

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

CELSO TOMAZIN JUNIOR

**Extração de óleo de soja com etanol e
transesterificação etílica na miscela**

Piracicaba
2008

CELSO TOMAZIN JUNIOR

**Extração de óleo de soja com etanol e
transesterificação etílica na miscela**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Marisa A. Bismara
Regitano d'Arce

Piracicaba
2008

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Tomazin Junior, Celso

Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela / Celso Tomazin Junior; orientadora Marisa A. Bismara Regitano d'Arce. - - Piracicaba, 2008.

64 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Biodiesel 2. Óleos vegetais como combustíveis 3. Processos de separação I. Título

CDU 66.061.35:66.094.942

Dedico este trabalho à Juliana e Ana Julia, por estarem na minha vida, e fazerem dela uma simples felicidade. Dedico aos meus pais, meu irmão e irmã. Obrigado por tudo.

Agradecimentos

A professora Marisa, pela oportunidade e compreensão, para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigado por sua amizade e orientação.

A professora Thaís, por sua amizade e colaboração no projeto.

A Fernanda e pessoal do laboratório, pela amizade e ajuda.

Ao Jeferson e ao Gil, pela amizade e colaboração na montagem do equipamento, com o suporte técnico.

Ao apoio dos amigos, Foguete, Cíniro, e outros.

A Deus e Nossa Senhora, que estiveram sempre presentes durante o decorrer deste trabalho, Obrigado.

A Fé e a Alegria são os combustíveis que possuem a energia capaz de transformar uma visão do conhecimento em realidade.

Celso Tomazin Jr

RESUMO

Os modelos atuais de produção de biodiesel contam com a fábrica de biodiesel independente da fábrica de extração de óleo, causando desgaste logístico e falhas no sistema que, para não sucumbir, atrela matérias-primas desfavoráveis à produção, encarecendo o produto final, e perdendo competitividade no mercado com o combustível diesel. Para o trabalho foi montado um equipamento de extração que funcionou também na produção do biodiesel. Com a extração do óleo com etanol é possível conseguir uma miscela, que resfriada à temperatura ambiente, produz uma fase oleosa, capaz de gerar ésteres etílicos com rendimento bastante favorável. Para a produção do biodiesel o álcool utilizado foi o etanol, que por apresentar certa miscibilidade com o óleo, favorece a reação à temperatura ambiente. Ao final, foi utilizada a glicerina na fase de separação dos ésteres em lugar da destilação a vácuo, atingindo 92% de rendimento em massa, e um biodiesel de qualidade. Esse trabalho demonstrou a viabilidade técnica e produtiva de sistemas de extração e biodiesel conjugados, com menor demanda de energia, e a perspectiva de aproximar também a destilaria de etanol formando um complexo mais estabilizado e econômico.

Palavras-chave: Extração de óleo; Etanol; Biodiesel.

ABSTRACT

The present models of biodiesel production is based on biodiesel plants regardless of the oil extraction industry location, causing many logistic problems and fails on the system, which in order not to go unactive, adopts unusual fat sources, raising the costs of the final product, and losing market competitiveness to diesel fuel. In this paper, we developed an extraction equipment that can be also used for the production of the biodiesel. Resulting from the oil extraction with ethanol it is possible produce a miscelle that cooled to ambient temperatures generate an oily phase, able to yield ethyl esters efficiently. In order to produce biodiesel ethanol was the alcohol used, that due to a certain miscibility with the oil, favored the reaction at ambient temperature. At the end, the glycerin was used, instead of vacuum distillation, in the esters separation, with a 92% of mass efficiency, and a quality biodiesel. This work demonstrated the technical and product viability of conjugated extraction and esterification systems with lower energy requirement, and the perspective to be close to the ethanol distillery becoming a more stable and economical complex.

Key word: Oil extraction; Ethanol; Biodiesel.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	3
1.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	4
1.1.1 Exploração Extrativista	6
1.1.2 Culturas Oleaginosas Sazonais	7
1.1.3 Outras Matérias Graxas	8
1.2 ÓLEOS E GORDURAS	9
1.2.1 Ácidos Graxos	11
1.3 SOJA	12
1.4 ETANOL	13
1.5 CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	14
1.6 PRODUÇÃO AGRÍCOLA	14
1.7 EXTRAÇÃO E REFINO DE ÓLEO	15
1.7.1 Extração por Prensagem.....	15
1.7.2 Extração com Solvente.....	16
1.7.3 Solventes de Extração.....	16
1.7.4 Extração de Óleo com Etanol.....	18
1.7.5 Processo de Extração de Óleo	19
1.7.6 Refino de Óleo	20
1.8 PRODUÇÃO DE TORTAS E FARELO.....	21
1.9 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	22
1.9.1 Tecnologias de Modificação do Óleo.....	22
1.9.2 Transesterificação	22
1.9.3 Biodiesel.....	23
1.9.4 Biodiesel de Etanol.....	24
1.9.5 O Processo de Produção	25
1.9.6 Catalisadores	29
1.9.7 Tecnologias de Produção.....	30
1.9.8 Custos de Matéria-Prima.....	31
1.10 PRODUÇÃO DE GLICERINA	31
1.11 QUALIDADE DO BIODIESEL	32

2 OBJETIVO DO TRABALHO	35
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 MATERIAL	35
3.2 MÉTODOS	35
3.2.1 Umidade e voláteis	35
3.2.2 Grau alcoólico	36
3.2.3 Acidez.....	36
3.2.4 Fósforo	36
3.2.5 Teor de óleo	36
3.2.6 Glicerina total	36
3.2.7 Caracterização do biodiesel	37
3.2.8 Extração de óleo com etanol	37
3.2.9 Equipamento para extração do óleo.....	37
3.2.10 Estequiometria da reação de transesterificação com etanol	40
3.2.11 Transesterificação etílica.....	40
3.2.12 Produção do biodiesel etílico a partir da miscela oleosa	41
3.2.13 Purificação do biodiesel.....	42
3.2.14 Análise estatística.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEO.....	44
4.2 MISCELA OLEOSA	45
4.3 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO	47
4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA	48
4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA COM A MISCELA OLEOSA	49
4.6 BODIESEL PRODUZIDO NO EQUIPAMENTO	51
4.7 PARÂMETROS DA ANP	52
5 CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Esta pesquisa teve como objetivo principal introduzir uma nova tecnologia industrial de transformação de um produto agrícola em bioenergia, no caso, o biodiesel. No Brasil, o principal objetivo da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira tem sido a promoção de um desenvolvimento sustentável no interior do Brasil, um movimento social com responsabilidade ambiental (BRASIL, 2005).

Na Europa, o objetivo principal tem sido atender as metas do protocolo de Quioto. A política agrícola europeia (Energy Plant Premium), que garante 45 euros por hectare para quem planta culturas destinadas à produção de energia, permitiu à Alemanha chegar a 112.326 hectares em 2004 (LIMA, 2006).

De acordo com a meta brasileira de consumo de biodiesel para 2008, para ser misturado ao diesel, B2, serão necessários 800.000 m³ de biodiesel. Atualmente, segundo dados da ANP (2008a), o Brasil produziu até janeiro de 2008 um volume de 524.248 m³ desde 2005. A projeção da demanda de biodiesel para 2013 deve atingir mais de 2.000.000 m³ de biodiesel, visto que será uma mistura de 5% de biodiesel ao diesel.

Mas o grande gargalo dessa produção é a falta de planejamento ou de uma política agrícola que garanta o suprimento da matéria-prima do campo para a produção. Na safra de 2006/07, segundo a CONAB (2008a) o Brasil produziu 58.376 mil toneladas de grãos de soja e 93 mil toneladas de mamona, a maior parte dela comprometida com o processamento de óleos vegetais comestíveis ou a oleoquímica. O custo da matéria-prima oleaginosa corresponde a 70% do custo de produção do biodiesel e apesar da isenção dos tributos para as lavouras de dendê e mamona, suas produções são muito pequenas para a demanda.

Uma forma alternativa de minimizar os custos de produção do biodiesel é utilizar uma mistura de óleos e gorduras, como matéria-prima, e diminuir as distâncias entre os pilares da cadeia de produção de biodiesel. Esses óleos e gorduras podem ser obtidos por prensagem, extração com solvente ou do abate de animais.

O maior volume de óleos destinado à produção de biodiesel provém da extração comercial com hexano e é a soja, nossa oleaginosa mais importante.

Há 25 anos o Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição tem trabalhado com o emprego de solvente alternativo para a extração de óleo de grãos oleaginosos. Dada a localização da ESALQ em região sucroalcooleira, o etanol foi o solvente alternativo testado.

A extração com o uso de etanol como solvente de extração sempre se mostrou uma alternativa com importância ambiental, porém de custo elevado, dada a necessidade de evaporação do solvente, seguida de desidratação do etanol para retorno ao processo. Atualmente esta possibilidade volta a ganhar interesse, visto se trabalhar com o produto final, a miscela oleosa, que pode dispensar a etapa de evaporação, e se tornar o meio ideal para a reação de transesterificação e produção de ésteres etílicos. Além disso, durante a pesquisa, se constatou que essa extração promove um pré-refino no óleo extraído, com a vantagem de obter um farelo com teor de óleo residual baixo, diferente da torta obtida com a prensagem.

Embora não exista um incentivo por parte do governo para a produção de biodiesel etílico, este é com certeza a base para a produção de bioenergia, dentro de uma ótica da auto-suficiência do petróleo, e com vantagens para o balanço de carbono.

1.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na natureza existe uma enorme gama de grãos e frutos que tem como principal destino a alimentação. Com a produção do biodiesel, surgiu uma nova demanda, ou melhor, motivação, para o cultivo de outras culturas, inclusive as não alimentícias, que poderiam garantir o fornecimento, e a não interrupção do fornecimento da matéria-prima para ambos os setores. Na Europa, a oleaginosa escolhida para o fornecimento do óleo para a produção do biodiesel foi a colza, de desenvolvimento bastante favorecido pelas condições de clima. Já no Brasil, existe por lei um incentivo fiscal para a produção de mamona e dendê destinados à produção do biodiesel, culturas essas, que possuem uma pequena participação na produção brasileira de grãos e frutos,

quando comparado à produção da cultura de soja (tabela 1). Outra matéria-prima bastante interessante dado o grande mercado de carnes no Brasil, e no exterior, é o sebo.

Tabela 1 – Produção de grãos e área plantada para as principais matérias-primas produzidas no Brasil na safra 06/07.

Matéria-prima	Área plantada (1000 ha)	Produção de grãos (1000 t)
Algodão	1.096,8	2.383,6
Girassol	75,4	106,1
Mamona	155,6	93,7
Soja	20.686,8	58.376,4
Amendoim	102,6	225,7

Fonte: CONAB (2008a).

A figura 1 mostra o mapa de distribuição e produtividade da mamona em kg/ha em 2005 no nordeste brasileiro (INPE, 2008).

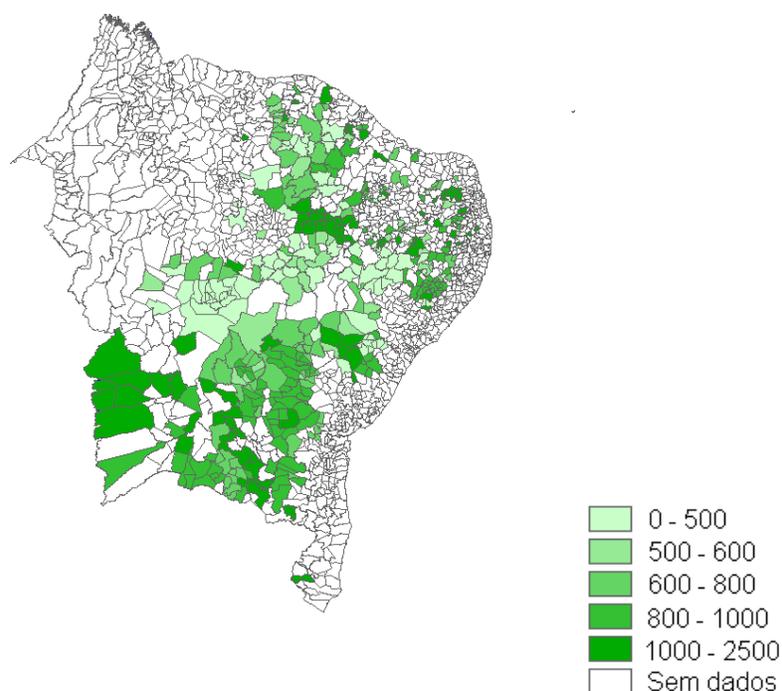


Figura 1 – Distribuição e produtividade da mamona em kg/ha em 2005.
Fonte: INPE (2008).

1.1.1 Exploração Extrativista

Das fontes de óleo de palmáceas de grande e médio porte tem-se espalhada por todo o Brasil uma enorme quantidade de espécies (LORENZI, 2004). Porém, nem todos os frutos das palmeiras possuem uma grande quantidade de óleo, e, mesmo assim, as oleíferas em potencial demandam um longo período até que se produza o fruto em escala comercial. Dentre essas possíveis fontes, tem-se o babaçu, buriti, macaúba, pinhão manso, oiticica, dendê, coco, que se mostram interessantes por seus destaques regionais.

