuação positiva pode ser constatada no emprego de quitosana em flocos, com redução de acidez do óleo de macaúba de $2,88 \pm 0,10\%$, em contraste aos $1,84 \pm 0,52\%$ obtidos no ensaio anterior.

A Figura 5.3 demonstra os resultados dos ensaios de redução de acidez do óleo de macaúba por adsorção em gráfico de barras para cada adsorvente. Exceto pelos maiores valores de remoção de ácidos graxos livres, o perfil do gráfico não se alterou substancialmente em relação ao gráfico gerado pelos ensaios com óleo de andiroba.

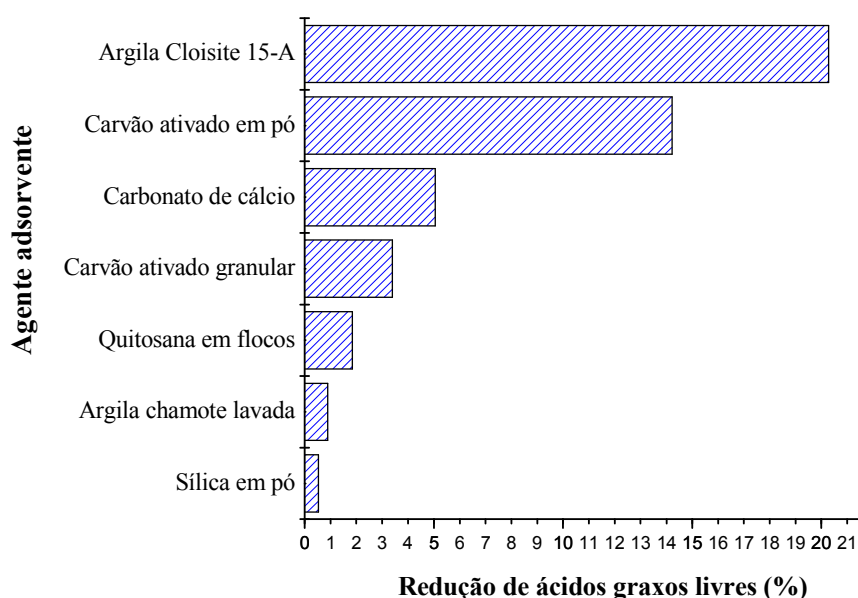


Figura 5.3 – Avaliação de desacidificação do óleo de macaúba para os sete agentes adsorventes.

Os valores de recuperação mássica de óleo foram inadequados para todos os adsorventes testados. A menor perda de massa de óleo foi constatada na utilização de argila chamote, com recuperação mássica da ordem de 81,70%, entretanto sem correlação com a porcentagem de desacidificação ($0,62 \pm 0,12\%$). O melhor par de valores de remoção de ácidos graxos livres ($20,76 \pm 0,12\%$) e recuperação mássica de óleo (43,10%) foi verificado para o carvão ativado em pó. Observa-se que a literatura não apresenta nenhum dado de recuperação mássica obtido nos estudos com adsorventes.

Deste modo, conclui-se que o refino por adsorção é inviável para óleos com elevada acidez, tanto pela remoção insuficiente de ácidos graxos livres quanto pela baixa recuperação mássica de óleo tratado. Por sua vez, um teor de AGL muito alto no óleo a ser refinado se mostra como um fator limitante adicional, como observado nos ensaios com o óleo de andiroba. Assim, foram desconsiderados outros experimentos com adsorção, bem como o uso de óleo de andiroba para as etapas posteriores de triagem, por sua alta acidez se comparada àquela encontrada no óleo de macaúba.

5.3. Refino por extração líquido-líquido

5.3.1. Triagem do solvente alcoólico por coeficiente de partição (k)

A composição alcoólica do solvente hidratado foi selecionada a partir de experimentos preliminares, a 25°C, com quatro alcoóis anidros acrescidos de um valor fixo de 5% em massa de água destilada: etanol, *n*-propanol, isopropanol e 1-butanol, como descrito na Tabela 5.4. Os experimentos foram conduzidos utilizando uma razão mássica 1:1 de solvente/óleo de macaúba.

Tabela 5.4 – Triagem de alcoóis para uso na técnica de refino por extração líquido-líquido.

Álcool*	Coefficiente de partição (k)
Etanol	1,14
<i>n</i> -propanol	ND**
Isopropanol	ND**
1-butanol	1,06

* Teor de água = 5%, Temperatura = 25°C

** ND: Não determinado

Verifica-se que, nas condições utilizadas, não foi possível calcular os coeficientes de partição (**k**) tanto para o *n*-propanol quanto para o isopropanol, por não terem proporcionado uma separação de fases adequada com a porcentagem mássica de água indicada. No uso de etanol e o 1-butanol, em contrapartida, a separação em duas fases foi adequada para cálculo do coeficiente, por relação entre a acidez da fase extrato com a da fase refinado. Apesar dos valores próximos dos coeficientes de partição obtidos para os

dois alcoóis, o maior valor foi verificado pelo uso de etanol ($k = 1,14$), sugerindo melhor potencial desse composto na remoção de AGL. Com base nesses dados, o etanol foi selecionado como solvente para os testes de refino do óleo de macaúba por ELL.

5.3.2. Otimização das condições de ELL por planejamento fatorial

Visando otimizar as condições de ELL, foi proposto um planejamento fatorial composto de face centrada 2^2 , definindo como variáveis independentes (ou fatores) a porcentagem mássica de água destilada no solvente (X_1) e a razão mássica entre solvente e óleo de macaúba (X_2). Como variáveis dependentes (ou variáveis respostas) foram consideradas a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres e a porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado. A matriz experimental, juntamente com os resultados obtidos, é mostrada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento composto de face centrada 2^2 utilizado para otimizar a ELL pelos fatores porcentagem mássica de água no solvente (X_1) e razão mássica solvente/óleo (X_2).

Ensaio	Fatores codificados		Fatores reais		Remoção de AGL (%)	Recuperação mássica de óleo refinado (%)
	X_1	X_2	% (m/m) de água no solvente	Razão mássica solvente/óleo		
1	-1	-1	2	1	50,50	90,97
2	-1	1	2	2	68,54	75,98
3	1	-1	6	1	48,75	98,70
4	1	1	6	2	66,18	86,74
5	-1	0	2	1,5	60,83	87,14
6	0	-1	4	1	50,58	94,99
7	1	0	6	1,5	59,48	97,33
8	0	1	4	2	68,02	90,53
9	0	0	4	1,5	60,61	90,15
10	0	0	4	1,5	61,15	92,42
11	0	0	4	1,5	60,29	94,64

Verifica-se que o percentual de remoção de AGL variou entre 48,75 a 68,54%. O valor mais elevado foi obtido no nível alto da variável razão mássica solvente/óleo (2:1) e no nível baixo de percentagem mássica de água no solvente (2% m/m), demonstrado pelo ensaio 2. Por outro lado, o ensaio 3, conduzido no nível baixo da variável razão mássica solvente/óleo (1:1) e no nível alto percentagem mássica de água no solvente (6% m/m), forneceu a menor percentagem de remoção de AGL.

5.3.2.1. Análise estatística dos resultados considerando a percentagem de remoção de AGL como variável dependente

Foi utilizado o programa Statistica 8.0 para a análise estatística da percentagem de remoção de ácidos graxos livres, como variável resposta, a partir dos valores obtidos dos onze ensaios deste planejamento (Tabela 5.5).

A Figura 5.4 apresenta um gráfico de Pareto, cujas barras representam os efeitos padronizados (t calculado) relacionados à variável resposta, ou seja, à variável dependente. Desta forma, os efeitos dos fatores (efeitos das variáveis independentes), representados pelas barras que ultrapassam a linha vertical (t tabelado) são considerados estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%.

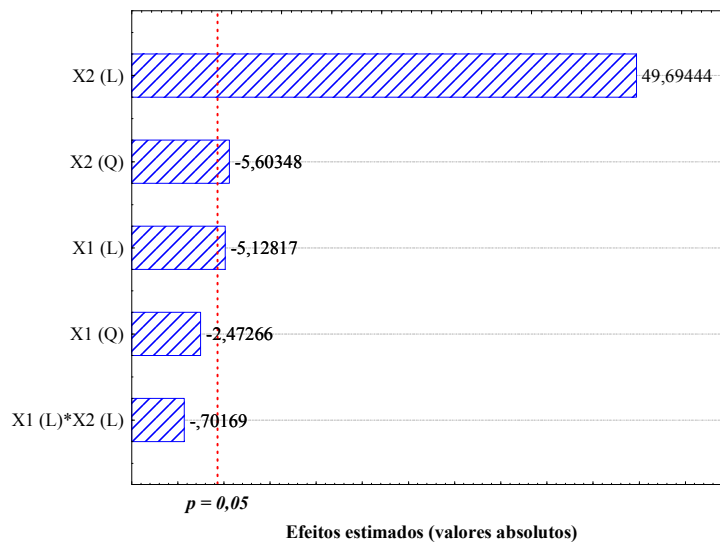


Figura 5.4 – Efeitos das variáveis independentes estudadas, X_1 = % (m/m) de água no solvente e X_2 = Razão mássica solvente/óleo, bem como sua interação sobre a percentagem de remoção de ácidos graxos livres, para um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Nota-se que o maior efeito está relacionado à variável linear razão mássica solvente/óleo (+49,69), positivo e significativo ao nível de 95% de confiança. O efeito da variável quadrática razão mássica solvente/óleo foi negativo (-5,60) e significativo ao nível de 95% de confiança, assim como o da variável linear porcentagem mássica de água no solvente (-5,13). Esta análise mostra que o aumento da razão mássica solvente/óleo contribui para aumentar a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres, assim como a diminuição da porcentagem de água no solvente.

