

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

SAMUEL SCHIEVANO GROPPÓ

**Tortas de algodão e amendoim como matérias-primas para
produção de miscela etanólica, farelo e biodiesel**

Piracicaba

2015

SAMUEL SCHIEVANO GROPO

**Tortas de algodão e amendoim como matérias-primas para
produção de miscela etanólica, farelo e biodiesel**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011.

**Dissertação apresentada ao Centro de
Energia Nuclear na Agricultura da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências**

**Área de Concentração: Química na
Agricultura e no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. Marisa Aparecida
Bismara Regitano d'Arce**

Piracicaba

2015

AUTORIZO A 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

Groppi, Samuel Schievano

Tortas de algodão e amendoim como matérias-primas para produção de miscela etanólica, farelo e biodiesel / Samuel Schievano Groppi; orientadora Marisa Aparecida Bismara Regitano D'Arce. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.

111 p. : il.

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. Aflatoxinas 2. Biocombustíveis 3. Esterificação 4. Etanol 5. Micotoxinas
6. Óleos vegetais como combustíveis I. Título

CDU 662.756.3 : 665.117

Agradecimentos

A minha mãe Rosa Schievano Groppo, e ao meu pai Sérgio Luiz Groppo, por todo investimento em minha educação.

A minha irmã Heloísa Schievano Groppo pelos conselhos e conversas em geral de apoio.

A Júlia Hellmeister Trevilin, por todo amor, carinho, paciência e apoio em todo esse tempo, por me ajudar a manter o foco e equilíbrio, e principalmente estar ao meu lado nos períodos mais difíceis.

A Capes, pela bolsa de mestrado.

A minha querida orientadora Marisa Regitano d'Arce, por toda paciência durante o trabalho e por toda atenção e ensinamentos nesses anos todos de orientação.

A Naiane Sangaletti-Gerhard, por toda atenção, conselhos, amizade e pelas contribuições ao trabalho.

A Larrissa Borges Bueno Braga, pela ajuda nas análises do biodiesel.

A Maria Antonia Domingues, por toda ajuda na parte de aflatoxinas e contribuições no trabalho.

A Alessandra de Cássia Romero, pela ajuda e contribuição na parte de gossipol e pela disponibilidade em contribuir ao trabalho.

A equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras, que em maior e em menor grau, contribuíram sempre, com conversas, amizade e conselhos durante o tempo de execução do trabalho.

A André Danelon, Luiz Fernando Palma, Luiz Sansígolo, Mario Eduardo Nakamura, César Augusto Latanze, Gabriel Montagni, Guilherme Scagnolatto, Vinicius Tricta Pavan, Pedro Meneghel, Rafael Romero de Campos, Luciano “Barão”, Matheus “Akuático”, Luis Guilherme “Emule”, Leandro “Prezek”, Evandro “Pão”, Bruno “Citrovita” pela amizade e pelo eterno apoio.

A equipe atenciosa do CENA/USP da pós graduação, sempre solícitos e gentis no atendimento.

A bibliotecária do CENA/USP, Marília Ribeiro Garcia Henyei, pela atenção e gentileza.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

Resumo

GROOPPO, S. S. **Tortas de algodão e amendoim como matérias-primas para produção de miscela etanólica, farelo e biodiesel.** 2015. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