O babaçu é uma dessas palmeiras que se tem estudado, com uma distribuição que se estende pelos estados do Maranhão, Piauí, Ceará, Bahia, Pará e Minas Gerais, em cerca de 17.000 hectares de floresta nativa. Seu teor de óleo na amêndoa é de 66,2%. O buriti possui uma floresta nativa de 2.000 mil hectares, e seu teor de óleo é de aproximadamente 8%. Outras espécies, como a macaúba, podem atingir um teor de óleo de 20%, enquanto a amêndoa da oiticica, 47% (PERES, 2006).

O dendê é a melhor representante da classe das palmeiras para a produção do óleo. Em 1998, o Brasil possuía uma área plantada de 50.000 hectares, que produzia aproximadamente 70.000 toneladas de óleo. Essas áreas se estendiam pelo Amazonas, Amapá, Bahia e o Pará, que se tornou o estado maior produtor, concentrando mais de 80% da área plantada. A produtividade desta cultura é de 20.000 – 30.000 kg/ha. Estima-se que a produção de óleo atinja 4.000 a 6.000 kg/ha, em condições ecológicas favoráveis. Não se pode deixar de mencionar que além do óleo da polpa do fruto, o dendê ainda conta com o óleo de palmiste, extraído da amêndoa do coquinho.

Sua produção inicia após 3 anos do plantio, e em média, 10 hectares de dendezal permitem um trabalho rentável para uma família por 25 anos. O principal produtor de óleo de dendê é a Malásia, com uma área cultivada de 2,5 milhões de hectares, que geram mais de 250.000 empregos diretos só na zona rural (BARCELO, 2008).

O melhor representante da família das Euforbiáceas para a produção do biodiesel é a mamona, que apresenta 47% de teor de óleo, que em condições de sequeiro

produz 1.200 kg/ha de baga. Sua produção de óleo atinge 564 kg/ha ao ano. Seu óleo possui a propriedade de resistir a uma grande faixa de temperatura sem alterar a viscosidade, com aplicações em motores de avião. Isso se deve à presença do ácido ricinoléico em sua composição, um ácido graxo hidroxilado. O pinhão-mansão, outra alternativa oleaginosa pertencente à família das Euforbiáceas, não alimentícia, também possui grande potencial para o biodiesel. Embora o Brasil desconheça as condições de cultivo, pois os espécimes que foram encontrados são de crescimento espontâneo e nativos de certas áreas do cerrado, tanto a EMBRAPA como os Institutos de Pesquisa Agrônômica tem se interessado pelo seu cultivo, principalmente porque se estima um teor de óleo de 33% na semente, com uma produtividade agrícola de 4.000 kg/ha e produção de óleo de 1.320 kg/ha (PERES; BELTRÃO, 2006; KHALIL, 2006).

1.1.2 Culturas Oleaginosas Sazonais

Como principal cultura sazonal, e como será visto posteriormente, existem enormes motivos para entender por que o óleo de soja é a matéria-prima mais aplicada à produção do biodiesel no Brasil. Porém, ela é uma “commodity”, um produto internacional, cujo comércio é regulamentado por normas e qualidade internacional, com preço variável conforme os estoques mundiais, que irão afetar a competitividade do preço do biodiesel.

A soja possui um teor de óleo de 18-25% no grão e uma produtividade agrícola de 2.600 kg/ha. A produção de óleo pode variar de 468 - 650 kg/ha ao ano. A soja possui de 6 a 8% de casca, contendo 0,6% de óleo. O algodão possui um teor de óleo de 13 - 32%, e produtividade agrícola de 1.800 kg/ha. A produção de óleo pode variar de 234 - 576 kg/ha ao ano. O óleo de algodão é obtido do caroço, e em sua composição, há um pigmento terpenóide (gossipol), com atividade antioxidante. A fibra do algodão produzida é destinada à indústria têxtil. O amendoim, com um teor de óleo de 50%, apresenta um rendimento de 2.000 kg/ha, atingindo uma produção de óleo de 1.000 kg/ha ao ano. O óleo de amendoim está presente nas amêndoas do grão, e possui excelente estabilidade oxidativa. O girassol possui um teor de óleo de 42%, e uma

produtividade de 1.600 kg/ha, com uma produção de óleo de 672 kg/ha ao ano. A canola possui um teor de óleo de 38% e produtividade de 1.800 kg/ha. A produção de óleo chega a 684 kg/ha ao ano. Seu óleo não é comestível por apresentar 20-40% de ácido erúxico na sua composição, um ácido graxo tóxico. A canola é uma espécie produzida por melhoramento genético da colza, isenta de ácido erúxico, e com alta concentração de ácido oléico. A tabela 2 apresenta algumas características de produção agrícola dessas oleaginosas. (REGITANO-D`ARCE, 2006a; PERES; BELTRÃO, 2006; KHALIL, 2006).

Tabela 2 – Características de produção agrícola das matérias-primas oleaginosas.

Matéria-prima	Teor de óleo (%)	Produtividade (kg/ha.ano)	Produção de óleo (kg/ha.ano)
Mamona	47	1.200	564
Dendê	20	20.000 – 30.000	4.000 – 6.000
Girassol	42	1.600	672
Algodão	13 - 32	1.800	234 - 576
Amendoim	50	2.000	1.000
Canola	38	1.800	684
Pinhão-mansão	33	4.000	1.320
Soja	18 – 25	2.600	468 – 650

Fonte: Peres e Beltrão (2006) e Khalil (2006).

1.1.3 Outras Matérias Graxas

A gordura animal e o óleo residual são outra classe de possíveis fontes de triglicerídeos em potencial para a produção do biodiesel. A banha de porco e o sebo bovino possuem em sua composição baixo conteúdo de ácidos graxos insaturados, e por isso a gordura possui um ponto de fusão mais alto, se encontrando sólida à temperatura ambiente. O tecido adiposo do animal possui 5-15% de água, podendo logo após o abate permitir a proliferação de bactérias e a atividade enzimática da lipase, sendo necessário logo seu processamento, ou congelamento, para evitar possíveis ganhos de acidez, pela hidrólise.

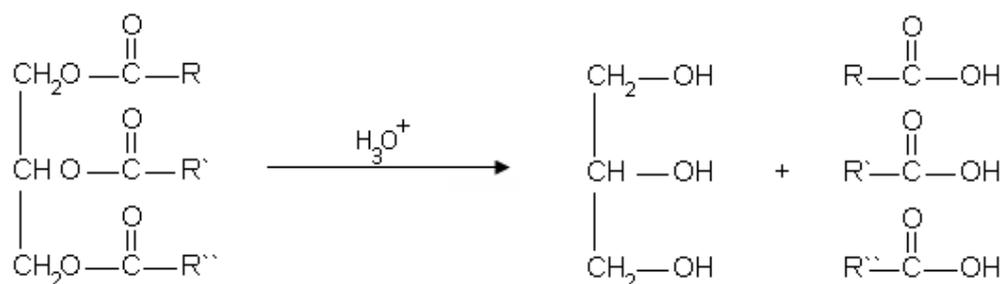
O Brasil possui uma área de aproximadamente 200 milhões de hectares de pastagem, com um rebanho bovino de quase 207 milhões de cabeças, conferindo uma média de 1 cabeça por hectare. Um boi fornece cerca de 9 kg de sebo, e precisa de 3 anos para chegar ao ponto de abate. No estado de São Paulo há uma área de 10 milhões de hectares com um rebanho de 14 milhões de cabeças, com uma média de 1,4 cabeças por hectare. Se essa fosse a média nacional, 50-70 milhões de hectares de pastagem poderiam ser disponibilizados para a agricultura, cuja área, em 2006, se estendia por 76.697 mil hectares (JANK, 2007; IBGE, 2008a).

A grande vantagem em se trabalhar com o sebo é que este é um subproduto do processamento do boi, com um valor de mercado baixo, e com grande demanda. Em termos ambientais, a atividade bovina é uma das principais responsáveis pelas emissões de gás metano, através de seus dejetos, contribuindo com o efeito estufa (BRASIL, 2004).

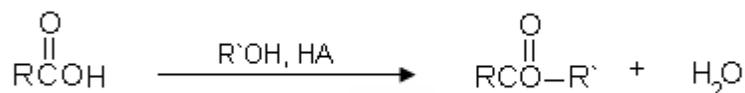
Ao se adotar matérias graxas animais, do abate ou óleos residuais, deve-se contar com um grande estudo logístico em termos operacionais ou de demanda, além do apoio governamental através de políticas públicas e privadas, para que se possa garantir a produção contínua, sem interrupções. As principais fontes de óleos e gorduras residuais são as borras de refino, matérias graxas de esgotos, redes de restaurantes e condomínios, gorduras residuais domésticas, e industriais.

1.2 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e as gorduras são lipídeos em que predominam os glicerídeos, em sua composição. Estes são constituídos pelos triglicerídeos, fosfolipídios, ceras e álcoois graxos, compostos saponificáveis, bem como pelos compostos não saponificáveis, esteróis, tocoferóis e carotenóides. Os triglicerídeos representam cerca de 95% dos lipídeos encontrados nos óleo e gorduras, são ésteres de glicerol e são produzidos pela reação de esterificação. A reação reversa é a hidrólise, que produz o glicerol e os ácidos graxos (REGITANO-D`ARCE, 2006a).



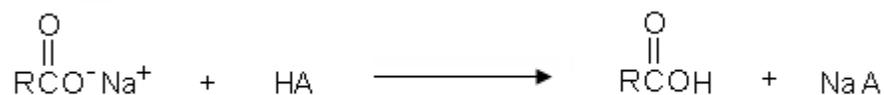
Os ácidos graxos, como os triglicerídeos, podem sofrer reações típicas dos ácidos carboxílicos, podendo reagir com álcoois e ácido para formar ésteres e água.



Os ácidos graxos livres podem reagir com uma base como o hidróxido de sódio, NaOH, e formar sabão e água (saponificação) (SOLOMONS; FRYHLE, 2000).



Esse sabão pode voltar a ser ácido graxo livre quando reage com um ácido forte, como HCl, H₂SO₄, H₂PO₄, obtendo-se também um sal.



1.2.1 Ácidos Graxos

Para a produção do biodiesel, são os ácidos graxos que determinam as propriedades finais do biodiesel. Os ácidos graxos diferem quanto ao tamanho da cadeia hidrocarbônica, o número e posição das duplas ligações (insaturação), e a presença de outras funções químicas, como é o caso do ácido ricinoléico do óleo de mamona. O ponto de fusão do óleo ou da gordura está relacionado com a proporção de ácidos graxos saturados e insaturados, e o comprimento da cadeia dos ácidos graxos saturados presentes no mesmo. O biodiesel de ácidos graxos saturados apresenta maior número de cetano, maior lubricidade e são mais estáveis quimicamente. A tabela 3 apresenta a porcentagem de ácidos graxos presentes em alguns óleos e gorduras de interesse (PINTO et al., 2005; AKOH et al., 2007).

Tabela 3 – Composição em ácidos graxos (%) das matérias-primas graxas potenciais para a produção de biodiesel.

Matéria-prima	Palmítico C16:0	Palmitoléico C16:1	Estearíco C18:0	Oléico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3	Ricinoléico 12-OH- oléico
Mamona		3,0	3,0	3,0	1,2		89,5
Palma/ Dendê	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	
Girassol	7,1		4,7	25,5	62,4		
Algodão	28,3		0,9	13,3	57,5		
Amendoim	11,4		2,4	48,3	32,0	0,9	
Canola	3,5		0,9	64,4	22,3	8,2	
Pinhão- manso	16,4	1,0	6,2	37,0	39,2		
Soja	11,4		4,4	20,8	53,8	9,3	
Sebo	29,0		24,5	44,5			

Fonte: Akoh et al. (2007) e Pinto et al. (2005).

1.3 SOJA

A soja é a principal cultura agrícola no Brasil, representando 45% da produção em grãos e 90% da produção de óleo vegetal. Foi introduzida na agricultura nacional no início do século XX, no Rio Grande do Sul, porém sua expansão só aconteceu nos anos 70 com o interesse crescente de óleos e a demanda do mercado internacional (ABOISSA, 2008).

O Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja, atingindo uma produção na safra 06/07 de 58 milhões de toneladas em grãos, ficando apenas atrás dos Estados Unidos. A tabela 4 mostra as participações das regiões nesse montante, e os estados de maior produção. As regiões sul e centro-oeste representam 85% da produção nacional (CONAB, 2008a).

Tabela 4 – Participação das regiões na produção de soja no Brasil.

Região	Área (1.000 ha)	Produtividade (kg/ha)	Produção (1.000 t)
Norte	410	2.593	1.064
TO	267	2.415	646
Nordeste	1.454	2.658	3.867
BA	850	2.700	2.297
Centro-oeste	9.105	2.910	26.494
MT	5.124	2.997	15.359
Sudeste	1.468	2.727	4.005
MG	930	2.760	2.567
Sul	8.247	2.782	22.944
PR	3.978	2.995	11.915
Brasil	20.686	2.823	58.376

Fonte: CONAB (2008a).

A tabela 5 apresenta a variação dos preços do grão, óleo e farelo da soja de 2000 a 2005.

Tabela 5 – Variação do preço do grão, óleo e farelo da soja de 2000 a 2005.

	Junho/00	Junho/05
Grão de soja - Rondonópolis/MT (R\$/saca - 60 kg)	15,03	28,25
Óleo de soja bruto - São Paulo (R\$/ton-ICMS 12%)	594,00	1.273,00
Óleo de soja refinado - varejo SP (R\$/cx/20*900ml-ICMS 7%)	21,44	37,40
Farelo de soja - São Paulo (R\$/ton-ICMS 8,4%)	312,20	474,42

Fonte: ABIOVE (2007).