Na faixa estudada, a variável quadrática porcentagem mássica de água de solvente não exerceu efeito sobre a variável resposta analisada. Este fato também foi observado na interação entre as variáveis independentes, que não apresentou significância estatística ao nível de 95% de confiança.

Com o programa Design Expert 6.0, foi possível compor o modelo estatístico, incluindo os coeficientes correspondentes aos efeitos significativos e os não significativos, sendo os últimos necessários para manter a hierarquia do modelo (MYERS; MONTGOMERY, 1995). O modelo é apresentado na Equação 5.1, em que Y_1 representa a remoção de ácidos graxos livres (%), X_1 é o valor codificado da variável independente porcentagem mássica de água no solvente e X_2 , o valor codificado da variável independente razão mássica solvente/óleo.

$$Y_1 = 60,74 - 0,91.X_1 + 8,82.X_2 - 0,68.X_1^2 - 1,53.X_2^2 - 0,15.X_1.X_2 \quad \text{(Equação 5.1)}$$

A análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95% dos efeitos e suas interações sobre a variável resposta porcentagem de remoção de ácidos graxos livres está apresentada na Tabela 5.6. O valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9987$) obtido para esta análise revelou a qualidade do ajuste deste modelo matemático. Fato que também foi comprovado pela análise do teste F, uma vez que o valor de p (0,0001) foi menor que 0,05. Se o valor de F calculado for maior que o tabelado para o nível de confiança adotado, torna-se evidente estatisticamente a existência de uma relação entre as variáveis (JUSTO et al., 2009).

Tabela 5.6 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados de percentual de remoção de AGL após a extração líquido-líquido.

Variável	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	
				Valores	p
Modelo	480,77	5	96,15	773,23	0,0001
X ₁	4,97	1	4,97	39,96	0,0015
X ₂	466,58	1	466,58	3752,01	0,0001
X ₁ ²	1,16	1	1,16	9,29	0,0285
X ₂ ²	5,93	1	5,93	47,70	0,0010
X ₁ .X ₂	0,093	1	0,093	0,75	0,4266
Falta de ajuste	0,24	3	0,081	0,43	0,7543
Erro puro	0,38	2	0,19		
Cor Total	481,39	10			
R ²	0,9987				

X₁ = % (m/m) de água no solvente, X₂ = Razão mássica solvente/óleo, F: Teste estatístico de comparação da variância nos ensaios, permitindo a avaliação da qualidade do ajuste do modelo.

Os dados da análise de variância (ANOVA) descritos na Tabela 5.6 mostram que o modelo matemático se ajustou bem aos dados experimentais, indicando significância estatística ao nível de 95% de confiança. Isto implica na confiabilidade da equação obtida, podendo ser utilizada para estimar valores das variáveis independentes que mostrem resultados confiáveis para a variável resposta.

A Figura 5.5 ilustra o gráfico da superfície de resposta obtido pelo Statistica 8.0.

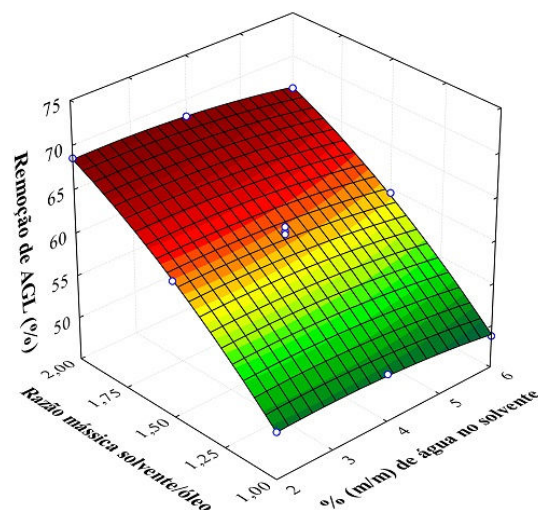


Figura 5.5 – Superfície de resposta para a remoção de AGL (%), mostrando o efeito das variáveis % (m/m) de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.

Constata-se que, para otimizar a remoção de ácidos graxos livres do óleo de macaúba dentro da faixa estudada para as variáveis independentes, é conveniente diminuir a porcentagem mássica de água destilada no etanol para 2% e aumentar a razão mássica solvente/óleo para 2:1, indicando que a variável independente % (m/m) de água no solvente tende a um efeito negativo sobre a variável resposta, enquanto a variável independente razão mássica solvente/óleo tende a um efeito positivo.

A partir do programa Design Expert 6.0, uma busca de valores codificados para as variáveis independentes necessárias para alcançar uma porcentagem de remoção de ácidos graxos livres acima de 65% foi realizada por curva de nível dentro da faixa estudada, assim representada na Figura 5.6. Desta forma, as condições experimentais ótimas para a obtenção de valores mais elevados de desacidificação de óleo se encontram entre o nível baixo e o ponto central de porcentagem mássica de água no solvente (que se estende no intervalo de 2% a 4%) e entre o ponto central e nível alto para a razão mássica solvente/óleo (valores na faixa de 1,5 a 2,0).

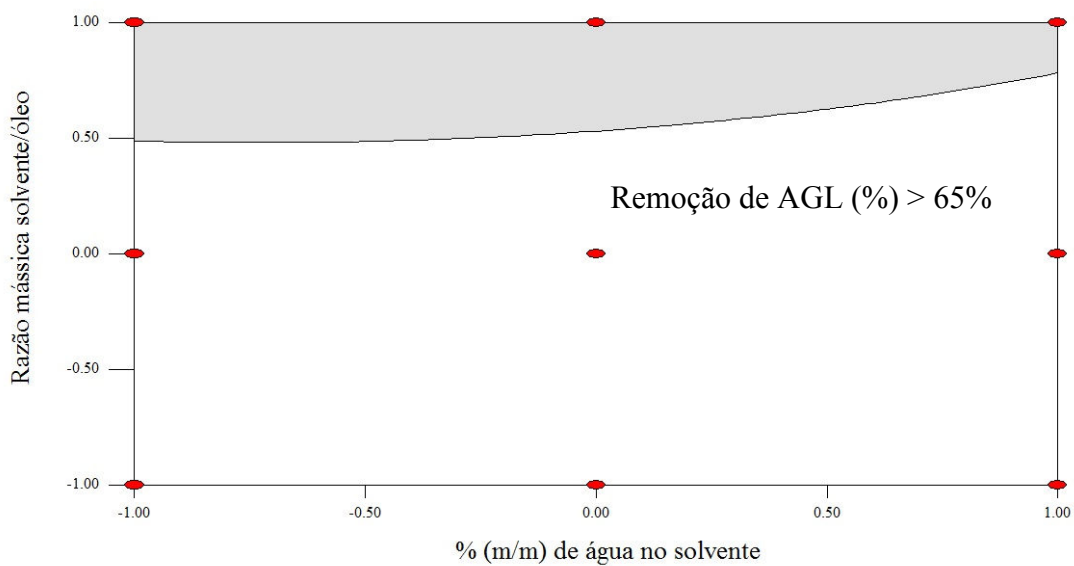


Figura 5.6 – Curva de nível de valores codificados para uma remoção de AGL (%) maior do que 65% em função das variáveis estudadas na ELL.

A curva de nível indica o que foi previamente observado anteriormente na análise estatística. Ambas as variáveis independentes são significativas sobre a remoção de ácidos graxos livres, mas a razão mássica solvente/óleo tem maior efeito sobre a variável resposta.

Porém, o ensaio 2 também mostra que as condições das variáveis independentes que favorecem a maior desacidificação do óleo resultam na menor porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado (75,98%). Da mesma forma, o ensaio 3 define que a menor desacidificação de óleo acaba por registrar o maior valor de porcentagem de recuperação mássica de óleo (98,70%). Deste modo, é necessário avaliar como variável dependente o percentual de recuperação mássica de óleo refinado.

5.3.2.2. Análise estatística dos resultados considerando a porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado como variável dependente

A Figura 5.7 apresenta, na forma de gráfico de Pareto, a análise estatística dos efeitos padronizados (t calculado em relação a t tabelado, com 95% de confiança) relacionados à variável resposta porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado.