A produção no campo e o processamento da matéria-prima na produção de biodiesel correspondem a aproximadamente 70% do seu custo, o que demonstra a grande importância em buscar a viabilidade tecnológica e econômica de diferentes matérias-primas oleaginosas. A utilização do etanol como substituto do hexano no processo de extração de óleo de soja e do metanol na produção de biodiesel apresentou viabilidade energética produzindo biodiesel e farelo de boa qualidade. Assim, o objetivo deste trabalho foi agregar valor às tortas de algodão e amendoim pela extração do óleo utilizando etanol como solvente, visando a produção de biodiesel e de farelo destoxificado. A extração do óleo das tortas de amendoim e algodão com solvente etanol resulta em farelo e duas miscelas, uma rica em óleo (miscela rica) e outra rica em etanol (miscela pobre). A miscela pobre foi reutilizada no processo de extração e a miscela rica foi utilizada diretamente na produção de biodiesel sem a necessidade de dessolvantização e de etapas de refino. Foi testada a transesterificação direta das miscelas ricas em óleo (amendoim e algodão) com diferentes concentrações em razão molar (óleo:etanol), diferentes temperaturas e catalisador alcalino (NaOH). A miscela rica proveniente da torta de amendoim foi obtida após dois ciclos de extração com miscela pobre e um último ciclo com etanol anidro, apresentando eficiência de 56,9% e um teor de óleo residual no farelo de 4,52%. Já a produção de miscela rica em óleo de algodão foi realizada com um ciclo de extração com etanol anidro, 41,25% de eficiência do processo e 3,8% de óleo residual no farelo. Em sua composição, a miscela rica de amendoim apresentou 90% de óleo e 6,5% de etanol e a miscela rica de algodão 88% de óleo e 8% de etanol. A transesterificação de miscela rica em óleo de amendoim com catalisador alcalino alcançou rendimento de ésteres etílicos (RE) de 64,1% e 64,9% nas condições experimentais de: razão molar 1:12 e 1:9, concentração de catalisador 1,2% e 0,7% e temperatura de 70°C e 50°C, respectivamente. A miscela rica em óleo de algodão não formou biodiesel devido à acidez elevada das miscelas que levou à formação de sabões ao invés de ésteres etílicos. O farelo de amendoim proveniente da extração com etanol apresentou redução de aflatoxina após um ciclo adicional de extração com etanol 90° GL. A redução atingiu valores próximos a 50 ug/kg, limite permitido pela legislação atual. A retirada do gossipol do farelo de algodão através de hidrólise com miscelas acidificadas se provou possível. Em suma, tortas podem ser matérias-primas para a extração do óleo residual com etanol e subsequente produção de biodiesel com as suas miscelas ricas, com a concomitante destoxificação promovida pelo solvente.

Palavras-chave: Etanol. Biodiesel. Aflatoxinas. Gossipol.

Abstract

GROPO, S. S. Cotton and peanut cakes as raw materials for production of ethanolic miscella, meal and biodiesel. 2015. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

The field production and processing of the feedstock in the biodiesel production account for approximately 70% of the cost, which demonstrates the great importance in seeking technological and economic viability of different oil sources. The use of ethanol as a substitute for hexane in the soybean oil extraction process and methanol in the biodiesel production was demonstrated to be feasible, besides the good quality of the meal obtained. The objective of this study was to add value to cottonseed and peanut cakes for oil extraction using ethanol as a solvent, biodiesel production and high quality meal. The oil extraction from peanut and cottonseed cakes with ethanol results in meal and two micellae, one rich in oil (rich miscella) and the other rich in ethanol (poor miscella). The poor miscella was reused in the extraction process and the rich miscella was used directly in biodiesel production without the need for solvent recovery and any refining steps. Direct transesterification of the rich in oil (peanut and cotton) micellae was tested under different reaction conditions: molar ratio (oil:ethanol), different temperatures and alkaline catalyst (NaOH). The rich miscella from peanut cake was obtained after two cycles of extraction with poor miscella, and a last cycle with anhydrous ethanol, with 56.9% efficiency and a residual oil content of 4.52% the meal. The production of the rich cottonseed oil miscella was performed with one cycle of extraction with anhydrous ethanol, 41.25% of the process efficiency and 3.8% residual oil in the meal. Rich in peanut oil miscella showed 90% oil and 6.5% ethanol and the rich in cottonseed oil miscella had 88% oil and 8% ethanol. The yield of the direct transesterification of the rich in peanut oil miscella with alkaline catalyst achieved 64.1% and 64.9% ethyl esters (RE) under the experimental conditions: 1:12 to 1:9 molar ratio, 1.2% and 0.7% catalyst concentration and temperatures 70°C and 50°C respectively. The rich in cottonseed oil miscella did not produce biodiesel due to the high acidity leading to the formation of soap rather than ethyl esters. The aflatoxin content of the peanut meal from the extraction with ethanol was reduced after an additional cycle of extraction with ethanol 90°GL. The reduction reached values close to the legal limit 50 µg/kg. The removal of gossypol cottonseed meal by hydrolysis with acidified micellae proved to be feasible. In summary, cakes can be regarded as feedstocks for residual oil extraction with ethanol and subsequent biodiesel production from the rich micellae, with concomitant meal detoxification promoted by the solvent.