1.4 ETANOL

No Brasil, a área destinada ao cultivo da cana-de-açúcar em 2006 foi de 6 milhões de hectares, distribuídos principalmente na região centro-sul, com o estado de São Paulo representando 50% da produção, com 3 milhões de hectares. A produção de cana-de-açúcar no país praticamente dobrou nos últimos dez anos, de 259 milhões de toneladas, em 1996, para 457 milhões de toneladas, em 2006 (UNICA, 2008; IBGE, 2008b,c). A tabela 6 mostra a produção de etanol (em 1.000 litros) das regiões brasileiras na safra 06/07 (CONAB, 2008b).

Tabela 6 – Produção de etanol para as regiões brasileiras na safra 06/07.

Produção de etanol (1.000 litros)	
Brasil	17.471.138
Norte	68.702
PA	50.037
Nordeste	1.660.546
AL	609.785
Centro-oeste	2.222.507
GO	833.139
Sudeste	12.192.520
SP	10.639.251
Sul	1.326.862
PR	1.320.651

Fonte: CONAB (2008b).

O etanol é um solvente biodegradável e não tóxico, de grande potencial para a extração de óleo, podendo substituir o hexano, composto derivado do petróleo e tóxico, como solvente de extração sem perdas de rendimento. O etanol, além de atuar como biocombustível, na forma hidratada, em veículos a álcool ou flex, é como álcool anidro, um componente misturado à gasolina, que com adições de 20% chamamos de gasolina tipo C, consideravelmente menos poluente. Para a reação de transesterificação, reação de produção do biodiesel, ele se destaca como substituto do metanol, um derivado do petróleo e tóxico, com algumas particularidades de processo.

1.5 CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A necessidade de se trabalhar com plantas integradas de biodiesel e etanol, através de novos arranjos tecnológicos, diminuindo as distâncias e fronteiras existentes entre os setores da produção, pode tornar o biodiesel dinâmico e econômico quando analisado do ponto de vista logístico. A precariedade dos modais de transporte e armazenamento de grãos, e as distâncias entre os setores produtivos e de distribuição, visto o que está sendo comercializado ser apenas o B2, e não o biodiesel puro, poderão encarecer a logística de movimentação de estoque, e refletir em ganhos ambientais pouco significativos (VIEIRA, 2006).

A cadeia de produção do biodiesel pode ser dividida em alguns setores, como produção agrícola, extração e refino de óleo, produção de tortas e farelo, produção de biodiesel, produção da glicerina, comercialização do biodiesel, e uso do biodiesel. No entanto, nesse trabalho não se discutirá a comercialização e uso do biodiesel, se prendendo apenas às etapas de produção.

1.6 PRODUÇÃO AGRÍCOLA

A produção agrícola responde pelo setor do qual se garantirá a matéria-prima. A utilização de insumos e bens de produção na agricultura é outro mercado que tem a ganhar com a melhoria da qualidade e produtividade da matéria-prima, isso porque o

rendimento do biodiesel depende diretamente desses fatores. A má qualidade na pós-colheita pode, para a produção de biodiesel de dendê, por exemplo, significar uma drástica perda de rendimento e complicar a linha de produção do biodiesel devido à formação dos ácidos graxos livres.

Após a colheita, segue a etapa de pré-limpeza com o uso de peneiras ou colunas de ar que retiram as partes da planta, terra e outras impurezas. O grão segue para a secagem, natural ou artificial, para a redução de umidade, de onde segue para unidades de armazenagem.

No armazenamento, em silos ou armazéns, deve-se ter o cuidado para que o desenho (formato e altura) esteja de acordo com a capacidade de armazenamento para que não ocorram danos ao material estocado. As condições devem ser adequadas, com o devido acompanhamento da temperatura e umidade do grão, evitando o desenvolvimento de fungos (WEBER, 2001).

Problemas de deterioração podem provocar a hidrólise dos lipídeos nos grãos ou frutos, que ocorre em condições de ambiente favoráveis à ação lipolítica, quebrando o triglicerídeo em di-, mono-glicerídeos e ácidos graxos livres. Já a presença de luz, metais e oxigênio, podem contribuir com a oxidação nos ácidos graxos dos triglicerídeos, produzindo peróxidos e depois aldeídos e cetonas, caracterizando o ranço. (REGITANO-D`ARCE, 2006a,b).

1.7 EXTRAÇÃO E REFINO DE ÓLEO

1.7.1 Extração por Prensagem

A extração com o uso de prensas para a obtenção de óleo é mais recomendada para matérias-primas de altos teores de óleo. Após a extração há uma quantidade apreciável de óleo na torta que pode ser extraída com o uso de solvente. A vantagem da utilização da prensa frente ao uso de solvente na extração é o seu baixo custo operacional e a versatilidade para diferentes matérias-primas e pequenas capacidades.

A prensa mais conhecida é a prensa de parafuso contínuo. Para a extração é

necessário um preparo do grão, quebrando ou laminando, e um tratamento térmico, a 115°C. As cascas podem ser utilizadas para a produção de fibras para alimentos ou podem ser queimadas. Elas são retiradas do grão por separadores de cascas, ou através de ciclones e ventiladores, para maior rendimento da operação (REGITANO-D`ARCE, 2006c).

1.7.2 Extração com Solvente

A extração acontece em temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua solubilidade no solvente, garantindo a eficiência da extração (GANDHI et al., 2003).

O processamento da matéria-prima se inicia com o preparo do grão. A retirada das cascas pode aumentar o rendimento em proteína no farelo. Uma preparação normal do grão para a extração deve contemplar a redução de tamanho, de espessura e um aquecimento.

Existem dois métodos de extração, o de imersão e de percolação. O primeiro, contínuo ou não, permite o contato entre solvente e matéria a extrair, sob agitação ou não, até que seja recolhida a miscela. O segundo, um processo contínuo, promove uma lixiviação do solvente no material a extrair em contra-corrente sobre uma esteira com a coleta da miscela a intervalos de tempos sucessivos (REGITANO-D`ARCE, 2006c).

1.7.3 Solventes de Extração

Existe uma série de solventes e misturas de solventes capazes de extrair o óleo do grão. O uso de um solvente apolar permite a extração de todos os lipídeos presentes no grão, e este, quando misturado a um solvente polar, permite um pré-refino. O hexano é o solvente aplicado no processo industrial de extração de óleo, principalmente o de soja. Alguns métodos, como de Folch e Bligh & Dyer, uma mistura de clorofórmio e metanol, e o método de Hara & Radin, uma mistura de ciclohexano e

isopropanol, permitem a purificação do óleo de alguns elementos menos apolares, que podem migrar para a fase polar (BRUM, 2004). A tabela 7 mostra o índice de polaridade (P') de alguns solventes, dentre eles, o etanol, que apresenta uma polaridade intermediária entre a água, polar, e o hexano, apolar.

Tabela 7 – Polaridade de solventes.

Solvente	P'
Ciclohexano	0,04
Hexano	0,1
Éter etílico	2,8
Tetrahidrofurano	4,0
Cloroformio	4,1
Etanol	4,3
Metanol	5,1
Acetonitrila	5,8
Água	10,2

Fonte: Skoog, Holler e Nieman (2002).

Gandhi et al. (2003) estudou a eficiência de extração de óleo da soja em alguns solventes alternativos e o hexano, como referência. As condições de extração foram 1:2 de matéria a extrair e solvente, realizada à temperatura crítica, em alguns tempos de extração. Nos tempos 2, 4 e 8 horas, os rendimentos da extração com hexano chegou a 77, 90 e 99,5% de óleo, respectivamente, enquanto para o etanol nos mesmos tempos, os rendimentos foram de 71, 92 e 99%.

A tabela 8 apresenta as vantagens e desvantagens dos solventes hexano e etanol na extração de óleo.

Tabela 8 – Vantagens e desvantagens da extração com hexano e etanol.

Hexano		Etanol	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Ponto de ebulição - 65-70°C	Derivado do petróleo	Derivado de fonte renovável, biodegradável e não é tóxico	Ponto de ebulição - 78°C
Seletivo aos compostos apolares	Alta inflamabilidade, explosividade e toxidez	O etanol apresenta uma pequena polaridade	Inflamável
Baixo calor latente de ebulição	Vapor de hexano mais denso que o ar	A extração com etanol promove um pré-refino	Miscível com a água
Imiscível com a água	Recuperação do solvente por destilação	Recuperação do solvente sem gasto de energia	

Fonte: adaptado de Solomons e Fryhle (2000) e Regitano-d`Arce (1985).

1.7.4 Extração de Óleo com Etanol

A extração de óleo com o uso de etanol como solvente ressurgiu como alternativa para o hexano, normalmente utilizado na indústria de processamento da soja. Esse processo tem a vantagem de eliminar a etapa de destilação do solvente da mistura extraída (óleo + solvente) por um simples período de resfriamento (até 30°C), obtendo-se duas fases distintas, uma mistura rica em óleo e outra mistura rica em álcool (REGITANO-D´ARCE, 1985).

A melhor eficiência de extração de óleo se dá à temperatura de ebulição do etanol e em sua concentração anidra. Nessa temperatura se obtém a diminuição da viscosidade do óleo e um aumento de solubilidade que permite ao etanol interagir com o óleo, e carregá-lo para fora da célula. Com a hidratação do etanol tem-se a diminuição da solubilidade e a necessidade de se trabalhar com temperaturas maiores e sistemas pressurizados. O efeito da polaridade da água pode ser compensado pelo abaixamento da concentração de óleo na mistura alcoólica aumentando o rendimento, mas com uma menor eficiência de extração (OKATOMO, 1937; MAGNE; SKAU, 1953).

A redução da umidade do grão para valores abaixo de 3% pode contribuir com o

reciclo da miscela em extrações posteriores, isso porque se tem uma menor hidratação da miscela alcoólica, variando muito pouco na eficiência do processo. A medida que se faz o reuso dessa miscela, a tendência é que essa se hidrate até um ponto crítico, quando será necessário seu tratamento (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948). Uma forma de se tratar essa miscela é concentrando-a, através de colunas de destilação e desidratação, utilizando o processo Melle-Guinot ou o processo Mariller, que faz uso de um desidratante. Esses processos são os normalmente aplicados às usinas que produzem etanol anidro (STUPIELLO; NOVAES; OLIVEIRA, 1969). Formas alternativas, como o uso de adsorventes de água em sistemas etanol-água, como a zeólita 3A e os compostos amiláceos, como o amido de mandioca, de milho, seus resíduos, e celulose, também podem ser aplicados (CARMO et al., 2004; CARMO, 1995; ROBERTSON; DOYLE; PAVLATH, 1983).

Para o preparo do grão, a laminação da matéria a extrair, a espessuras de 0,2 a 0,3 mm e com uma área superficial de 1 a 2 cm², também garantem uma maior eficiência na extração. A possibilidade de o etanol ou a miscela alcoólica escoar mais livremente entre os flocos sem sofrer com a compactação de massa, como observado nos grãos triturados, proporciona uma melhor lixiviação da miscela formada (REGITANO-D`ARCE, 2006c). Em relação à proporção de matéria a extrair e solvente, deve-se levar em conta o que será viável economicamente, mas a proporção de 2:1 pode ser considerada a ideal. O tempo de extração influi menos que a proporção utilizada (REGITANO-D`ARCE, 1985).

O óleo obtido da extração com etanol apresenta baixos teores de ácidos graxos livres e fosfolipídios que são deslocados para a fase álcool durante o resfriamento da miscela. O farelo obtido apresenta uma coloração clara e um flavor melhorado quando comparado ao obtido com hexano (REGITANO-D`ARCE, 1985; BECKEL; SMITH, 1944).

1.7.5 Processo de Extração de Óleo

O processo de extração de óleo depende da dinâmica do óleo dissolvido, liberado

com o rompimento das células na fase de preparo do material, e do óleo obtido da célula intacta, quando o solvente entra na célula e forma a miscela intracelular, que aumenta a pressão osmótica do meio, e altera a permeabilidade da membrana. A diferença de concentração entre o ambiente interno e externo age como força motriz, permitindo a difusão dos triglicerídeos para a miscela extracelular (REGITANO-D`ARCE, 1991).

Existem controvérsias em relação a qual dessas dinâmicas governa a velocidade de extração. Karnofsky (1949) propôs que a difusão através das paredes da célula é rápida em comparação à velocidade de dissolução do óleo, enquanto que, para Smith (1952), quem governa o processo de extração é a difusão. Othmer e Agarwal (1955) e Coats e Wingard (1950) verificaram que a velocidade de extração é uma função da concentração de óleo no grão e da espessura do floco, e que a velocidade de extração vai ser maior com a sua redução.

Em suma, a velocidade de extração será determinada pela velocidade de dissolução do material mais dificilmente extraível, que é mais lenta. O óleo residual, ou óleo não dissolvido, é o óleo que restará na torta ou farelo depois da extração (KARNOFSKY, 1949; WINGARD; SHAND, 1949).

Para se atingir um baixo teor de óleo residual no farelo é preciso uma alta eficiência de extração e uma alta capacidade de lixiviação, e essa eficiência é resultado do efeito da temperatura de extração aplicada ao sistema e ao tempo de extração com o determinado solvente, juntamente com o pré-tratamento e o grau de umidade do material oleaginoso (REGITANO-D`ARCE, 1991).