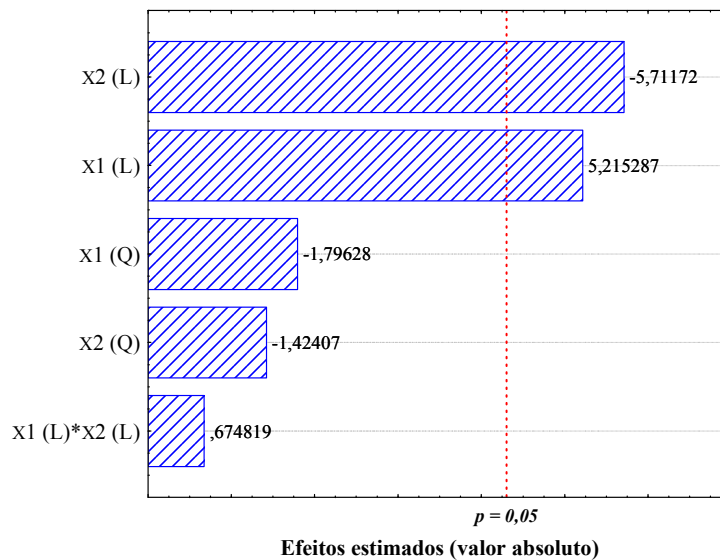


Figura 5.7 – Efeitos das variáveis independentes estudadas, X_1 = % (m/m) de água no solvente e X_2 = Razão mássica solvente/óleo, bem como sua interação sobre a porcentagem de recuperação de óleo refinado, para um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Os efeitos significativos ao nível de 95% de confiança estão relacionados às duas variáveis lineares: razão mássica solvente/óleo, negativo (-5,71), e porcentagem mássica de água no solvente, positivo (+5,21). Esta análise mostra que a diminuição da razão mássica solvente/óleo contribui para aumentar a porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado, assim como o aumento da porcentagem de água no solvente.

As variáveis quadráticas de percentagem mássica de água de solvente e de razão mássica solvente/óleo não apresentaram efeitos significativos sobre a variável resposta percentagem de recuperação mássica de óleo refinado. A interação entre as variáveis independentes também não demonstrou significância estatística ao nível de 95% de confiança, o que mostra que não exercem influência na percentagem de recuperação mássica de óleo na faixa estudada.

O modelo estatístico descrito na Equação 5.2 foi composto utilizando o Design Expert 6.0, em que Y_2 é a variável dependente recuperação mássica de óleo refinado (%), X_1 é o valor codificado da variável independente percentagem mássica de água no solvente e X_2 , o valor codificado da variável independente razão mássica solvente/óleo. Tanto os coeficientes correspondentes aos efeitos significativos quanto os correspondentes aos efeitos não significativos foram incluídos, a fim de manter a hierarquia do modelo.

$$Y_2 = 93,35 + 4,78.X_1 - 5,24.X_2 - 2,53.X_1^2 - 2,01.X_2^2 + 0,76.X_1.X_2 \quad (\text{Equação 5.2})$$

A análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95% dos efeitos e suas interações sobre a variável resposta percentagem de recuperação mássica de óleo refinado é mostrada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Análise de variância (ANOVA) para os resultados da percentagem de recuperação mássica de óleo refinado após a extração líquido-líquido.

Variável	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	
				Valores	Prob > F
Modelo	339,73	5	67,95	6,76	0,0280
X ₁	137,09	1	137,09	13,65	0,0141
X ₂	164,43	1	164,43	16,37	0,0099
X ₁ ²	16,26	1	16,26	1,62	0,2592
X ₂ ²	10,22	1	10,22	1,02	0,3594
X ₁ .X ₂	2,30	1	2,30	0,23	0,6528
Falta de ajuste	40,14	3	13,38	2,65	0,2854
Erro puro	10,08	2	5,04		
Cor Total	389,96	10			
R ²	0,8712				

X_1 = % (m/m) de água no solvente, X_2 = Razão mássica solvente/óleo, **F**: Teste estatístico de comparação da variância nos ensaios, permitindo a avaliação da qualidade do ajuste do modelo.

Ainda que o valor de coeficiente de correlação ($R^2 = 0,8712$) obtido para esta análise seja menor do que aquele obtido na análise estatística da porcentagem de remoção de AGL, a combinação com o teste F revelou que o ajuste deste modelo matemático é válido, uma vez que o valor de p (0,0280) foi menor que 0,05. Pode-se concluir que há relação entre as variáveis e que a análise de variância proporciona um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança. Portanto, a equação obtida pode gerar resultados válidos para estimar a porcentagem de recuperação mássica de óleo.

A Figura 5.8, produzida pelo Statistica 8.0, ilustra o gráfico de superfície de resposta da porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado a partir dos valores gerados nos ensaios.

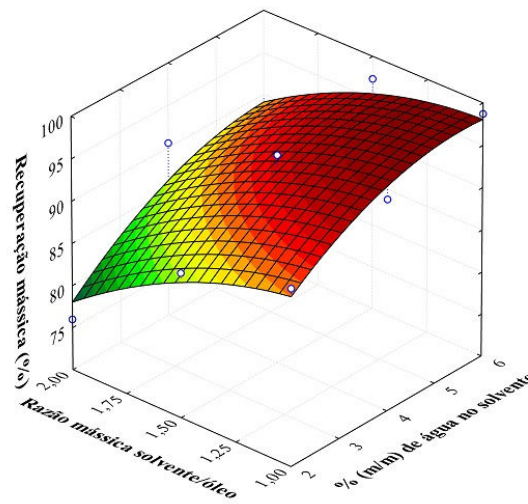


Figura 5.8 – Superfície de resposta para a porcentagem de recuperação mássica de óleo, com o efeito das variáveis % (m/m) de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.

Nota-se que, para a otimização de recuperação mássica de óleo dentro da faixa estudada para as variáveis independentes, são indicados o aumento da porcentagem mássica de água destilada no etanol para 6%, tal como a diminuição da razão mássica solvente/óleo para 1:1. Deste modo, há a confirmação de que a variável independente % (m/m) de água no solvente tende a um efeito positivo sobre a variável resposta, enquanto a variável independente razão mássica solvente/óleo tende a um efeito negativo.

A Figura 5.9 mostra a curva de nível obtida pelo Design Expert 6.0. Observa-se que ambas as variáveis independentes são significantes sobre a recuperação mássica de óleo, como observado durante o desenvolvimento das análises estatísticas anteriores.

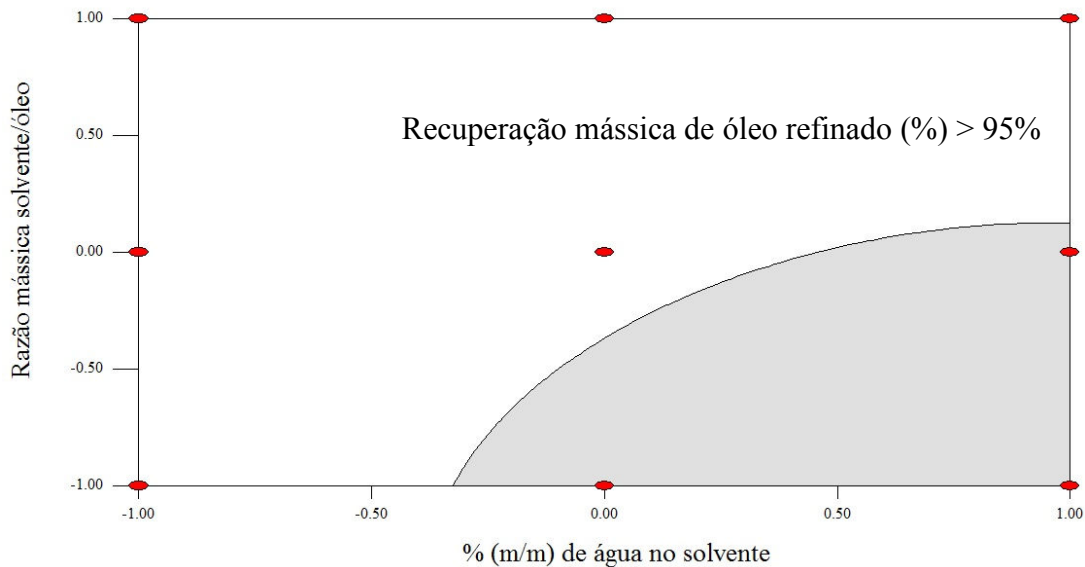


Figura 5.9 – Curva de nível de valores codificados para a recuperação mássica de óleo refinado (%) maior do que 95% em função das variáveis estudadas na ELL.