Keywords: Ethanol. Biodiesel. Aflatoxins. Gossypol.

Sumário

1. Introdução	15
Referências	16
2. Tortas resultantes da prensagem de grãos oleaginosos podem ser substrato para extração de óleo com etanol com vistas à produção de biodiesel e farelos destoxificados	18
Resumo.....	18
Abstract.....	19
2.1 História do biodiesel	20
2.2 Produção de Biodiesel	22
2.3 Matérias-primas	25
2.4 Extração do óleo	26
2.5 Álcool como receptor de acila.....	29
2.6 Catalisadores.....	30
2.7 Fatores que afetam a transesterificação.....	32
2.8 Aspectos econômicos e ambientais.....	33
2.9 Amendoim: histórico e seu papel no biodiesel.....	34
2.10 Algodão	36
2.11 Conclusão	37
Referências	38
3. Tortas de algodão e de amendoim como substrato para extração de óleo com etanol	51
Resumo.....	51
Abstract.....	52
3.1 Introdução	53
3.2 Materiais e Métodos	55
3.2.1 Testes preliminares	56
3.2.2 Obtenção das miscelas etanólicas	56
3.2.3 Torta de amendoim	58
3.2.4 Torta de algodão.....	58
3.2.5 Caracterização da torta	58
3.2.5.1 Teor de óleo da torta e do farelo	58
3.2.5.2 Umidade e material volátil.....	58

3.2.6 Caracterização das miscelas	58
3.2.6.1 Teor de material não volátil.....	59
3.2.6.2 Teor de lipídeos totais	59
3.2.6.3 Teor de álcool	59
3.2.6.4 Teor de água das miscelas rica e pobre.....	59
3.2.6.5 Acidez.....	59
3.2.7 Cálculo da eficiência de extração e rendimento	60
3.3 Resultados e discussão	60
3.3.1 Ensaios preliminares: Amendoim.....	60
3.3.2 Ensaios preliminares: Algodão	61
3.3.3 Ensaios no extrator de escala semi piloto	61
3.3.3.1 Amendoim.....	61
3.3.3.1.1 Caracterização de miscelas de amendoim	64
3.3.3.2 Algodão	67
3.3.3.2.1 Caracterização de miscelas	69
3.5 Conclusões.....	70
Referências.....	70
 4. Transesterificação direta das miscelas ricas em óleo de amendoim e algodão para produção de biodiesel	75
Resumo	75
Abstract	76
4.1. Introdução	77
4.2 Materiais e métodos	79
4.2.1 Material.....	80
4.2.2 Transesterificação química alcalina.....	80
4.2.3 Condições para a produção de biodiesel.....	81
4.2.4 Métodos analíticos.....	81
4.3 Resultados e discussão	82
4.3.1 Amendoim.....	82
4.3.2 Algodão	85
4.4 Conclusões.....	86
Referências.....	87