1.7.6 Refino de Óleo

O processo de refino, ou purificação do óleo, tem como principais objetivos eliminar os fosfolipídios, os ácidos graxos livres, os pigmentos, impurezas e compostos indesejados, substâncias voláteis, as ceras e os triglicerídeos de alto ponto de fusão. A degomagem elimina os fosfolipídios, envolvendo uma lavagem do óleo com água quente, e posterior centrifugação. A neutralização retira os ácidos graxos livres e outras

impurezas do óleo pela centrifugação e separação da borra alcalina. A clarificação remove os pigmentos e outras impurezas, através do uso de adsorventes e terras clarificantes. A winterização separa as ceras e os triglicerídeos de alto ponto de fusão, que causam turbidez ao óleo quando resfriado, por cristalização e filtração. A desodorização é um processo de destilação à alta temperatura e vácuo, para a remoção dos compostos voláteis responsáveis pelos odores e aromas desagradáveis presentes no óleo (DZIEZAK, 1989).

1.8 PRODUÇÃO DE TORTAS E FARELO

O farelo, obtido da extração com solvente, e a torta, obtida da extração por prensagem, são resíduos ricos em proteína. A proteína da soja é um aditivo de baixo custo que melhora as propriedades dos alimentos, atribuindo-lhes suculência, palatabilidade e estabilidade, em carnes temperadas, sobremesas, bebidas, pães e bolos.

O uso primário dos farelos é a ração de animais domésticos. Quando de soja, o farelo é obrigatoriamente tostado para inativação de componentes antinutricionais. Algumas oleaginosas apresentam farelos mais difíceis de serem manipulados pela questão da toxidez, o que pode provocar menor interesse de comercialização e maior custo de processo. O farelo de algodão, por apresentar gossipol, deve ser tratado quimicamente para a aplicação como ração ao gado de corte, não sendo recomendado para animais de reprodução e monogástricos. O farelo de amendoim, com 50% de proteína, pode se apresentar contaminado com o fungo *Aspergillus flavus*, que produz aflatoxina, que é tóxica (REGITANO-D'ARCE, 2006c). A mamona possui a ricina que é tóxica, e o farelo de pinhão-manso, que também não é comestível, podem ser aplicados como fertilizantes, melhorando a atividade microbiana no solo e fornecendo nutrientes, mantendo as reservas de nitrogênio, contribuindo para uma melhor produtividade da planta a longo prazo, porém atingindo preços de mercado extremamente baixos (MONTEIRO, 2007; EVANGELISTA, 2007).

1.9 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

1.9.1 Tecnologias de Modificação do Óleo

O uso de óleo vegetal *in natura* como combustível foi primeiramente demonstrado por Rudolph Diesel em 1900 numa exibição em Paris em um motor de ignição por compressão. O óleo apresenta uma viscosidade maior (10 X) que o combustível convencional, o diesel, o que causa uma baixa atomização do combustível na câmara de combustão, acarretando problemas de combustão incompleta, depósito de carbono nos bicos injetores e engrossamento do óleo lubrificante no motor. (KNOTHE, 2005a; ENCINAR et al., 2002). A combustão incompleta do óleo vegetal conduz à formação da acroleína, um composto cancerígeno, pela desidratação térmica do glicerol a 180 °C (CALDEIRA; MOTA, 2005).

Formas alternativas de modificar o óleo, como a transesterificação, vieram a contribuir, mas sem solucionar os problemas causados pelo óleo. A pirólise, com a decomposição térmica do material na ausência de oxigênio, possui o incremento da necessidade de um equipamento dispendioso, enquanto a microemulsão do óleo vegetal com os álcoois de cadeia curta, não foi suficientemente capaz de impedir a combustão incompleta e o aumento da viscosidade do óleo lubrificante. A diluição dos óleos vegetais hidrogenados com o diesel fóssil, como o H-bio, possuem como finalidade a diminuição das emissões de enxofre, como o E-diesel, uma mistura de etanol com o diesel para a redução do material particulado e os gases poluentes. O EB-diesel, uma mistura de etanol, biodiesel e diesel, se mostrou interessante, ficando o biodiesel no papel de surfactante da mistura etanol e diesel, mostrando propriedades iguais às do diesel (PINTO et al., 2005; FERNANDO; HANNA, 2004).

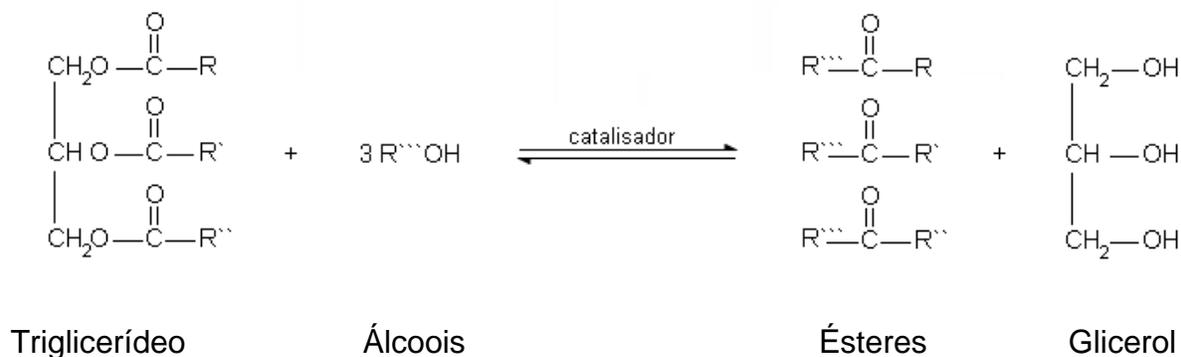
1.9.2 Transesterificação

A transesterificação reduz em um terço o peso molecular dos triglicerídeos encontrados no óleo e na gordura, diminuindo sua viscosidade e melhorando a

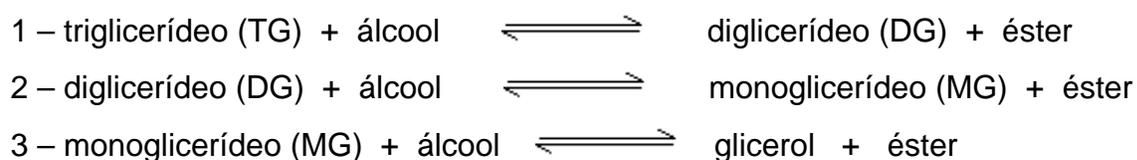
volatilidade através da formação dos ésteres alquílicos de ácidos graxos. Suas características físico-químicas são muito próximas do diesel fóssil, podendo ser aplicados diretamente nos motores de ciclo diesel, mantendo praticamente a mesma eficiência de combustão.

O termo transesterificação pode ser usado, embora a reação entre o álcool e o triglicerídeo seja a alcoólise, que através de uma seqüência de três reações consecutivas, produz o éster e o glicerol. Estequiometricamente, a reação se dá com três moles de álcool e um mol de triglicerídeo, que formarão um mol de glicerol e três moles de ésteres (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

Reação completa:



Etapas da reação:



1.9.3 Biodiesel

O biodiesel não é tóxico, é biodegradável e de fonte renovável. Possui número de

cetano maior que o óleo diesel, não possui compostos aromáticos, nem enxofre, e com o seu uso como B100 (100% biodiesel), há uma redução de 50% de material particulado (PM) e monóxido de carbono (CO), e um pequeno aumento de óxidos de nitrogênio (NOx), 10%, quando comparado ao óleo diesel. Além do emprego como combustível, esses ésteres possuem propriedades como solvente orgânico, podendo ter outras aplicações como surfactantes ou lubrificantes, como no caso de uma mistura de biodiesel ao diesel, com baixos teores de enxofre, melhorando sua lubricidade, necessária para os novos sistemas de injeção dos motores diesel. Para o uso do B100 como combustível, é necessária uma revisão no motor para que esse não corroa determinados materiais (KNOTHE, 2005a).

As propriedades funcionais do biodiesel produzido dependem da composição química dos ácidos graxos presentes na matéria-prima e do álcool utilizado para sua confecção. O número de cetano, o calor de combustão, o ponto de fusão e a viscosidade do éster produzido aumentam com o aumento da cadeia carbônica e diminuem com o aumento da insaturação (KNOTHE, 2005a,b). Para a escolha do álcool, é interessante que esse possua uma cadeia carbônica curta para que seu caráter básico não seja suficientemente deslocado para dentro da cadeia apolar, e por isso a opção pelo uso do metanol ou etanol (ENCINAR et al., 2002).

1.9.4 Biodiesel de Etanol

Freedman, Pryde e Mounts (1984) estudaram o efeito de alguns álcoois na transesterificação do óleo de soja e observaram uma baixa diferença na cinética e na produção dos ésteres, sendo o rendimento independente do tipo de álcool. Encinar et al. (2002) ressaltaram algumas das vantagens do uso do etanol frente ao metanol, tais como uma maior dissolução do óleo, e no biodiesel, um número de cetano mais alto, dado possuir um átomo de carbono a mais, o que melhora a sua combustão nos motores de ciclo diesel.

A etanolise, reação do triglicerídeo com o etanol, é pouco influenciada pela temperatura, com menos de 1% de diferença na produção a 30°C e 70°C, sendo a

reação mais dependente do tempo da reação. Um excesso de etanol pode vir a contribuir com o maior deslocamento da reação para a produção dos ésteres, porém, proporções maiores que 1:12 de óleo:etanol aumentaram a solubilidade da glicerina, dificultando a separação de fases (KUCEK et al., 2007; KUCEK, 2004; ENCINAR et al., 2002). A metanólise, como mostrado por Freedman, Butterfield e Pryde (1986), depende da temperatura para o aumento de produção de ésteres, sendo esta ótima a 60°C. Uma proporção de 1:6 já é suficiente para altos rendimentos.

A tabela 9 apresenta algumas vantagens e desvantagens do uso do metanol e etanol na transesterificação, e do biodiesel de metanol e etanol, respectivamente.

Tabela 9 – Vantagens e desvantagens da transesterificação e o biodiesel de metanol e etanol.

Metanol		Etanol	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Emulsão facilmente dispersada	Derivado do petróleo	Derivado de fonte renovável	Inflamável
Separação imediata da glicerina	Alta inflamabilidade, explosividade e toxidez	Biodegradável e não tóxico	Emulsão mais estável
		Melhor dissolução do óleo	Dificuldade na separação e purificação dos ésteres
		Maior número de cetano	Mistura azeotrópica com a água

Fonte: adaptado de Encinar et al. (2002) e Kucek et al. (2007).

1.9.5 O Processo de Produção

Para que haja uma boa qualidade de produção é necessária uma boa qualidade da matéria-prima, e dos reagentes, utilizados por causa da sensibilidade da reação de transesterificação à presença da água e de ácidos graxos livres. Numa catálise básica

com NaOH, níveis maiores de 0,5% de ácidos graxos livres e 0,06% de água na matéria-prima já são significativos para a incidência de problemas de formação de sabão e baixo rendimento de produção (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998; CANAKCI; VAN GERPEN, 2001). No caso da elevada acidez, é necessária a neutralização desses ácidos ou um pré-tratamento ácido para a conversão desses em biodiesel, com a diminuição da perda de rendimento. Essa unidade de pré-tratamento poderia ser acoplada à unidade de transesterificação formando uma usina mais complexa. Num processo envolvendo alta acidez da matéria-prima, pode ser interessante a hidrólise total da matéria-prima e sua posterior esterificação com a catálise ácida (CANAKCI; VAN GERPEN, 1999, 2001, 2003; SENDZIKIENE et al., 2004).

A transesterificação é regida por alguns fatores que condicionam a reação de acordo com a particularidade da produção do biodiesel. Isso é, alterando alguns fatores, como a proporção molar de óleo:álcool, o tipo e a quantidade de catalisador, o tempo reacional e a temperatura do sistema, pode-se aumentar o rendimento da produção do biodiesel de acordo com a particularidade da matéria-prima e do álcool utilizados (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Poderia-se dizer que o principal fator é o tipo e a quantidade de catalisador aplicado na reação, se em um processo homogêneo ou heterogêneo. A catálise ácida possui um rendimento abaixo da catálise básica (4.000 vezes menor), devido à força do ataque nucleofílico do íon alcóxido ser muito maior que a do álcool propriamente dito (os mecanismos envolvidos na reação podem ser vistos nas figuras 2 e 3), necessitando de temperaturas elevadas e tempos de reação maiores. Os ácidos ainda apresentam o inconveniente de serem mais corrosivos que as bases frente ao material que compõe o reator (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