A varredura de valores codificados das variáveis independentes necessários para a obtenção de uma porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado acima de 95%, dentro da faixa estudada, indica que as condições experimentais que favorecem valores mais elevados de recuperação de óleo se encontram entre o nível baixo e o ponto central para a razão mássica solvente/óleo (que se estende no intervalo de 1,0 a 1,5) e entre o ponto central e o nível alto de porcentagem mássica de água no solvente (valores na faixa de 4% a 6%).

5.3.2.3. Determinação do ponto ótimo dos fatores para a extração líquido-líquido de ácidos graxos livres

As análises de ambas as variáveis dependentes indicam que as condições experimentais para otimizar tanto a porcentagem de remoção de AGL quanto a porcentagem de recuperação mássica de óleo são inversamente proporcionais, portanto, o aumento ou decréscimo do valor de um fator afeta positivamente uma variável resposta e

negativamente outra. Assim, é necessário encontrar um ponto ótimo em que as duas respostas não tenham perda considerável.

A Figura 5.10 demonstra a utilização da sobreposição dos gráficos de curvas de nível para a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres e para a porcentagem de recuperação mássica de óleo, realizada pelo Design Expert 6.0, para efetuar a busca do ponto ótimo que equilibra a maximização das respostas. A sobreposição gráfica demonstra que os valores codificados atribuídos às variáveis independentes são de (+0,65) para a porcentagem mássica de água no solvente e (+0,58) para a razão mássica de solvente/óleo.

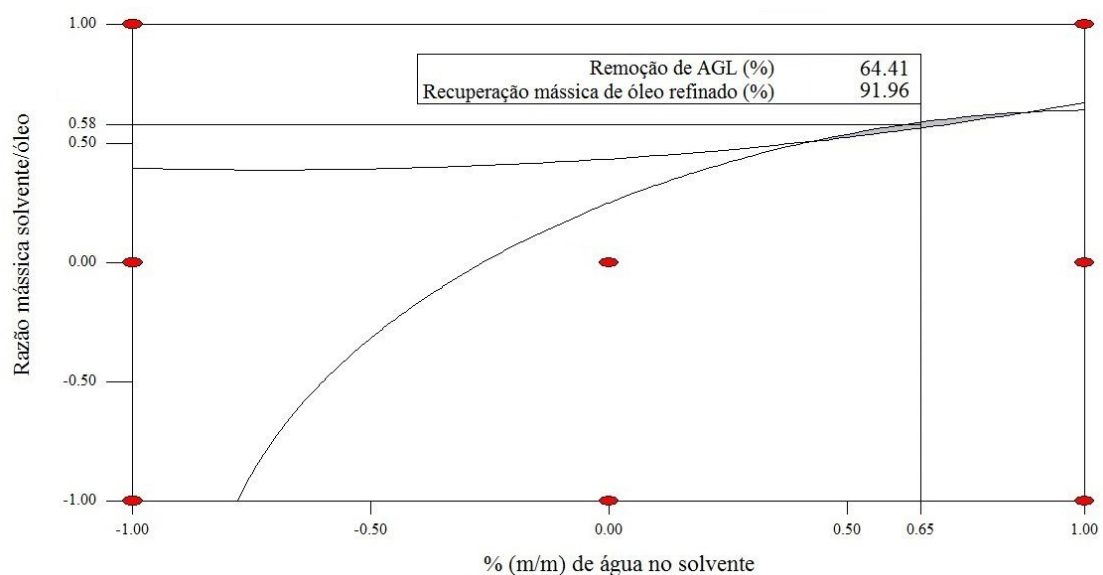


Figura 5.10 – Sobreposição de curvas de nível de valores codificados para a remoção de AGL (%) e para recuperação mássica de óleo refinado (%), com indicação do ponto ótimo dos fatores de porcentagem mássica de água no solvente e razão mássica solvente/óleo.

Decodificando tais valores, tem-se a aplicação de 5,3% de água e o emprego de um razão mássica solvente/óleo de 1,79:1. Assim, é esperada uma porcentagem de remoção de ácidos graxos livres de 64,41% e uma porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado de 91,96%.

Para confirmar a predição dos valores para ambas as variáveis dependentes, experimentos adicionais foram efetuados nas condições determinadas e as diferenças entre os valores experimentais e teóricos foram menores que 1%. Nessa região, podem ser obtidas uma porcentagem de remoção de ácidos graxos livres de $64,36\% \pm 0,55\%$ e uma porcentagem de recuperação mássica de óleo refinado de $93,90 \pm 1,13\%$.

5.3.2.4. Obtenção de óleo refinado em único e duplo estágio para a reação de biodiesel

O óleo de macaúba foi refinado por ELL em único e duplo estágio nas condições ótimas determinadas pelo planejamento fatorial. A porcentagem de desacidificação e de recuperação mássica obedeceram ao comportamento observado na validação do modelo, conforme apresentado na Tabela 5.8.

Entretanto, para utilização do óleo refinado como matéria-prima na síntese de biodiesel, foi necessário garantir a eliminação completa do solvente usado na ELL (etanol hidratado) por meio de evaporação em rota-evaporador. Esta etapa produziu uma relativa diminuição de recuperação mássica, tanto quanto apresentou um acréscimo da acidez do óleo refinado.

Tabela 5.8 – Comparação de parâmetros do óleo de macaúba após a ELL com ou sem evaporação.

Refino do óleo por ELL	Remoção de AGL (%)	(%) AGL	(%) Rec. mássica	Índice de peróxido (mEq/kg)
Sem refino	-	7,96 ± 0,05	-	3,28 ± 0,67
Único estágio (sem evaporação)	63,88 ± 0,10	2,88 ± 0,10	94,63	-
Único estágio (com evaporação)	59,80 ± 0,53	3,20 ± 0,04	91,71	3,31 ± 0,30
Duplo estágio (sem evaporação)	87,09 ± 0,10	1,03 ± 0,01	78,54	-
Duplo estágio (com evaporação)	84,10 ± 0,07	1,27 ± 0,01	76,12	3,32 ± 0,08

Esse fato pode ser explicado pela maior concentração de material lipídico após a evaporação, em que os ácidos graxos livres contidos no resíduo do solvente migraram para o conteúdo refinado. Além disso, o etanol hidratado, apesar de se particionar de forma definida em relação ao óleo, possui uma pequena miscibilidade com o óleo. Apesar da influência negativa no refino, a etapa de evaporação é importante para evitar problemas durante a reação, como a inibição do catalisador ou maior formação de sabões.

Foi também analisado o índice de peróxido das amostras após a evaporação e, em relação ao óleo bruto, pode-se afirmar que não houve oxidação do material lipídico durante o refino, dada a constância nos valores dos índices obtidos. A matéria-prima lipídica obtida por ELL foi, portanto, empregada em reações de síntese de biodiesel para validação do refino.

5.4. Refino por neutralização alcalina do óleo de macaúba

A neutralização do óleo de macaúba foi realizada com solução 20% (m/v) de hidróxido de sódio a 50°C e, posteriormente, foram analisados os seguintes parâmetros: a porcentagem de remoção de ácidos graxos livres, a porcentagem de ácidos graxos livres no óleo refinado (em ácido oleico), a porcentagem de recuperação mássica do óleo refinado e o índice de peróxido do óleo refinado. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados de desempenho da neutralização alcalina do óleo de macaúba.

Parâmetro analisado	Valor obtido para o óleo neutralizado
Remoção de AGL (%)	99,77 ± 0,09
% AGL (em ácido oleico)	0,02 ± 0,01
Recuperação mássica de óleo (%)	80,10
Índice de peróxido (mEq/kg)	5,45 ± 0,13

Pode-se notar que a redução de acidez foi a maior dentre todos os ensaios de refino, com relativa perda mássica e aumento substancial do índice de peróxido em relação ao óleo bruto, cujo valor era de $3,28 \pm 0,67$ mEq/kg. Entretanto, a porcentagem de recuperação mássica por refino alcalino superou aquela obtida por extração líquido-líquido em duplo estágio, que foi de 76,12%.

Por conter a maior neutralidade, o óleo refinado por via alcalina foi utilizado como um padrão para a reação de síntese de biodiesel, em contraste com o outro padrão produzido pela reação com o óleo bruto, com elevada acidez. De tal forma, as duas reações obtidas por óleo refinado em único e duplo estágio de extração líquido-líquido tiveram melhor avaliação para validação deste tipo de refino.

5.5. Caracterização das amostras de biodiesel sintetizadas para validação dos refinados

Amostras do óleo de macaúba (bruto e refinado) foram utilizadas como material de partida na síntese de biodiesel por alcoólise, conforme condições descritas no item 4.3.5.2. Para a comparação do efeito de cada refino, a Tabela 5.10 compila as características de porcentagem de acidez livre e de índice de peróxido das quatro amostras de óleo destinadas

à síntese de biodiesel por catálise química. Tanto o emprego do óleo neutralizado por via alcalina quanto o uso do óleo bruto auxiliou a validação da eficiência do refino da matéria-prima lipídica por ELL, em único e duplo estágio.

Tabela 5.10 – Comparação da porcentagem de ácidos graxos livres e de índice de peróxido das amostras refinadas de óleo para as reações de síntese de biodiesel.

Tratamento da amostra de óleo	% AGL (em ácido oleico)	Índice de peróxido (mEq/kg)
Sem refino	7,96 ± 0,05	3,28 ± 0,67
Refino por ELL (único estágio)	3,20 ± 0,04	3,31 ± 0,30
Refino por ELL (duplo estágio)	1,27 ± 0,01	3,32 ± 0,08
Refino alcalino	0,02 ± 0,01	5,45 ± 0,13

Após as reações de alcoólise, foram efetuadas as etapas de lavagem, purificação e secagem das amostras, seguidas de análises de parâmetros requeridos pela ANP. Os produtos purificados foram quantificados quanto aos valores correspondentes à conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), ao índice de acidez, à densidade, à viscosidade cinemática e ao teor de mono, di e triglicerídeos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A técnica de RMN ¹H possibilitou monitorar variações no sinal dos hidrogênios do glicerol, confirmando a ocorrência da reação de alcoólise do triglicerídeo, levando a sua conversão em ésteres etílicos. Nos espectros das Figuras 5.11 a 5.13, referentes às amostras geradas na síntese de biodiesel a partir do óleo refinado por neutralização alcalina ou ELL (em único ou duplo estágio), verifica-se a ausência dos sinais correspondentes aos átomos de hidrogênio do grupo do CH₂ do glicerol em 4,2 ppm e o aparecimento do sinal de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos da porção alcoólica do éster [CH₃-CH₂-OC(=O)-R].

Aplicando a equação descrita no item 4.4.7, constatou-se elevada conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos (EE%) para todas as amostras de óleos refinados, apresentando uma faixa de variação entre 97,4 a 99,0%. A maior conversão foi obtida para o óleo de macaúba refinado por neutralização alcalina (Figura 5.11). As amostras refinadas por ELL em único (Figura 5.12) e duplo estágio (Figura 5.13) forneceram conversões, respectivamente, da ordem de 97,4% e 97,8%.

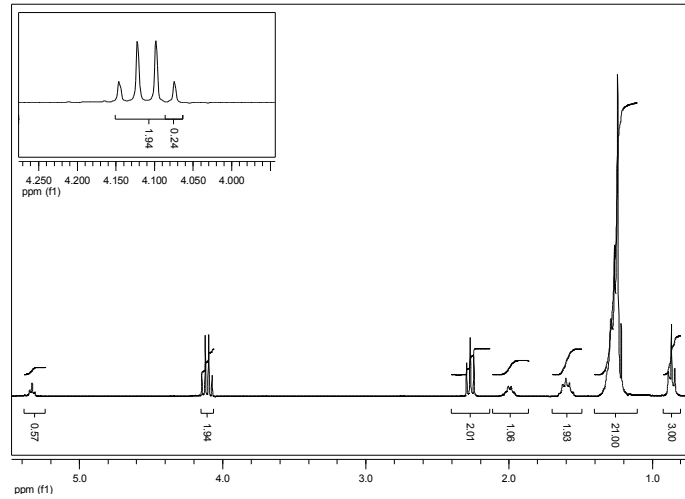


Figura 5.11 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por neutralização alcalina.

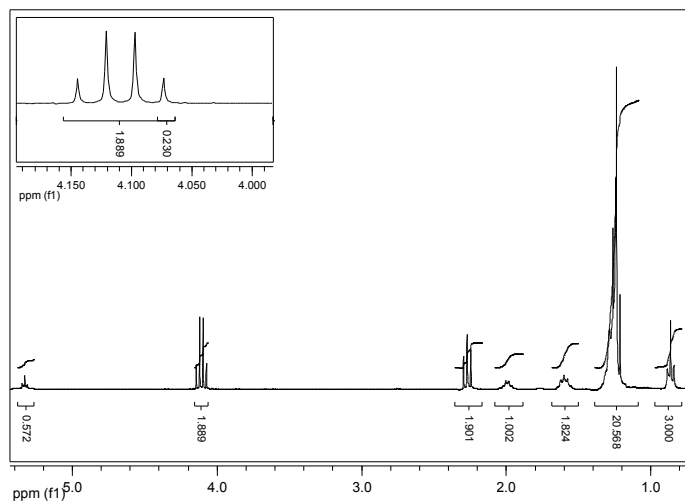


Figura 5.12 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por ELL em único estágio.

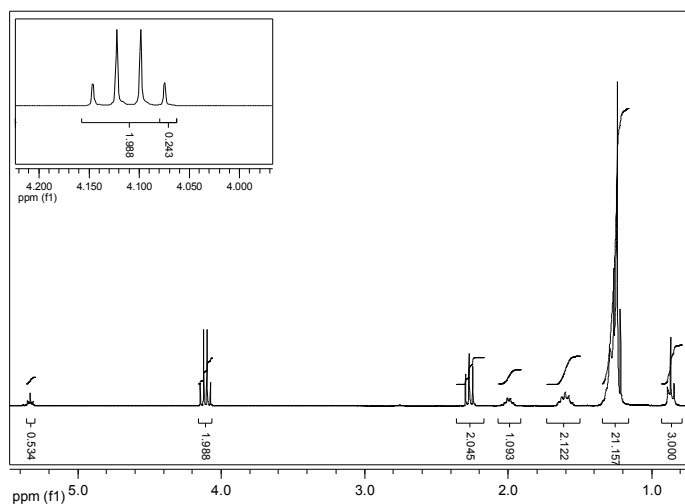


Figura 5.13 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba refinado por ELL em duplo estágio.

O perfil dos espectros descritos no presente trabalho são similares aos obtidos por Rosset et al. (2011), que confirma a região entre 4,0 e 4,4 ppm do espectro de RMN ^1H como a área que demonstra a formação de biodiesel pela exibição de um quarteto representado pelo símbolo a'' . O quarteto provém de sinais gerados por átomos de hidrogênio associados aos grupos metilênicos dos ésteres etílicos, como demonstrado na Figura 5.14, que contém um espectro de biodiesel integrado a um espectro de óleo vegetal cujos triglicerídeos, representados pelos símbolos a' e a , geram um duplo quarteto.

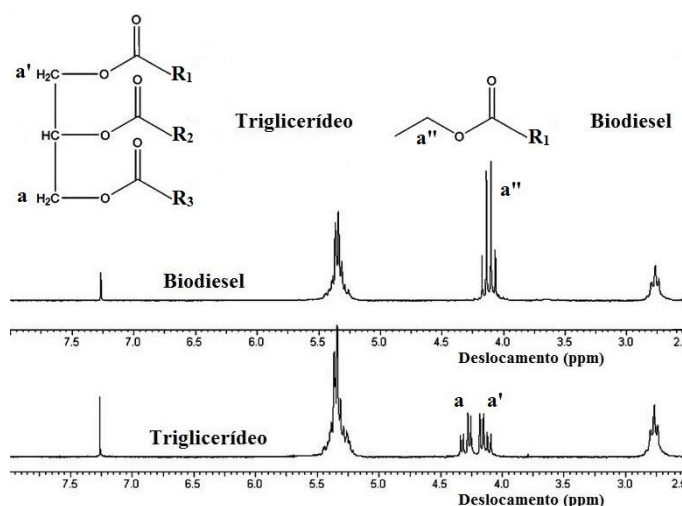


Figura 5.14 – Espectro RMN ^1H integrado de biodiesel e triglicerídeo.

Fonte: Adaptado de Rosset et al. (2011).

Por outro lado, o espectro RMN ^1H da amostra de biodiesel gerado a partir do óleo sem refino (Figura 5.15) não apresentou o aparecimento do sinal de um quarteto entre 4,0 e 4,4 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos da porção alcoólica do éster etílico. O duplo quarteto demonstrado nesta região do espectro indica uma presença expressiva de triglicerídeos na amostra, caracterizando uma baixa produção de biodiesel.

Desta forma, ficou evidente a inibição do catalisador químico pelo alto teor de ácidos graxos livres no óleo. Por não ter apresentado um quarteto em 4,1 ppm no espectro, o produto obtido a partir do óleo sem refino não permitiu quantificação da conversão em ésteres etílicos por RMN ^1H .