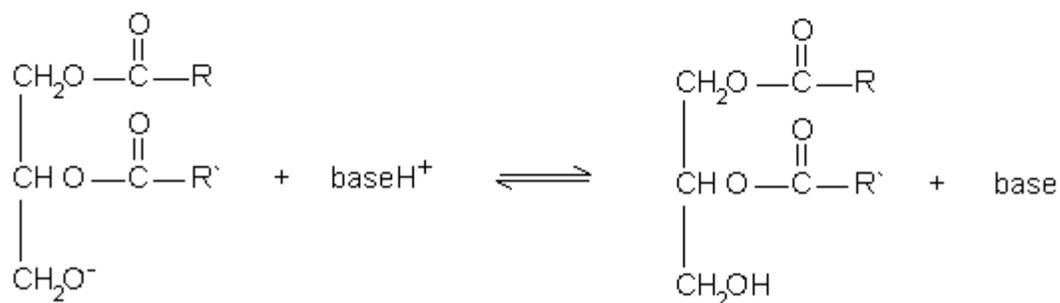
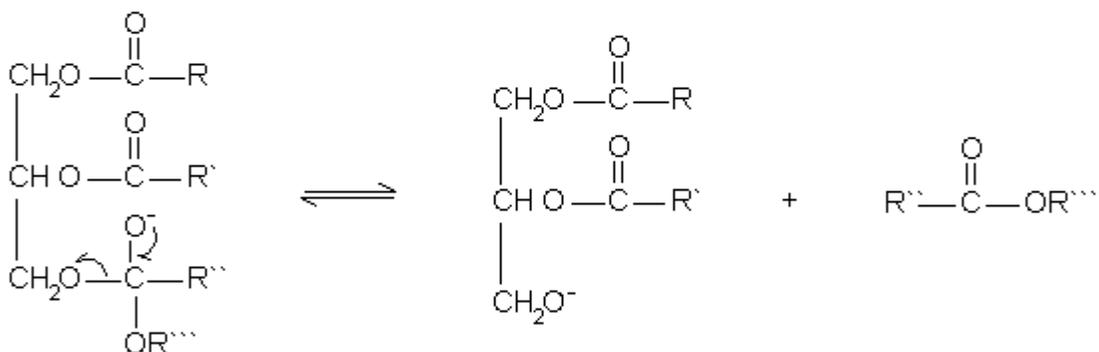
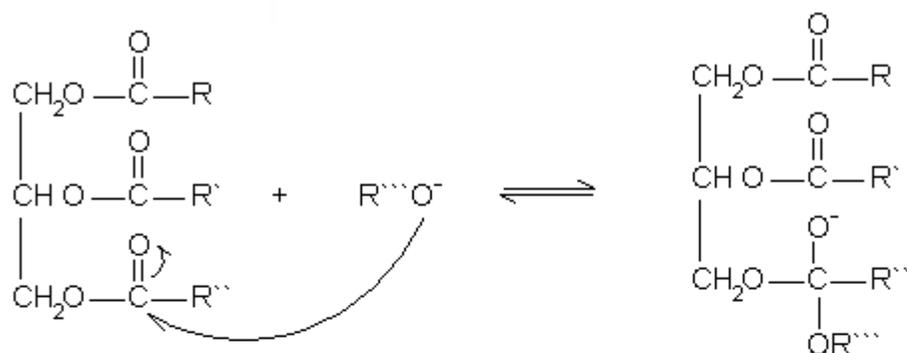


Figura 2 – Alcoólise por catálise básica.

Fonte: Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998) e Solomons e Fryhle (2000).

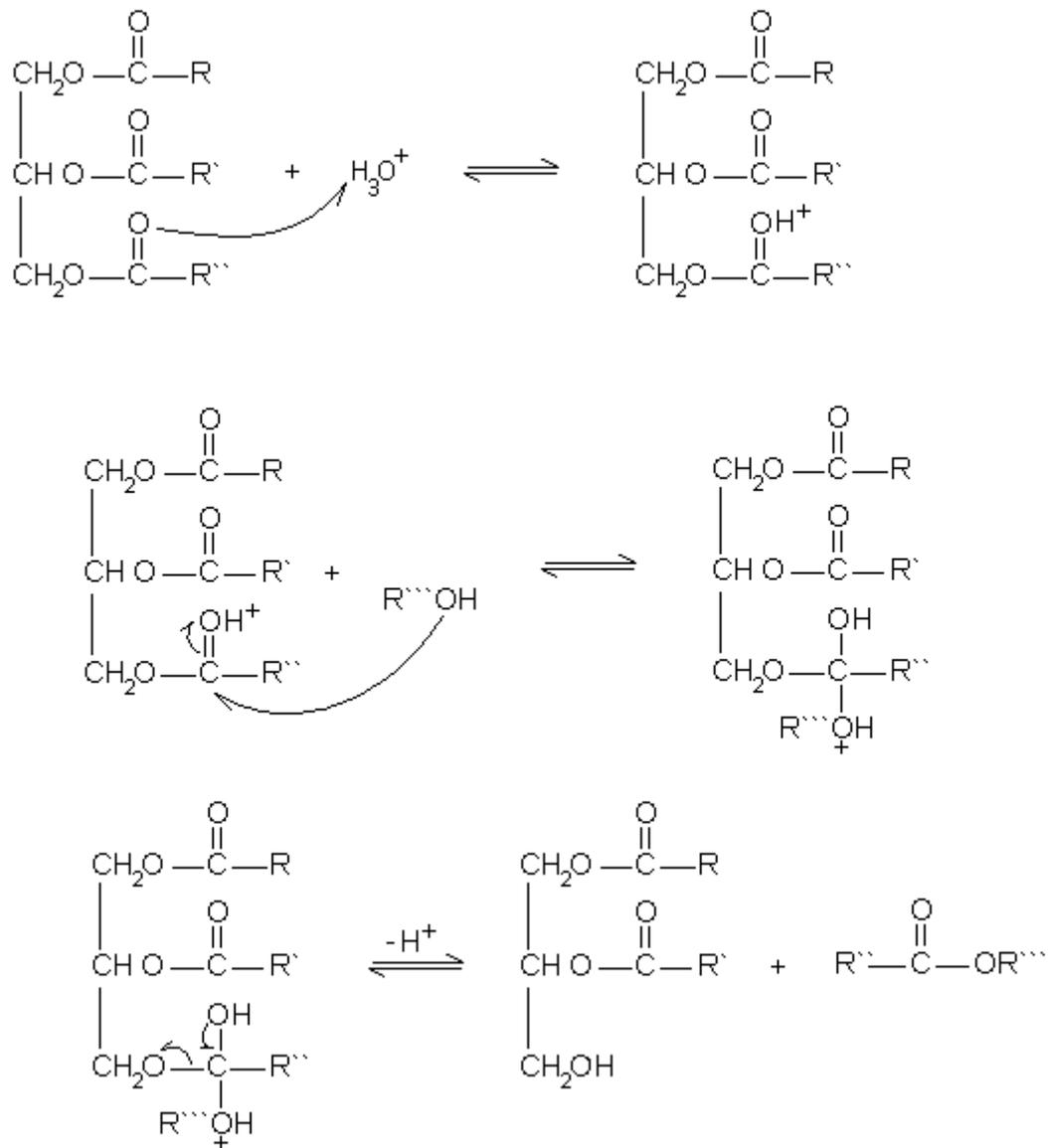


Figura 3 – Alcoólise por catálise ácida.

Fonte: Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998) e Solomons e Fryhle (2000).

No processo homogêneo, o catalisador e o substrato estão na mesma fase, enquanto no heterogêneo, o catalisador e substrato estão em fases distintas (tabela 10).

Tabela 10 – Características dos processos homogêneo e heterogêneo de catálise.

Processo homogêneo	Processo heterogêneo
Processo descontínuo	Catalisador imobilizado no reator – Processo contínuo
Separação da glicerina – Decantação	Separação imediata da glicerina – centrifugação
Purificação do produto – Retirada do catalisador	Purificação do produto mais simples
Usinas de pequena e média produção	Usinas de grande produção

Fonte: Adaptado de Monteiro et al. (2005) e Van Gerpen, Peterson e Goering (2007).

1.9.6 Catalisadores

Dentre os catalisadores normalmente utilizados existem os inorgânicos, que são os ácidos (HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄) e as bases fortes (NaOH, KOH, alcóxido de sódio). Os carbonatos e os óxidos, por serem menos reativos e insolúveis ao meio reacional, podem ser imobilizados em suportes (peneiras moleculares, por exemplo), aumentando a área de contato, e atuando como catalisadores heterogêneos. No entanto, suas produções são inferiores às alcançadas com o catalisador alcalino homogêneo, NaOH. Misturas de óxidos também podem ser aplicadas a fim de se aumentar a área de contato e a porosidade do catalisador.

Outro grupo de catalisadores são as bases e ácidos orgânicos fortes, como as guanidinas e os ácidos organosulfônicos, que possuem a vantagem de serem imobilizados nas peneiras moleculares sem perder sua atividade catalítica, quando comparados ao sistema homogêneo, com a guanidina livre. A guanidina possui atividade catalítica menor que o NaOH e o alcóxido, e por isso eles são normalmente aplicados à indústria (SENDZIKIENE et al., 2004; MBARAKA; SHANKS, 2006; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; SERCHELI; VARGAS; SCHUCHARDT, 1999).

Siegfried et al. (2002) investigaram o uso dos sais de aminoácidos metálicos, que por possuírem o grupamento amino quaternário ou guanidino, apresentam atividade catalítica, e a possibilidade de atuarem heterogeneizados. Akoh et al. (2007) relataram a adequação de algumas enzimas para a reação de transesterificação e suas produções de biodiesel, que, com tempos reacionais elevados e baixos rendimentos, possuem a única vantagem de poderem ser imobilizadas e reutilizadas no processo diversas vezes, minimizando os custos de produção.

1.9.7 Tecnologias de Produção

Meher, Sagar e Naik (2006) analisaram a utilização de co-solventes, como o hexano e o tetrahidrofurano (THF), como aditivos à transesterificação, permitindo um melhor contato entre os reagentes, aumentando a velocidade de reação. Esses devem ser recuperados ao final da produção. A transesterificação supercrítica não faz uso de catalisador, mas exige condições extremas de temperaturas e pressão (350-400°C e 45-65 MPa), que produzem rendimentos acima do normal (SAKA; KUSDIANA, 2001). Outro processo interessante é o desenvolvido por Lertsathapornsuk et al. (2007) que obteve bons rendimentos na transesterificação com microondas (800 Watts), como os domésticos, adaptado para um processo contínuo. Os agentes de coalescência podem contribuir na aglomeração das partículas diminuindo o grau de dispersão no sistema, e ajudando na separação de fases (SPÖRER, 2007).

Outras matérias-primas também têm surgido como potenciais para a produção. Alcântara et al. (2000) sugeriram a produção do biodiesel de amida, a partir da amidação com a dietilamina no lugar do metanol, que melhora as propriedades de ignição do combustível quando misturado ao diesel. Ou mesmo a utilização de microalgas, que apresentam elevados teores de lipídeos, com produtividades de óleo que alcançam 28 a 70 t/ha ao ano (TEIXEIRA, 2007).

A utilização de formas alternativas de purificação dos ésteres produzidos, como os adsorventes, silicatos, clarificantes e terras, podem ser interessantes na substituição da água de lavagem, embora esta contribua com a eliminação do sabão e fosfolipídios

presentes em determinados processos. Mas mesmo sem a utilização da água de lavagem nos processos de purificação, ela pode estar presente no biodiesel nas redes de distribuição e estoque, necessitando cuidados especiais com o seu armazenamento. O biodiesel saturado poder absorver três vezes mais a quantidade de água permitida em especificação para o biodiesel (VAN GERPEN et al., 1996).

1.9.8 Custos de Matéria-Prima

A matéria-prima corresponde a aproximadamente 70% do custo de produção do biodiesel, e por isso a necessidade de um estudo de viabilidade em se trabalhar com um determinado processo e matéria-prima. O sebo e o óleo bruto de algodão são as fontes mais baratas no mercado para a produção do biodiesel, enquanto os óleos brutos de mamona e amendoim são os mais caros. Para esses, a produção de biodiesel só é viável quando entram na produção a partir da extração de seus respectivos grãos. Os óleos brutos de soja, palma e girassol apresentam cotações muito próximas às do óleo diesel (QUEIROZ, 2007). O sebo e o óleo de soja, absorvidas pela indústria do biodiesel, poderão aumentar os seus preços de mercado num futuro, sendo necessária à introdução de outras fontes para suas substituições. A necessidade de uma política para a inserção do óleo residual na produção do biodiesel poderia catalisar a organização necessária para o suplemento da demanda de produção.

1.10 PRODUÇÃO DE GLICERINA

É clara a necessidade de se definir o destino da glicerina gerada da produção do biodiesel, como acontece com a torta ou farelo da soja gerado da extração do óleo. A glicerina corresponde a 10% do peso do óleo.

Com a produção do biodiesel a oferta de glicerina no mercado mundial se tornou muito alta, abaixando seu preço e disponibilizando um produto com diversas aplicações, mesmo com elevados níveis de impurezas. Nessas condições, o glicerol

deve ser destilado e purificado, com carvão ativo ou em resinas de troca iônica, ganhando valor de mercado com seu grau de pureza maior. Esse pode ser aplicado como um ingrediente na confecção de remédios e cosméticos, na alimentação, por ser facilmente digerível e não tóxico, ou como emulsificantes e lubrificantes. O glicerol é completamente solúvel com a água, formando com esta uma mistura eutética que diminui seu ponto de congelamento, podendo atuar como um anticongelante (APPLEBY, 2005).

Pachauri e He (2006) propuseram formas alternativas de um processamento mais fino do glicerol para a síntese de 1,3-propadienol, hidrogênio, ácido succínico, poliésteres, poligliceróis, e outros, com os seus respectivos métodos e aplicações. Mas outros usos mais simples podem ser dados à glicerina, como um complemento à ração animal, a produção de sabão, como método de retenção de água no solo, como ganho de massa em defensivos, ou substrato da fermentação. Às vezes por não saberem o que fazer com a glicerina, as usinas de biodiesel alimentam suas caldeiras, como acontece nas usinas de álcool com a palha e bagaço da cana, gerados no processo.

1.11 QUALIDADE DO BIODIESEL

Para o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel é de insuma importância que o produto obtido esteja dentro das normas de especificação (tabela 11) definidas pela resolução 42 da ANP, Agência Nacional de Petróleo. Esta estabelece os limites de qualidade para o biodiesel B100 produzido independente da origem.