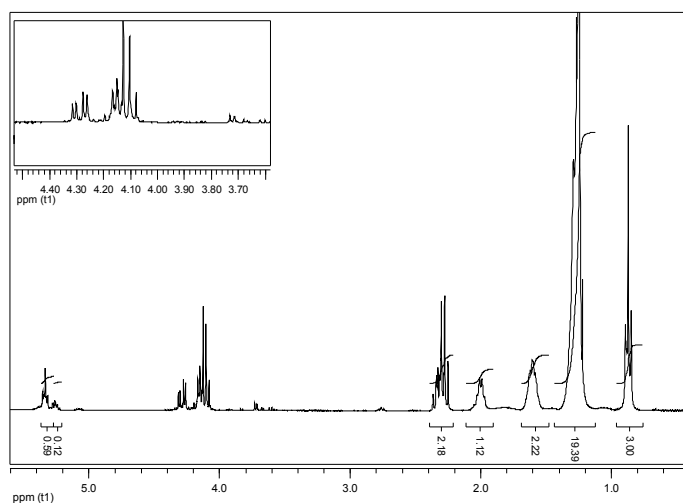


Figura 5.15 – Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba sem refino.

A análise de RMN ^1H efetuada por Rosset et al. (2011) não apenas mostra sinais em 4,0-4,4 ppm, atribuídos por hidrogênios metilênicos de ésteres etílicos e de triglicerídeos (TAG), como também quintetos nas regiões de 3,69-3,86 ppm e de 4,86-5,15 ppm, que se associam aos hidrogênios metilênicos de monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG), conforme ilustrado na Figura 5.16. No espectro do produto de reação com o óleo sem refino (Figura 5.15), há também a geração de sinais nas regiões compreendidas entre 3,69 a 3,86 ppm e 4,86 a 5,15 ppm, representados por pequenos picos, o que confirma a ocorrência de monoglicerídeos e diglicerídeos no produto.

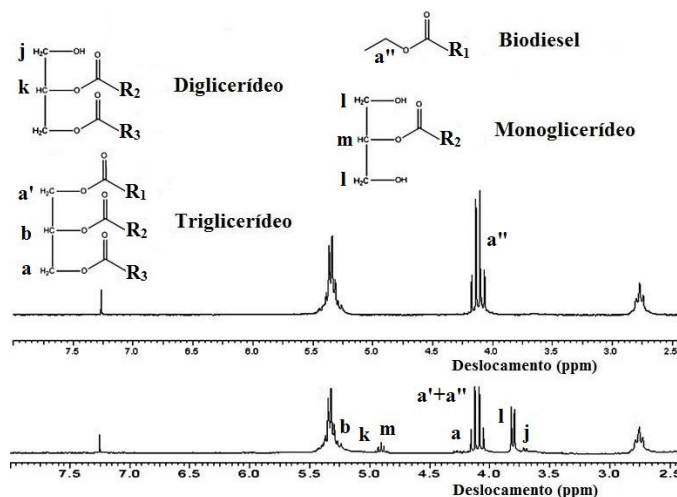


Figura 5.16 – Espectro RMN ¹H integrado de biodiesel (padrão) e das regiões de MAG, DAG, TAG e ésteres etílicos.

Fonte: Adaptado de Rosset et al. (2011).

Nos espectros das demais amostras (Figuras 5.11 a 5.13), dos quais foram calculados os respectivos teores de ésteres etílicos (EE%), não foram notados sinais expressivos de formação de MAG e DAG, observação comprovada por análises posteriores de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Na amostra do produto formado pelo óleo sem refino, os valores médios de densidade ($904,8 \text{ kg/m}^3$) e viscosidade cinemática ($15,31 \text{ mm}^2/\text{s}$) foram superiores aos limites especificados pela legislação da ANP, respectivamente de $850\text{-}900 \text{ kg/m}^3$ e $3,0\text{-}6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$. O índice de acidez médio, de $0,75 \text{ mg KOH/g}$, também foi superior ao limite estipulado pela legislação ($0,50 \text{ mg KOH/g}$). Portanto, o teor de MAG, DAG e TAG por cromatografia líquida de alta eficiência não foi determinado para este produto.

Os produtos formados tanto pelo óleo refinado por via alcalina quanto por ELL (em único ou duplo estágio) tiveram conversões em ésteres etílicos (EE%) variando entre 97,4% e 99,0%. Por consequência, esses valores atenderam ao limite mínimo de teor de ésteres exigido pela ANP, de 96,5%. Os valores médios de índice de acidez oscilaram na faixa de $0,40$ a $0,48 \text{ mg KOH/g}$, enquanto os de viscosidade cinemática e de densidade se alocaram num intervalo de $3,69$ a $4,04 \text{ mm}^2/\text{s}$ e $864,3$ a $866,7 \text{ kg/m}^3$, respectivamente, obedecendo à legislação. A Tabela 5.11 contém as propriedades de cada biodiesel obtido.

Tabela 5.11 – Propriedades das amostras de biodiesel formado a partir do óleo de macaúba tratado por diferentes técnicas de refino.

Propriedade do biodiesel	Tratamento do óleo de macaúba			
	Sem refino	Refino por ELL (único estágio)	Refino por ELL (duplo estágio)	Refino alcalino
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,75 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,40 ± 0,01
Densidade (kg/m ³)	904,8 ± 0,6	864,3 ± 0,3	866,2 ± 0,1	866,7 ± 0,3
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	15,31 ± 0,01	3,69 ± 0,01	3,98 ± 0,01	4,04 ± 0,01
Ésteres etílicos (%)	ND*	97,4	97,8	99,0
MAG (%)	ND*	1,80	0,97	1,01
DAG (%)	ND*	-	0,44	-
TAG (%)	ND*	-	-	-

* Não determinado

Os dados dispostos na Tabela 5.11 indicam que, apesar das elevadas conversões obtidas a partir das amostras de óleo refinadas, os teores de monoglicerídeos e/ou diglicerídeos presentes nas amostras de biodiesel foram superiores em relação à norma estabelecida pela ANP, que exige um limite de porcentagem em massa de 0,80% para MAG e 0,20% para DAG. Porém, em nenhum produto se detectou a presença de triglicerídeos, o que atende ao limite estipulado de 0,20% em massa do biodiesel e demonstra tanto a eficiência dos refinamentos quanto a do catalisador químico.

Os valores de viscosidade cinemática encontrados para as amostras de biodiesel sintetizadas com os óleos refinados atenderam também à norma americana ASTM D6751, que exige valores entre 1,9-6,0 mm²/s (HOEKMAN et al., 2012). Porém, a minimização do conteúdo de glicerídeos no biodiesel é um fator necessário à otimização desta propriedade, aumentando a qualidade do biocombustível. Portanto, estudos adicionais são ainda necessários visando reduzir o teor destes compostos no produto.

As conversões encontradas nas amostras de biodiesel purificadas indicam melhor desempenho se comparadas com aquelas relatadas na desacidificação de óleo de polpa de macaúba, realizada por Rezende-Ribeiro (2009), cujo óleo bruto continha 1,64% de acidez livre, um valor aproximadamente cinco vezes menor do que o óleo empregado neste trabalho. No estudo, uma reação catalisada por hidróxido de potássio com óleo sem refino e metanol gerou uma conversão em ésteres de 84,15%.

Verifica-se que, na Tabela 5.10, a porcentagem média de AGL após o refino por ELL em único estágio (3,20%), aproximadamente o dobro da acidez do óleo bruto utilizado naquele estudo, não desfavoreceu a posterior conversão em biodiesel de 97,4% a partir da respectiva amostra de óleo, como se encontra na Tabela 5.11. Também em relação ao estudo, menores conversões foram notadas após a reação do óleo de polpa de macaúba refinado por ELL (96,08%), com a acidez da matéria-prima lipídica reduzida a 0,23%. Na aplicação do refino alcalino, mesmo a porcentagem de AGL tendo decaído para 0,04%, o teor de ésteres metílicos no produto foi de 94,34%.

Desta forma, os resultados apresentados pelas sínteses de biodiesel validaram o potencial do refino por extração líquido-líquido (em único e duplo estágio) na purificação do óleo de macaúba para a produção de biodiesel. O óleo tratado por refino alcalino proporcionou qualidades semelhantes na formação de ésteres etílicos, enquanto o óleo sem refino não gerou um produto adequado para aplicação como biocombustível.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como enfoque selecionar rotas de purificação de óleos vegetais de baixo impacto na cadeia alimentícia (andiroba e macaúba), verificando o comportamento dos processos de adsorção e extração líquido-líquido e visando propor um método alternativo ao refino alcalino. O desempenho do método foi baseado na redução de acidez do óleo tratado, da recuperação de óleo refinado e da qualidade do biodiesel formado.