Tabela 11 – Especificação da ANP para o biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinemática a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530,189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- -	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)

			-	-	EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

Fonte: ANP (2008b).

2 OBJETIVO DO TRABALHO

Esse trabalho teve como objetivo estudar a produção de ésteres etílicos, ou biodiesel, através de reação direta no produto da extração do óleo de soja com etanol, a miscela oleosa, bem como o desenvolvimento de equipamento para ambos procedimentos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

A soja foi cedida por duas empresas de processamento de óleo, na forma laminada com 23,4 e 25% de óleo, e 10 e 6,6% de umidade e voláteis, respectivamente.

Com a soja mais úmida foi observado que houve uma hidratação mais rápida da miscela alcoólica gerada das extrações, conseqüentemente isso comprometeu o reciclo da miscela na extração visto que tal fato diminui a eficiência da extração.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Umidade e voláteis

A umidade e voláteis na soja foram determinados segundo o método AOCS Ac 2-41 (2003).

A água e o material volátil na miscela oleosa e na fase éster foram determinados pelo método AOCS Ca 2c-25 (2003). Para a determinação no éster se fez uso da estufa à temperatura de 100 °C.

3.2.2 Grau alcoólico

O grau alcoólico da miscela alcoólica foi determinado em densímetro digital, modelo DMA-48, da At Paar.

3.2.3 Acidez

A acidez foi determinada pelo método AOCS Ca 5a-40 (2003), conforme a equação:

$$\text{Ácidos graxos livres em ácido oléico (\%)} = \frac{V \times M \times 28,2}{m}$$

V = Volume gasto na titulação (ml)

M = Concentração molar da solução alcalina de NaOH

m = massa da amostra (g)

3.2.4 Fósforo

O teor de fósforo foi determinado pelo método AOCS 12-55 (2003). Para a quantificação do fósforo utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS, modelo UV-1203, da Shimadzu, e os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.5 Teor de óleo

O teor de óleo residual no farelo foi determinado de acordo com o método AOCS Ba 3-38 (2003).

3.2.6 Glicerina total

A glicerina total no éster foi determinada segundo o método AOCS Ca 14-56 (2003).

3.2.7 Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel foi realizada na TECPAR, Instituto de Tecnologia do Paraná, situado em Curitiba, de acordo com as especificidades de análise segundo a resolução 42 da Agência Nacional de Petróleo, ANP, com os seguintes métodos: Massa específica (NBR-7.148/01); Viscosidade cinemática a 40° C (NBR-10.441/02); Ponto de fulgor vaso fechado – Pensky Martens (NBR-14.598/00); Microrresíduo de carbono (ASTM D-4530); Teor de água e sedimentos – método da centrifugação (ASTM D 2.709); Índice de acidez – método potenciométrico (NBR-14.448/00); Teor de metais por ICP OES: P (EN 14.107).

3.2.8 Extração de óleo com etanol

Com base na literatura e testes realizados no laboratório a extração foi conduzida à temperatura de ebulição do etanol, 78°C, e com uma proporção de soja etanol de 1:2. O tempo de extração adotado foi de 1 hora, e o de embebição, 30 minutos. Nesse último a proporção utilizada de soja etanol foi de 2:1, adicionada apenas no primeiro banho. Com isso esperou-se atingir um teor de óleo residual mínimo.

Inicialmente, o etanol utilizado foi de grau anidro, mas com o decorrer das extrações foi adotado o reciclo da miscela alcoólica no processo.

3.2.9 Equipamento para extração do óleo

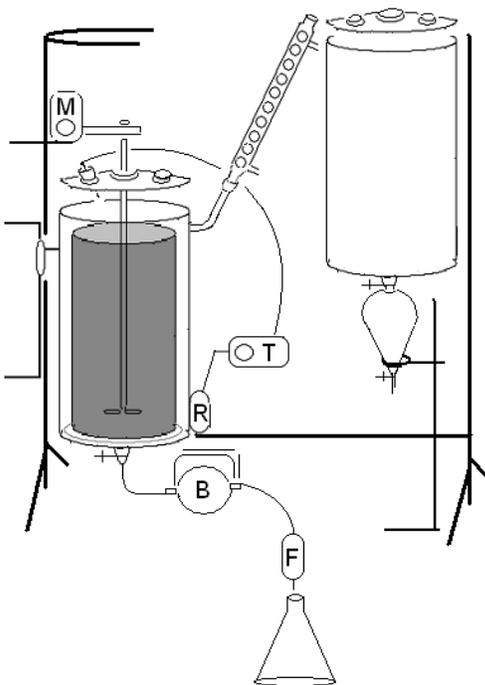
Para o processamento da soja foi montado um equipamento de extração em imersão que consistia nos seguintes aparatos:

- Sistema de extração em inox de 13 L, com uma resistência de 2.500 W e outra de 1.600 W para aquecimento na forma de banho;
- Suporte em inox com furos de 0,5 mm de diâmetro;
- Papel de filtro qualitativo;
- Cesto em inox com furos de 10 mm de diâmetro;

- Saco de algodão cru;
- Termostato e termômetro;
- Condensador;
- Motor de agitação de 900 a 1.200 rpm;
- Bomba de 1/4 hp.

A capacidade máxima do cesto era de 4 kg de soja.

Esse equipamento (figura 4) era composto por um sistema de extração, a esquerda, e o sistema de separação, à direita. A miscela oriunda do sistema de extração foi bombeada através de um filtro de celulose antes de ser encaminhada para o sistema de decantação, para a separação de fases. Nesse foi adaptado um funil de separação para visualização, podendo ser retirado para limpeza.



M = motor; B = bomba; R = resistência; F = filtro; T = termostato.

Figura 4 – Equipamento para extração do óleo com etanol e separação das misturas.



Figura 5 – Equipamento para extração do óleo com etanol e separação das mistelas.

Na figura 5 é possível ver o produto final no funil de separação, depois de decorrido o tempo de resfriamento até a temperatura ambiente, com a formação de duas fases, a superior, a miscela alcoólica, e a inferior, a miscela oleosa.

Nos processos convencionais de extração de óleo em que se aplica o hexano, se faz uso da destilação no óleo para se recuperar o solvente, e todos os lipídeos extraídos da soja restam no óleo. No caso do etanol, esse promove um pré-refino na etapa de separação das fases, retendo na fase alcoólica uma parte dos ácidos graxos livres, os compostos polares e os fosfolipídios. Estes últimos, por terem propriedades emulsificantes, ocupam a fase intermediária na separação.

3.2.10 Estequiometria da reação de transesterificação com etanol

Pela estequiometria da reação se tem uma massa de biodiesel maior que a quantidade de óleo inicial, partindo da composição do óleo em ácido oléico.

1 mol de óleo	+	3 moles etanol	=	3 moles ésteres etílicos	+	1 mol glicerol
886 gramas		138 gramas (3x46)		930 gramas (3x310)		94 gramas
100 gramas		15,5 gramas		105 gramas		10,6 gramas

Teoricamente, a massa de biodiesel etílico produzido a partir de 50 gramas de óleo equivale a 52,5 gramas.

3.2.11 Transesterificação etílica

O hidróxido de sódio e o metóxido de sódio, este cedido pela Empresa Degussa Catalisadores, foram utilizados como catalisadores para os testes com o óleo de soja refinado para determinar o procedimento a ser adotado na produção do biodiesel com a miscela oleosa obtido da extração.

Visando um gasto mínimo de energia, e sabendo que a temperatura não é um fator limitante para a reação de etanolise, mas sim um incremento para a produção conforme já observado por Kucek e colaboradores (2007), adotou-se trabalhar à temperatura ambiente com 1 hora de reação.

Buscando um rendimento máximo, a reação foi executada em 2 etapas, avaliando, a cada etapa, diferentes concentrações de etanol e catalisador (por exemplo, ensaio 1, 100% de catalisador e álcool na primeira etapa e 50% dessas concentrações na segunda etapa). Também foi avaliada a concentração de glicerina, em relação ao peso de óleo, a ser adicionada no final da reação para atingir o mínimo de álcool residual no biodiesel. Os parâmetros testados estão citados na tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros da transesterificação do óleo de soja refinado.

	Óleo:Álcool	Catalisador	1ª etapa reação	2ª etapa reação	Separação
1	1:9	0,3% NaOH	100%	50%	Glicerina 5% óleo
2	1:9	0,3% NaOH	100%	50%	Destilação a vácuo
3	1:9	0,3% NaOH	100%	25%	Glicerina 5% óleo
4	1:9	0,3% NaOH	100%	10%	Glicerina 5% óleo
5	1:6	0,3% NaOH	100%	25%	Glicerina 5% óleo
6	1:6	1% metóxido de sódio	100%	25%	Glicerina 5% óleo
7	1:6	1% metóxido de sódio	100%	25%	Glicerina 10% óleo
8	1:6	1% metóxido de sódio	75%	25%	Glicerina 25% óleo

Para a reação, foram inicialmente pesadas as quantidades de álcool e catalisador equivalente dentre as condições empregadas, em um balão de reação, que foi fechado, e colocado sob agitação para dissolução. Decorrido esse tempo, foram adicionadas 50 gramas de óleo, novamente fechado, e colocado sob agitação. A cada uma das etapas, o produto foi transferido para um funil de separação, retirada a glicerina e obtida a fase éster.

3.2.12 Produção do biodiesel etílico a partir da miscela oleosa

Para o biodiesel produzido a partir da miscela oleosa adotou-se o uso do metóxido de sódio como catalisador.

Depois de definidas as quantidades de álcool e catalisador a serem empregados nas etapas da reação, e a quantidade de glicerina necessária à decantação, avaliadas no item 3.2.11, foram conduzidos três ensaios para a produção do biodiesel a partir da miscela oleosa.

A tabela 13 apresenta os parâmetros de reação de produção dos ésteres com 50 gramas de miscela oleosa contendo 0,49% de etanol.

Tabela 13 – Parâmetros testados na produção de biodiesel a partir da miscela oleosa.

	Proporção óleo:álcool	Catalisador (%)
Biodiesel 1	1:6	1
Biodiesel 2	1:6	0,5
Biodiesel 3	1:9	0,5

3.2.13 Purificação do biodiesel

Para a etapa de lavagem da fase éster no funil de separação foi adicionada água destilada a 80°C, de modo a melhorar a eficiência na lavagem. Para a lavagem inicial, foi utilizado 20% do peso do éster, e para as seguintes, 10%. O número dessas lavagens dependeu da necessidade, ou seja, da presença ou permanência de emulsão.

Com a primeira lavagem esperava-se retirar a maior parte dos fosfolipídios presentes no biodiesel. A lavagem com água quente é de fundamental importância na eliminação dos fosfolipídios. Esses podem também ser retirados com a aplicação de um filtro prensa, com membrana de retenção, reduzindo as perdas (SOARES, 2004).

A lavagem foi feita com adição controlada e uma distribuição homogênea da água sobre a superfície dos ésteres, com uma leve agitação do funil.

A secagem foi feita com Na₂SO₄ anidro em uma coluna de forma a garantir um pleno contato entre o adsorvente e o éster.

3.2.14 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo procedimento ANOVA. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade para caracterizar as diferenças entre os tratamentos. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa computacional Assistat (SILVA, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5 apresenta a proposta deste trabalho, de se produzir um biodiesel etílico a partir da miscela oleosa da soja extraído com o etanol como solvente.

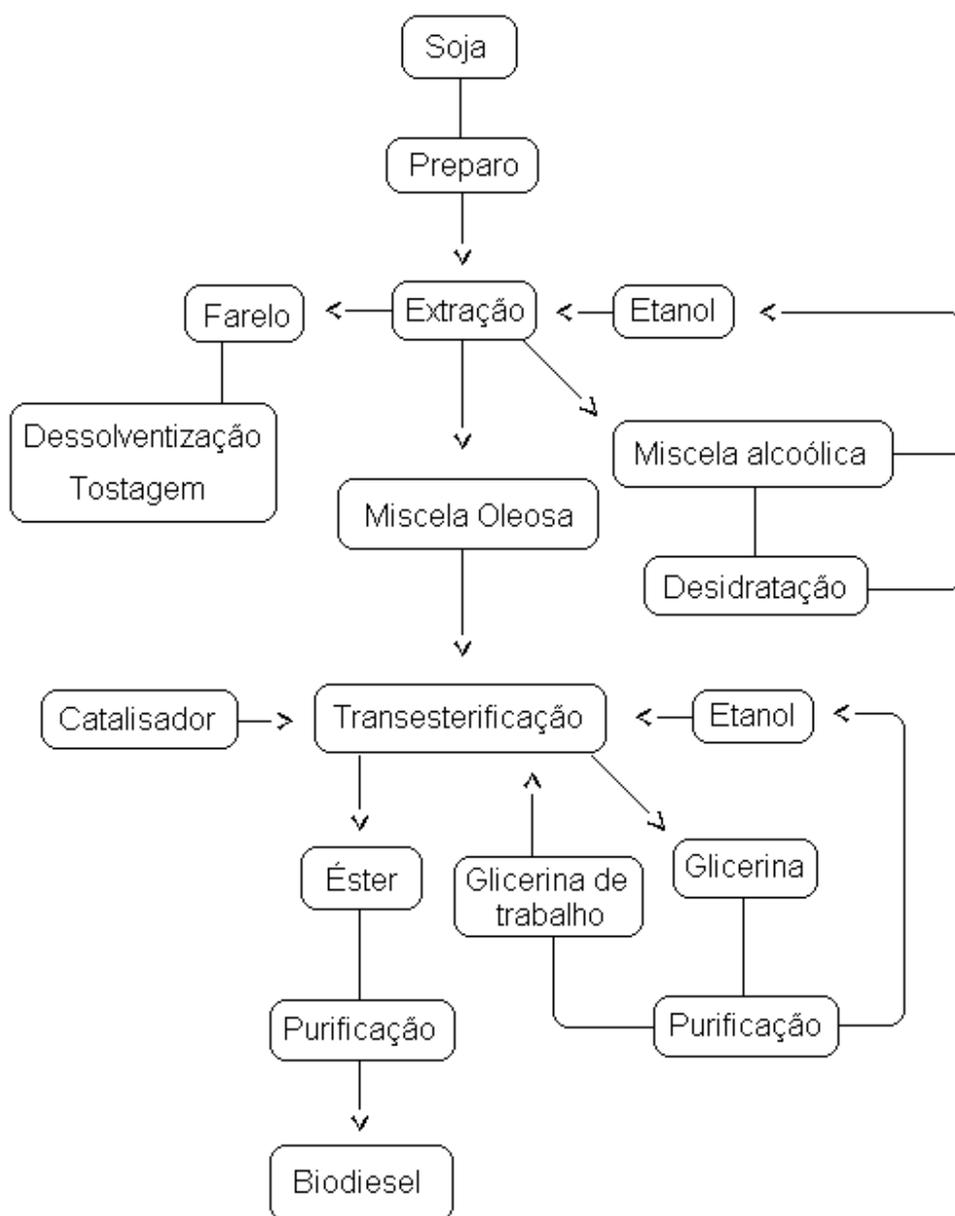


Figura 5 – Procedimento experimental de produção de ésteres etílicos a partir da miscela oleosa.

A figura 6 representa as etapas de purificação do éster, utilizando para a lavagem água destilada a 80 °C e o sulfato de sódio anidro, para a secagem.



Figura 6 – Etapas de purificação do éster.

4.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEO

A tabela 14 apresenta a quantidade de óleo obtido nas 5 extrações realizadas com a soja laminada, que apresentou 25% peso em óleo. As quantidades de matéria-prima utilizada, solvente por banho, para a extração, a quantidade de miscela oleosa, e a quantidade de óleo para a fase etanólica estão presentes. O efeito da hidratação do álcool é mostrado pelo abaixamento do grau alcoólico obtido no final da extração.

A proporção de solvente utilizada por banho foi suficiente para garantir uma embebição e absorção do solvente, cobrindo toda área superficial da soja laminada e extraíndo o óleo. A drenagem foi afetada pela desintegração das lâminas, devido à agitação, que provocou empacotamento da massa no final da extração. Dois banhos de imersão se provaram eficientes, visto já na 1ª extração, com três banhos, se ter observado baixo incremento no rendimento total de óleo.

Tabela 14 – Parâmetros dos cinco ensaios de extração no equipamento.

Extrações	1	2	3	4	5
Soja (Kg)	2	2	2	3	4
Solvente (L)	4	4	4	6	8
Banhos	3	2	2	2	2
Óleo na soja laminada (g)	500	500	500	750	1000
Miscela oleosa (ml)	190	248	200	450	595
Óleo na miscela alcoólica (g/ml)	0,0273	0,0311	0,0309	0,0359	0,0378
Óleo miscela alcoólica (g)	391,2	260,8	260,8	-	260,8
% etanol na miscela alcoólica (v/v)	97,04	98,17	97,27	94,27	96,04

No 4º ensaio foi realizada o reciclo das misturas alcoólicas geradas das 3 extrações anteriores. O grau alcoólico da miscela resultante da mistura das dos três ensaios anteriores foi de 96,26º GL. Embora abaixo de uma média teórica de 97,5, baseado nos valores médios de grau alcoólico obtido, o tempo entre os ensaios até a reutilização pode ter contribuído para a hidratação. Neste ensaio foram utilizados 3 Kg de soja laminada com o propósito de aumentar a quantidade de óleo obtido em 2 banhos.

A fim de permitir uma reutilização total da miscela, e buscar uma maior eficiência na extração, no 5º ensaio foi realizado uma simples adição da miscela gerada do ensaio anterior ao etanol anidro na proporção 1:1.

A quantidade de óleo no solvente apresentou uma média de 0,0326 gramas de óleo por ml de solvente. Esse valor representa o ponto de saturação da miscela alcoólica.

4.2 MISCELA OLEOSA

Na tabela 15 são apresentados os resultados dos teores de acidez, fosfolipídios e voláteis das misturas oleosas (MO) obtidas das 5 extrações realizadas, mais a caracterização da miscela oleosa final, que é uma soma de todas as misturas.

Tabela 15 – Composição da miscela oleosa.

	Acidez (%)	Fosfolipídios (%)	Voláteis (%)
MO 1	0,20a	0,46a	0,49
MO 2	0,18a	0,61a	-
MO 3	0,20a	0,54a	-
MO 4	0,22a	0,49a	3,34
MO 5	0,20a	0,51a	3,20
MO final	0,19	0,48	6,10

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5%. MO = Miscela oleosa.

A acidez e os fosfolipídios para todas as misturas apresentaram uma média de 0,20 e 0,52%, respectivamente. Observa-se que com a extração com etanol ocorre um pré-refino na miscela oleosa, que apresenta baixas concentrações de ácidos graxos livres e fosfolipídios, quando comparada com a extração com hexano, cujos teores atingem 0,5% e 1,5%, respectivamente.

A quantidade de voláteis variou devido à diferença do tempo para a realização das análises das amostras obtidas, o que provavelmente explica essa perda do etanol na miscela oleosa. Essas amostras foram mantidas cobertas à temperatura ambiente.

Para a transesterificação esperava-se que a quantidade de voláteis não interferisse na reação, e que, com o pré-refino da miscela oleosa, as perdas na produção do biodiesel fossem mínimas visto os fosfolipídios serem bons agentes emulsificantes, que dificultam a etapa de purificação da fase éster.

A figura 7 ilustra a separação de fases que ocorre depois do resfriamento, graças à decantação, com os fosfolipídios na fase intermediária.



Figura 7 – Miscelas oleosa e alcoólica.

4.3 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO

A eficiência do processo pode ser comprovada pelo teor de óleo residual mínimo obtido do farelo processado com o etanol anidro. A tabela 19 apresenta o teor de óleo residual obtido nos farelos depois dos ensaios de extração.

Tabela 19 – Rendimento da extração com etanol.

Óleo soja laminada (%)	23,4	25
Banhos	3	4
Óleo residual farelo (%)	3,8	1,5

Observa-se que com o aumento do número de banhos foi possível diminuir consideravelmente o teor de óleo residual mínimo presente no farelo.

A partir do 3º banho não ocorreu a formação da miscela oleosa, estando o óleo disperso na fase etanólica, o que favorece o reciclo da miscela alcoólica mais diluída.

4.4 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

Levando-se em consideração que, para a etanolise um aumento da quantidade de álcool contribui para a conversão completa da reação, testou-se inicialmente a produção do biodiesel com a proporção de 1:9 de óleo de soja refinado com etanol anidro, conforme descrito na tabela 12.

No 1º e 2º ensaios, em que as condições foram de 1:9 de óleo etanol e 0,3% de catalisador, observou-se que a destilação a vácuo (60°C e a 500 mmHg), para a recuperação do etanol no biodiesel, não conseguiu cumprir de todo seu papel como esperado, e a utilização de 5% de glicerina não conseguiu arrastar todo o etanol para a fase glicérica. Avaliou-se a diminuição da quantidade de etanol a ser inserida na 2º etapa de reação.

As aplicações de 25% e 10% de álcool e catalisador na 2º etapa da reação (ensaios 3 e 4) não mostraram resultados expressivos. Optou-se por trabalhar com uma proporção menor de óleo e álcool (de 1:6) nos ensaios seguintes, como forma de minimizar as perdas do álcool para a fase éster. No ensaio 5, ainda se detectou etanol residual na fase éster.

A partir do ensaio 6, 1% de metóxido de sódio foi adotado, em substituição ao hidróxido de sódio, como forma de melhorar a eficiência perdida pela redução da razão óleo:álcool. A fim de garantir um maior arraste de etanol para a fase glicérica, propôs-se trabalhar com excesso de glicerina (valores superiores a 5% sobre a massa de óleo a partir do ensaio 7), com melhores resultados.

No ensaio 8, utilizou-se 75% da quantidade de álcool e catalisador na 1ª etapa de reação, e os 25% restantes, na 2ª etapa. Ao final dessa, adicionou-se 25% de glicerina, com pleno sucesso.

A tabela 16 apresenta o balanço de massas para 50 gramas de óleo de soja refinado, mostrando a eficiência do arraste da glicerina.

Tabela 16 – Balanço de massas da produção de ésteres a partir de óleo de soja refinado.

Etanol excesso (g)	Glicerina reação (g)	Glicerina adicionada (g)	Total (g)	Glicerina obtida (g)	Ésteres (g)
7,75	5	12,5	25,25	23,38	54,88

Com a massa de biodiesel obtida, 54,88 gramas, determinou-se a presença de álcool residual, aplicando uma destilação a vácuo (60°C e 500 mmHg), que resultou em uma massa de 53,2 gramas de ésteres, correspondendo a um teor de etanol residual de 2,1%. Esse foi lavado com água destilada a 80°C, em duas etapas, sendo a 1ª a 20% do peso do ester e a 2ª, a 10%. Para a água de lavagem não se observou perdas, conseguindo um rendimento para o biodiesel de aproximadamente 100%.

4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA COM A MISCELA OLEOSA

Para os ensaios testados foram avaliados os balanços de massas, e seus respectivos rendimentos, apresentados nas tabelas 17 e 18.

Tabela 17 – Balanço de massas da produção de ésteres a partir da miscela oleosa.

	Etanol excesso (g)	Glicerina reação (g)	Glicerina adicionada (g)	Total (g)	Glicerina obtida (g)	Ésteres (g)
1	7,75	5	12,5	25,25	23,11	52,81
2	7,75	5	12,5	25,25	22,49	54,51
3	15,5	5	12,5	33	28,26	56,68

Para o biodiesel do 1º ensaio pode-se observar que a glicerina adicionada conseguiu arrastar grande parte do etanol em excesso utilizado na reação, como o acontecido com a produção do biodiesel de óleo refinado. Esse biodiesel não foi destilado (a vácuo) posteriormente ao término da reação, seguindo-se as lavagens a

20% e 3 a 10%, até que não mais se observasse a presença de emulsão. A perda de ésteres na 1ª lavagem correspondeu a 4%.

Já durante o 2º ensaio, as perdas foram maiores, sendo necessárias 4 lavagens a 10% (8% e 6% de ésteres nas duas primeiras lavagens, respectivamente com 20% e 10% de água) dada a complexidade da emulsão formada, o que explica o baixo rendimento encontrado na tabela 18. Como foram empregados menores teores de álcool e de catalisador, possivelmente o material perdido pode incluir também mono e di-glicerídeos que não teriam reagido dentro das condições impostas para a reação.

Para o 3º ensaio, devido ao excesso de etanol utilizado, executou-se a destilação do biodiesel a vácuo (60°C e 500 mmHg). As perdas de etanol para a fase éster resultaram em uma massa de etanol residual no biodiesel de 2,38 gramas, equivalente em termos percentuais a 4,76%. Para a etapa de lavagem, houve uma perda de 6% de ésteres para a 1ª lavagem, seguindo 3 lavagens a 10%, devido a formação de emulsão.

Tabela 18 – Rendimento dos ensaios testados.

	Massa óleo (g)	Biodiesel teórico (g)	Biodiesel depois da lavagem (g)	Rendimento (%)
1	49,75	52,24	48,16	92,19
2	49,75	52,24	41,59	79,61
3	49,75	52,24	47,65	91,21

O 1º e o 3º ensaios foram os que apresentaram os melhores rendimentos, sendo no último, observada a ineficiência da separação da glicerina frente às condições do excesso de etanol empregadas. Diante disso, para a produção do biodiesel no equipamento foi adotado o 1º ensaio.

4.6 BIODIESEL PRODUZIDO NO EQUIPAMENTO

Para a produção do biodiesel etílico no equipamento apresentado nas figuras 4 e 5, foi adotada uma proporção de 1:6 de miscela:álcool, à temperatura ambiente e 1 hora de reação. A quantidade de catalisador utilizada foi de 1% de metóxido de sódio. A produção se deu em duas etapas, sendo a primeira com 75% da quantidade de álcool e catalisador para a reação, com retirada da glicerina formada, e na segunda, os 25% restantes de álcool e catalisador. No final da 2ª reação foram adicionados os 25% de glicerina para a decantação.

Dessa glicerina bruta é possível a recuperação do etanol em excesso para retorno ao processo.

Com a idéia de testar a possibilidade de produzir o biodiesel no equipamento, foi adicionado 1 litro de miscela oleosa com 6,1% de álcool. A massa de 1 litro de miscela oleosa equivalia a 910,82 g. Na tabela 20 tem-se o balanço de massas do processo, sendo que, no final, obteve-se 970 ml de ésteres etílicos.

Tabela 20 – Balanço de massas da produção de ésteres no equipamento.