Os resultados obtidos foram altamente satisfatórios e, com base nos dados relatados neste trabalho, concluiu-se que:

- ✓ Entre os métodos alternativos de refino testados, a extração líquido-líquido por etanol hidratado forneceu os valores mais elevados de recuperação mássica ($>75,98\%$) e de redução de ácidos graxos livres ($>48,75\%$). A desacidificação por adsorção, empregando diferentes adsorventes, foi excluída com base nos baixos valores de desacidificação ($<34,05\%$) e de recuperação em massa de óleo (22,20-43,10%). A acidez elevada do óleo de andiroba se mostrou como um fator limitante adicional, portanto, o uso deste óleo foi eliminado para as etapas posteriores de triagem;
- ✓ O estabelecimento das condições adequadas de refino do óleo de macaúba por extração líquido-líquido foi determinada por meio de uma matriz de planejamento fatorial composto de face centrada 2^2 , avaliando simultaneamente a influência dos fatores (variáveis independentes) percentagem mássica de água no solvente alcoólico e razão mássica solvente/óleo nas variáveis respostas consideradas (percentagem de remoção de ácidos graxos livres e percentagem de recuperação mássica de óleo refinado);
- ✓ A extração líquido-líquido foi fortemente influenciada pelas variáveis independentes. Com o auxílio do recurso de sobreposição dos gráficos de curvas de nível das variáveis resposta, a análise estatística permitiu prever as condições ótimas para a redução de acidez do óleo de macaúba sem elevadas perdas de óleo após o refino: teor de água no solvente de 5,3% e razão mássica solvente/óleo de 1,79:1. A remoção de ácidos graxos livres nestas condições foi de 64,36%, enquanto a recuperação mássica de óleo foi de 93,90%;

- ✓ O teor de ácidos graxos livres, em relação ao óleo bruto (7,96%) foi reduzido expressivamente na aplicação do refino por extração líquido-líquido (2,88%, após o refino em único estágio e 1,03%, após o refino em duplo estágio), com a vantagem de não haver oxidação do material lipídico, fato confirmado pela constância dos valores de índice de peróxido. Porém, o segundo estágio de extração líquido-líquido favoreceu uma menor recuperação mássica de óleo refinado em relação à massa inicial de óleo bruto (78,54%);

- ✓ O refino por extração líquido-líquido demonstrou potencial para aplicação e desenvolvimento como uma técnica alternativa de purificação de óleos vegetais com acidez elevada. Os dados gerados pelas reações de alcoólise do óleo de macaúba refinado em único e duplo estágio mostraram que os produtos atenderam aos padrões exigidos pela ANP em relação à conversão em ésteres etílicos, densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez, de modo semelhante ao biodiesel formado a partir do óleo refinado por via alcalina.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de complementar e dar continuidade aos estudos de purificação de óleos com acidez elevada para a formação de biodiesel, as seguintes etapas são sugeridas:

- Estudar o comportamento de solventes de origem não alcoólica para a extração líquido-líquido de ácidos graxos livres, incluindo a verificação da necessidade de hidratação para a partição de fases e a otimização dos fatores redução de acidez e recuperação mássica de óleo refinado.
- Investigar o valor máximo do teor de ácidos graxos livres na matéria-prima lipídica para que não haja inibição do catalisador químico heterogêneo Nb/Na durante a reação de produção de biodiesel.
- Verificar a influência de um incremento no tempo de reação na redução do teor de mono, di e triglicerídeos no produto final, favorecendo uma pureza maior do biodiesel pelo aumento da conversão em monoésteres de alquila.

REFERÊNCIAS

- AB-RAHMAN, N. N.; AL-RAWI, S. S.; IBRAHIM, A. H.; BEN-NAMA, M. M.; AB-KADIR, M. O. Supercritical carbon dioxide extraction of the residual oil from palm kernel cake. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 1, p. 166-170, 2012.
- ABD-EL-SALAM A. S. M.; DOHEIM M. A.; SITOHY M. Z.; RAMADAN M. F. Deacidification of high-acid olive oil. **Journal of Food Processing and Technology**, v. 2011, 7 p., 2011. doi:10.4172/2157-7110.S5-001. Disponível em: <http://www.omicsonline.org/2157-7110/2157-7110-S5-001.php?aid=2661>. Acesso em: 08 jul. 2013.
- AHMAD, A. L.; YASIN, N. H. M.; DEREK, C. J. C.; LIM, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 584-593, 2011.
- AMALIA-KARTIKA, I.; PONTALIER, P. Y.; RIGAL, L. Oil extraction of oleic sunflower seeds by twin screw extruder: influence of screw configuration and operating conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 22, n. 3, p. 207-222, 2005.
- AMALIA-KARTIKA, I.; PONTALIER, P. Y.; RIGAL, L. Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 297-304, 2010.
- ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. D. A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1411-1415, 1998.
- ANDRADE, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R.; CORAZZA, M. L. (Liquid + liquid) equilibrium for the system ethyl stearate (1) + ethanol (2) + glycerol (3). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 213-218, 2012.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=60983#Se__o_4. Acesso em: 08 jul. 2013a.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acesso em: 08 jul. 2013b.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em: 08 de jul. 2013.
- AOCS. **American Oil Chemists' Society Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 5th Ed. Champaign: AOCS Press, 2004. 1200p.

ASTM - American Society for Testing and Materials **D3838-80**: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999. Disponível em: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D3838-80R99.htm>. Acesso em: 08 jul. 2013.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL-AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3275-3285, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.

AZEVEDO, E. G. D.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**. Lisboa: IST Press, 2009. 878p.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360-1364, 1999.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils – a review. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 481-494, 2005.

BLACKADDER, D. A; NEDDERMAN, R. M. **Manual de operações unitárias**. São Paulo: Editora Hemus, 2004. 276p.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4763-4784, 2012.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: oxidation stability study. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2234-2239, 2009.

BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. **Supercritical fluid science and technology, volume 3: phase equilibrium engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2013. 331p.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283-301, 2012.

CABRAL, E. C.; CRUZ, G. F. D.; SIMAS, R. C.; SANVIDO, G. B.; GONÇALVES, L. D. V.; LEAL, R. V. P.; SILVA, R. C. F. D.; SILVA, J. C. T. D.; BARATA, L. E. S.; CUNHA, V. S. D.; FRANÇA, L. F. D.; DARODA, R. J.; SÁ, G. F. D.; EBERLIN, M. N. Typification and quality control of the Andiroba (*Carapa guianensis*) oil via mass spectrometry fingerprinting. **Analytical Methods**, v. 5, n. 6, p. 1385-1391, 2013.

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos**. 102p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena: Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 3, p. 261-271, 2006.

CERUTTI, M. L. M. N.; SOUZA, A. A. U. D.; SOUZA, S. M. D. A. G. U. D. Solvent extraction of vegetable oils: numerical and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 199-204, 2012.

CHAUHAN, B. S.; KUMAR, N.; JUN, Y. D.; LEE, K. B. Performance and emission study of preheated Jatropha oil on medium capacity diesel engine. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2484-2492, 2010.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 1, p. 141-147, 2010.

CICONINI, G.; FAVARO, S. P.; ROSCOE, R.; MIRANDA, C. H. B.; TAPETI, C. F.; MIYAHIRA, M. A. M.; BEARARI, L.; GALVANI, F.; BORSATO, A. V.; COLNAGO, L. A.; NAKA, M. H. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 208-214, 2013.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the Pulp and Kernel Oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana* and *Acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 8, p. 1156-1161, 2011.

CORONADO, C. R.; CARVALHO-JÚNIOR, J. A. D.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 204-211, 2009.

COSTA-NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. Purificação de óleo de fritura. **Boletim Ceppa**, v. 14, n. 2, p. 163-170, 1996.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 291-297, 2009.

DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DUMONT, M. J.; NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: review on their characterization, extraction and utilization. **Food Research International**, v. 40, n. 8, p. 957-974, 2007.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1258-1265, 2009.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684p.

FERREIRA, E. S. D.; LUCIEN, V. G.; SILVEIRA, C. D. S. Estudo físico-químico do óleo fixo extraído da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BODIESEL II, 2005, Varginha/MG. **Anais...** 2005. p. 558-560.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n.5, p. 405-416, 2001.

GIOIELLI, L. A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, p. 211-232, 1996.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. São Paulo: Edição do Autor, 1988. v. 4, 444p.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1-2, p. 139-150, 2004.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, p. 1646-1653, 2008.

HASLEND, H.; JAMALUDIN, M. Z. Industry to industry by-products exchange network towards zero waste in palm oil refining processes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 7, p. 713-718, 2011.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1618-1623, 2011.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.

ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1786-1789, 2009.

JUSTO, O. R.; PEREZ, V. H.; VIANA, C. O.; ALEGRE, R. M. Efeito da adição de precursores na produção de alcaloide anticancerígeno usando a técnica de planejamento experimental. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1394-1398, 2009.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. *Cerbera odollam* (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1148-1150, 2009.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7201-7210, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 352p.

KOH, M. Y.; MOHD-GHAZI, T. I. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2240-2251, 2011.

LAPUERTA, M.; HERREROS, J. M.; LYONS, L. L.; GARCÍA-CONTRERAS, R.; BRICEÑO, Y. Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions. **Fuel**, v. 87, n. 15-16, p. 3161-3169, 2008.

LAWSON, H. W. **Food oils and fats: technology, utilization and nutrition**. London: Chapman and Hall, 1995. 339p.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LIN, S.; AKOH, C.; REYNOLDS, A. Determination of optimal conditions for selected adsorbent combinations to recover used frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 6, p. 739-744, 1999.