Etanol excesso (g)	Glicerina reação (g)	Glicerina adicionada (g)	Total (g)	Glicerina obtida (g)	Ésteres (g)
141,17	85,52	227,70	454,39	383,9	848,73

A lavagem da fase éster foi feita com água a 80°C, sendo primeiramente com 20% do peso do éster e as seguintes a 10%, até a retirada completa da emulsão formada entre as fases. A perda para a 1ª lavagem foi de 100 gramas de ésteres (11% de perda). Essa perda poderia ter sido minimizada com a aplicação da água com um tipo aspersor e com uma agitação mais branda pelo motor.

Essa água de lavagem é objeto de estudo para aplicação industrial por outros grupos de pesquisa.

Depois da lavagem, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro. A figura 8 apresenta o biodiesel final.



Figura 8 – Biodiesel depois de purificado.

4.7 PARÂMETROS DA ANP

Lembrando que as normas da ANP são baseadas em normas americanas e européias, e que o biodiesel nesses países são de origem de óleo de soja e canola com metanol, segue a sugestão para a padronização mais adequada para o biodiesel etílico visto suas condições de produção serem bastante diferenciadas em relação à rota metílica.

Tabela 21 – Caracterização do biodiesel de etanol produzido.

Determinações	Resultados	Especificação
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,05	0,8 (máx.)
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	878,0	anotar
Microresíduo de carbono (% massa)	0,03	0,10 (máx.)
Ponto de fulgor (°C)	174,5	100,0 (mín.)
Teor de água e sedimentos (% volume)	0,00	0,05 (máx.)
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	4,444	anotar
Teor de glicerina total (%)	0,39	0,38 (máx.)
Teor de fósforo (mg/kg)	não detectado em nível de 2	anotar

Todos os resultados das análises (tabela 21) se enquadraram nas especificações da resolução 42 da ANP, exceto o teor de glicerina. Neste caso, pode-se relevar essa diferença de 0,01% quando se considera que o que se terá é a comercialização do B2,

pelo menos inicialmente. Os 0,39% de glicerina no biodiesel se diluirão para 0,0078% no B2, que é a mistura de biodiesel com o diesel na proporção de 2%.

5 CONCLUSÕES

Dentro das condições experimentais (1:2 de soja laminada:etanol anidro, a 78°C com quatro etapas de uma hora), o processo de extração do óleo de soja com etanol foi eficiente, conseguindo-se obter um farelo com baixo teor de óleo residual, 1,5%.

A miscela oleosa obtida da extração apresentou uma pequena quantidade de etanol que não interferiu no processo de transesterificação. Essa miscela se apresentou apta à reação, principalmente, por ter sofrido um pré-refino pelo uso do etanol como solvente, um substituto alternativo ao hexano na extração do óleo.

Pelo fato de o etanol ser mais miscível com o óleo que o metanol, a reação de transesterificação pôde ocorrer em temperatura ambiente sem perdas de rendimentos, que nas condições impostas (1:6 de óleo e etanol com 1% de metóxido de sódio, com 1 hora de reação para cada uma das duas etapas), conseguiu um rendimento de 92% com a miscela oleosa. Para os fosfolipídios presentes na fase éster, a lavagem do biodiesel com a água quente (80°C) se mostrou eficiente em sua retirada.

O fato de se utilizar como fonte de matéria-prima o grão, fruto ou torta oleaginosa para a produção do biodiesel é uma das vantagens desse novo processo frente aos processos atuais de produção de biodiesel, em que a matéria-prima inicial é o óleo ou a gordura. E no aspecto energético, a possibilidade de se obter a miscela oleosa por um simples período de resfriamento até a temperatura ambiente.

O sistema de extração montado nesta pesquisa foi testado também para a produção do biodiesel. Embora com rendimento em ésteres abaixo do obtido no laboratório, as análises refletiram a qualidade do biodiesel.

Com o novo processo tem-se a aproximação da indústria de extração de óleo com a usina de produção de biodiesel, diminuindo as distâncias entre esses pilares. Com a produção de biodiesel de etanol, pode-se associar a destilaria, e extrapolar uma fábrica

3 em 1, com a extração, a produção de etanol, e a produção de biodiesel integradas, o que diminuiria custos de construção, operacionais, pessoais, por estar tudo em um mesmo complexo, e que facilitaria todo um fluxo de estoques e produtos. Mas tal como uma usina de álcool, é necessário que a produção agrícola esteja no quintal de casa da produção do biodiesel para que não ocorra problema de falta de matéria-prima, o seu principal ingrediente.

REFERÊNCIAS

ABOISSA. Produtos. Soja. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/>>. Acesso em: 25 Janeiro 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Produção Nacional de Biodiesel Puro – B100. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Producao_de_biodiesel_m3.xls> Acesso em: 5 abr. 2008a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução ANP Nº 42 de 24/11/04. **Diário Oficial da União**, Brasília, 09 dez. 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp>. Acesso em: 5 abr. 2008b.

AKHO, C. C.; CHANG, S. W.; LEE, G. C.; SHAW, J. F. Enzymatic approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, p. 8995-9005, 2007.

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 18, p. 515-527, 2000.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society**. 5. ed. Champaign: AOCS, 2003.

APPLEBY, D. B. Glycerol. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005. cap. 11, p. 264-276.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEO VEGETAL – ABIOVE. Complexo Soja – Evolução das Cotações Médias. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/cotacoes_br.html>. Acesso em: 30 out. 2007.

BARCELO, E. **Dendê**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental. Disponível em: <<http://www.cpa.embrapa.br/portfolio/sistemadeproducao/dende/>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. The nondistillation alcohol extraction process for soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 25, n. 1, p. 10-11, 1948.

BECKEL, A. C.; SMITH, A. K. Alcohol extraction improves soya flour flavor and color. **Food Industries**, New York, v. 16, p. 616, 1944.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Comunicação nacional inicial do Brasil à Convenção - Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**. Brasília, 2004. 274 p.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. Brasília, 2005. 118 p.

BRUM, A. A. S. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica**. 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CALDEIRA, A.; MOTA, C. Reações de conversão de glicerina a intermediários petroquímicos. In: WORKSHOP MCT, 2005, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/11_alexandrecaldeira_glicerina.ppt>. Acesso em: 23 fev. 2008.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oil and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 46, n. 6, p. 945-954, 2003.

CARMO, M. J.; ADEODATO, M. G.; MOREIRA, A. M.; PARENTE JUNIOR, E. J. S.; VIEIRA, R. S. Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials in the alcohol-water system. **Adsorption**, Dordrecht, v. 10, p. 211-218, 2004.

CARMO, M. J. **Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre matéria-prima amilácea**. 1995. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

COATS, H. B.; WINGARD, M. R. Solvent extraction. III. The effect of particle size on extraction rate. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 27, n. 3, p. 93-96, 1950.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/estudo_safra.pdf> Acesso em: 5 abr. 2008a.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Disponível em:
<http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1_levantamento0708_mai2007.pdf
>. Acesso em: 5 abr. 2008b.

DZIEZAK, J. D. Fats, oils, and fat substitutes. **Food Technology**, Chicago, v. 43, n. 7, p. 66-74, 1989.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUES, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetables oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with etanol. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, p. 443-450, 2002.

EVANGELISTA, A. R. Utilização de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel na nutrição e alimentação animal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÓLEOS, GORDURA E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. **Palestra**. Lavras: UFLA, 2007.

FERNANDO, S.; HANNA, M. Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions: EB-Diesel. **Energy & Fuels**, Washington, v. 18, p. 1695-1703, 2004.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 38, p. 369-375, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Censo Agropecuário – Brasil – 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/tabela1_1.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2008a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2006/pam2006.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2008b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Produção**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=2&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>>. Acesso em: 5 abr. 2008c.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. Agricultura temporária – IBGE (2005). Produtividade da mamona. Disponível em: <<http://www.nctn.crn2.inpe.br/terraviewweb/terraWeb/bin/terraWeb.html>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

JANK, M. S. Bioenergia e indústria automobilística no Brasil e no mundo. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE BIOENERGIA, 2007, São Paulo. **Palestra**. São Paulo: USP, 2007. Disponível em: <http://www.usp.br/bioconfe/palestras_pdf/Painel%206_Marcos%20Jank_28.09.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2007.

KARNOFSKY, G. The theory of solvent extraction. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 26, n. 10, p. 564-569, 1949.

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). **O futuro da indústria**: Biodiesel: coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p. 83-90. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14).

KNOTHE, G. The basics of Diesel Engines and Diesel fuels. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005a. p. 17-25.

KNOTHE, G. Fuel properties: Viscosity. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The biodiesel handbook**. Champaign: AOCS Press, 2005b. p. 81-82.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 84, p. 385-392, 2007.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 107 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; RUANGYING, P.; PAIRINTRA, R.; KRISNANGKURA, K. **Continuous transesterification of vegetable oils by microwave irradiation**. Disponível em: <<http://e-nett.sut.ac.th/download/RE/RE11.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2007.

LIMA, P. C. R. **Políticas públicas de biocombustíveis**. Brasília: Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica, 2006. 16 p.

LORENZI, H. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2004. 416 p.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 41, n. 5, p. 1261-1264, 1998.

MAGNE, F. C.; SKAU, E. L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 30, p. 288-291, 1953.

MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 83, n. 2, p. 79-91, 2006.

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

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO JUNIOR, N.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido níobico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2005. 1 CD-ROM.

MONTEIRO, J. V. Utilização de co-produtos da extração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÓLEOS, GORDURA E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. **Palestra**. Lavras: UFLA, 2007.

OKATOMO, S. Studies on the alcoholic extraction of soya bean oil. **Contemporary Manchuria**, Dairen, v. 1, p. 83-101, 1937.

OTHMER, D. F.; AGARWAL, J. C. Extraction of soybeans. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 51, n. 8, p. 372-378, 1955.

PACHAURI, N.; HE, B. **Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production**: a survey of current research activities. St. Joseph: ASABE, 2006. 16 p. (Paper, 066223).

PERES, J. R. Aspectos da pesquisa de oleaginosas com vista a produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO BIODIESEL. COMBUSTÍVEL PARA A CIDADANIA, 2006, Brasília. **Palestra**. Brasília: Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica, 2006.

PERES, J. R. R.; BELTRÃO, N. E. M. Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). **O futuro da indústria: Biodiesel: coletânea de artigos**. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p 67-82. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14).

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

QUEIROZ, M. S. Biocombustíveis e a economia brasileira. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE BIOENERGIA, 2007, São Paulo. **Palestra**. São Paulo: USP, 2007. Disponível em: <http://www.usp.br/bioconfe/palestras_pdf>. Acesso em: 20 nov. 2007.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B. **Ensaio de extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*) com álcool etílico**. 1985. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B. **Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, fração insaponificáveis**. 1991. 145 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B. Química básica dos lipídeos. In: OETTERER, M.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo. Manole, 2006a. cap. 5, p. 196-240.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B. Deterioração de lipídeos - Ranço. In: OETTERER, M.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo. Manole, 2006b. cap. 6, p. 243-295.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Extração e refino de óleos vegetais. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo. Manole, 2006c. cap. 7, p. 300-351.

ROBERTSON, G. H.; DOYLE, L. R.; PAVLATH, A. E. Intensive use of biomass feedstock in ethanol conversion: the alcohol-water, vapor-phase separation. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 25, p. 3133-3148, 1983.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, Guildford, v. 80, p. 225-231, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KITRYS, S. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 106, p. 831-836, 2004.

SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U. Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 76, n. 10, p. 1207-1210, 1999.

SIEGFRIED, K. F. P.; GANSWINDT, R.; NEUNER, H. P.; WEIDNER, E. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 104, p. 324-330, 2002.

SILVA, F. de A. S. E.; AZEVEDO, C. A. V. de. A new version of the assistant-statistical assistance software. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 4., 2006, Orlando. **Proceedings...** St. Joseph: ASAE, 2006. p. 393-396.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: _____. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 657.

SMITH, A. S. Evaluation of extraction rate measurements. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 29, n. 10, p. 421-425, 1952.

SOARES, M. S. **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina**. 2004. 182 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

SPÖRER, U. Process design biodiesel. Bayer Technology Services. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE BIOENERGIA, 2007, São Paulo. **Palestra**. São Paulo: USP, 2007. Disponível em: <<http://www.usp.br/bioconfe/programacao.htm>>. Acesso em: 15 dez. 2007.

STUPIELLO, J. P.; NOVAES, F. V.; OLIVEIRA, A. J. **Noções sobre destilação, retificação e desidratação do álcool**. Piracicaba: CALQ, 1969. 26 p.

TEIXEIRA, C. M. L. P. Microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel. Avaliação tecnológica e econômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÓLEOS, GORDURA E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha. **Palestra**. Lavras: UFLA, 2007.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇUCAR - UNICA. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/tabelas.html>> Acesso em: 5 abr. 2008.

VAN GERPEN, J. H.; PETERSON, C. L.; GOERING, C. E. **Biodiesel**: an alternative fuel for compression ignition engines. St. Joseph: ASAE, 2007. (Paper, 913C0107).

VAN GERPEN, J. H.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; MARLEY, S. J.; YU, L.; LEE, I.; MONYEM, A. **Determining the influence of contaminants on biodiesel properties**. Iowa: The Iowa Soybean Promotion Board, 1996.

VIEIRA, J. N. S. A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). **O futuro da indústria: Biodiesel: coletânea de artigos**. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. p. 37-48. (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14).

WEBER, E. A. Armazenagem e conservação de grãos. In: _____. **Armazenagem agrícola**. 2. ed. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 189-212.

WINGARD, M. R.; SHAND, W. C. The determination of the rate of extraction of crude lipids from oil seeds with solvents. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, Chicago, v. 26, n. 8, p. 422-426, 1949.