LIN, S.; AKOH, C. C.; REYNOLDS, A. E. Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment. **Food Research International**, v. 34, n. 2-3, p. 159-166, 2001.

MANCINI-FILHO, J.; SMITH, L.; CREVELING, R.; AL-SHAikh, H. Effects of selected chemical treatments on quality of fats used for deep frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 11, p. 1452-1456, 1986.

MARIANO, R. G. B.; SILVA, C. M. D.; COURI, S.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. Partition of free fatty acids in deacidification of macaúba pulp oil by liquid-liquid extraction using ethanol/water as solvent. **Diffusion in Solids and Liquids VI, Pt. 1-2**, v. 312-315, p. 554-559, 2011.

MARTÍNEZ, M. L.; MATTEA, M. A.; MAESTRI, D. M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 399-404, 2008.

MARTINHO, A.; MATOS, H. A.; GANI, R.; SARUP, B.; YOUNGREEN, W. Modelling and simulation of vegetable oil processes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, n. 2, p. 87-95, 2008.

MCNEILL, J.; KAKUDA, Y.; KAMEL, B. Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 12, p. 1564-1567, 1986.

MEHER, L. C.; VIDYA-SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. Extração tradicional do óleo de andiroba no estado do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL II, 2005, Varginha/MG. **Anais...** 2005. p. 418-422.

MIRANDA-JÚNIOR, R. N. C.; DOLABELA, M. F.; SILVA, M. N. D.; PÓVOA, M. M.; MAIA, J. G. S. Antiplasmodial activity of the andiroba (*Carapa guianensis* Aubl., *Meliaceae*) oil and its limonoid-rich fraction. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 142, n. 3, p. 679-683, 2012.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. Florianópolis: Editora UFSC, 1989. 179p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Editora Varela, 1998. 150p.

MOTA, M. M. D. P.; ZUNIGA, A. D. G.; PINEDO, A. A.; CARREIRO, S. C. Desacidificação do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) pelo processo de extração líquido-líquido visando seu uso na produção de biodiesel. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 11, p. 1-13, 2010.

MOURA, E. F.; VENTRELLA, M. C.; MOTOIKE, S. Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (*Arecaceae*). **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 399-407, 2010.

MYERS, R. H; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiment**. New York: Wiley, 1995. 728p.

NAKAGAWA, K.; MUKAI, S. R.; SUZUKI, T.; TAMON, H. Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 823-831, 2003.

NGUETNKAM, J. P.; KAMGA, R.; VILLIÉRAS, F.; EKODECK, G. E.; YVON, J. Alteration of cameroonian clays under acid treatment: comparison with industrial adsorbents. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1-2, p. 122-132, 2011.

NIELSEN, P. M.; BRASK, J.; FJERBAEK, L. Enzymatic biodiesel production: technical and economical considerations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 8, p. 692-700, 2008.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2004. 616p.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006. 612p.

OWOLARAFE, O. K.; OSUNLEKE, A. S.; ODEJOBI, O. A.; AJADI, S. O.; FAVORODE, M. O. Mathematical modeling and simulation of the hydraulic expression of oil from oil palm fruit. **Biosystems Engineering**, v. 101, n. 3, p. 331-340, 2008.

PADULA, A. D.; SANTOS. M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

PAIVA, E. J. M.; DA SILVA, M. L. C. P.; BARBOZA, J. C. S.; OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F.; GIORDANI, D. S. Non-edible babassu oil as a new source for energy production – a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrason Sonochem**, v. 20, n. 3, p. 833-838, 2013.

PIOCH, D.; LARGUÈZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA, H.; ROUVIERE, J. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Industrial Crops and Products**, v. 7, n. 2-3, p. 83-89, 1998.

PIRES, T. P.; SANTOS-SOUZA, E. D.; KUKI, K. N.; MOTOIKE, S. Y. Ecophysiological traits of the macaw palm: a contribution towards the domestication of a novel oil crop. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 200-210, 2013.

PLOWDEN, C. The ecology and harvest of Andiroba seeds for oil production in the Brazilian Amazon. **Conservation and Society**, v. 2, n. 2, p. 251-272, 2004.

POETSCH, J.; LEWANDOWSKI, D. H. I.; OBERLÄNDER, D.; HILGER, T. *Acrocomia aculeate* – a sustainable oil crop. **Rural** 21, v. 46, n. 3, p. 41-44, 2012.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, n. 9, p. 1493-1505, 2002.

RAJKUMAR, K.; MUTHUKUMAR, M.; SIVAKUMAR, R. Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry – an economic perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 10, p. 752-758, 2010.

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

RANALLI, A.; CABRAS, P.; IANNUCCI, E.; CONTENTO, S. Lipochromes, vitamins, aromas and other components of virgin olive oil are affected by processing technology. **Food Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 445-451, 2001.

REZENDE-RIBEIRO, J. **Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido para produção de biodiesel**. 61p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, 2009.

RIBEIRO, L. M.; SOUZA, P. P.; RODRIGUES-JÚNIOR, A. G.; OLIVEIRA, T. G. S.; GARCIA, Q. S. Overcoming dormancy in macaw palm diaspores, a tropical species with potential for use as bio-fuel. **Seed Science and Technology**, v. 39, n. 2, p. 303-317, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 2, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA-FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil+ fatty acids + ethanol+ water + γ -oryzanol + tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, n. 2, p. 271-283, 2004.

ROSSET, I. G.; TAVARES, M. C. H.; ASSAF, E. M.; PORTO, A. L. M. Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and ^1H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 136-142, 2011.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London: Academic Press, 1999. 467p.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of separation technology**. New York: Wiley, 1997. v. 1, 1707p.

SALGIN, U.; DÖKER, O.; ÇALIMLI, A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO_2 : experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 3, p. 326-331, 2006.

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3680-3689, 2012.

SANTORI, G; DI-NICOLA, G.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**, v. 92, p. 109-132, 2012.

SARAF, S.; THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 360-364, 2007.

SAYER, J.; GHAZOUL, J.; NELSON, P.; KLINTUNI-BOEDHIHARTONO, A. Oil palm expansion transforms tropical landscapes and livelihoods. **Global Food Security**, v. 1, n. 2, p. 114-119, 2012.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**, 2nd ed. New York: Wiley, 2006. 791p.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: a technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732-4745, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1646-1651, 2009.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.

SIDIBÉ, S. S.; BLIN, J.; VAITILINGOM, G.; AZOUMAH, Y. Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2748-2759, 2010.

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A. Environmental benefits of the integrated production of ethanol and biodiesel. **Applied Energy**, v. 102, p. 5-12, 2013.

SUN, K.; JIANG, J. C. Preparation and characterization of activated carbon from rubberseed shell by physical activation with steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 539-544, 2010.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

USTA, N.; AYDOĞAN, B.; ÇON, A. H.; UĞUZDOĞAN, E.; ÖZKAL, S. G. Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 5, p. 2031-2039, 2011.

VASQUES, E. D. C. **Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. Dissertação – (Mestrado). 89p. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

WILLEMS, P.; KUIPERS, N. J. M.; DE-HAAN, A. B. Hydraulic pressing of oilseeds: experimental determination and modeling of yield and pressing rates. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 1, p. 8-16, 2008.

YILMAZ E.; BULUT, E. Frying oil refreshing capacity of a new adsorbent mixture. **Academic Food Journal**, v. 10, n. 1, p. 24-29, 2012.

YOON, S. H.; KIM, M.; GIL, B. Deacidification effects of rice hull-based adsorbents as affected by thermal and acid treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 7, p. 1572-1576, 2011.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Composição em ácidos graxos do óleo de andiroba

Ácido graxo	Nomenclatura	(% m/m)
C 12:0	Láurico	0,05
C 14:0	Mirístico	0,06
C 16:0	Palmítico	29,01
C 18:0	Estearico	9,95
C 18:1	Oleico	46,90
C 18:2	Linoleico	10,74
C 18:3	Linolênico	0,25
C 20:0	Araquídico	1,35
C 20:1	Gadoleico	0,10
C 22:0	Behênico	0,31
C 24:0	Lignocérico	0,18
	Saturados	41
	Insaturados	59

Fonte: Carvalho, 2011.

APÊNDICE B – Composição em ácidos graxos do óleo de amêndoa de macaúba

Ácido graxo	Nomenclatura	(% m/m)
C 8:0	Octanóico	5,39
C 10:0	Cáprico	3,96
C 12:0	Láurico	36,09
C 14:0	Mirístico	10,19
C 16:0	Palmítico	8,65
C 18:0	Esteárico	3,58
C 18:1	Oleico	27,70
C 18:2	Linoleico	3,39
C 20:0	Araquídico	0,16
C 20:1	Gadoleico	0,12
C 22:0	Behênico	0,06
C 24:0	Lignocérico	0,06
	Saturados	69
	Insaturados	31

Fonte: Carvalho, 2011.