5.	Destoxificação da torta de amendoim e de algodão com etanol	92
	Resumo.....	92
	Abstract	93
5.1	Introdução	94
5.2	Materiais e métodos	96
5.2.1	Torta e farelo de amendoim.....	96
5.2.2	Caracterização de solventes e miscela	96
5.2.3	Processo de extração de aflatoxinas	96
5.2.4	Quantificação de aflatoxinas no farelo	97
5.2.5	Processo de extração do gossipol.....	98
5.2.6	Quantificação do gossipol livre.....	99
5.2.6.1	Extração do gossipol livre	99
5.2.6.2	Detecção e quantificação de gossipol	99
5.2.7	Determinação gossipol total.....	100
5.2.8	Análise estatística.....	100
5.3	Resultados e discussão	100
5.3.2	Gossipol	105
5.3.3	Gossipol total.....	106
5.4	Conclusões	107
	Referências	107
6.	Considerações finais.....	111

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação mundial em reduzir as emissões dos gases de Efeito Estufa e pela crescente variação do preço do petróleo, programas governamentais foram implementados incentivando a produção de combustíveis alternativos como o etanol e o biodiesel (ANGARITA et al., 2008). Desde 2004 com o lançamento do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel), a produção de biodiesel vem crescendo a cada ano, saindo de 736 mil litros em 2005 para quase 3,5 bilhões de litros em 2014 (ANP, 2015).

A busca por diferentes fontes oleaginosas fortalece as potencialidades regionais para a produção de matéria-prima e visa o desenvolvimento do biodiesel no Brasil. Atualmente a soja é a oleaginosa que possui maior organização em escala industrial, concentrando em média 80% da produção nacional de biodiesel (ANP, 2015). Entretanto a dependência de apenas uma oleaginosa torna o biocombustível refém das oscilações do preço da matéria-prima, afetando o preço do produto final. O uso de novas matérias-primas diversificará e ampliará a oferta de óleo, o que é muito importante para toda a cadeia de biodiesel se consolidar.

A utilização de etanol como solvente alternativo para obtenção de miscelas apresenta vantagens econômicas e ambientais sobre o hexano (BECKE; BELT; SMITH, 1948). O hexano é um derivado do petróleo (não renovável) e apresenta alta inflamabilidade e toxidez. Ao contrário, o etanol é oriundo de fonte renovável e de fácil manipulação e armazenamento (KNOTHE et al., 2006). O Brasil apresenta indústrias canavieiras bem consolidadas, o que permite melhores preços do etanol como solvente.

O óleo de caroço de algodão representa 4% da produção total brasileira de biodiesel, ficando atrás da soja, do sebo e futuramente será ultrapassado pelo dendê (ANP, 2015). O amendoim é o sexto óleo mais produzido no mundo e o caroço de algodão, o sétimo, ambos atrás da palma, soja, canola, girassol e palmiste (USDA, 2015). Porém, o uso do farelo destas oleaginosas perdeu muito espaço, principalmente para a soja, devido aos problemas com aflatoxina e do gossipol, entre outras limitações (CÂMARA, 2006; FREITAS; MARGARIDO; NEGRI NETO, 2003).

Assim, a utilização do etanol na extração do óleo nas tortas de amendoim e de caroço de algodão pode levar a um processo mais limpo, pela substituição de um solvente não renovável (hexano) por outro renovável (etanol). Este é o tema do capítulo 3. Além disso, as miscelas produzidas podem ser transesterificadas diretamente com etanol e catalisador químico alcalino, resultando em biodiesel de boa qualidade, tema do capítulo 4. Na extração com etanol, a obtenção de farelos livres dos compostos tóxicos (gossipol e aflatoxina) permitirá o uso deste coproduto na alimentação animal, agregando valor na cadeia produtiva de biodiesel destas oleaginosas. Isso é tratado no capítulo 5.

Com isso, esse trabalho apresenta, não só a possibilidade de recuperação do óleo remanescente nas tortas de amendoim e de caroço de algodão com o emprego do solvente alternativo, etanol, que pode ser esterificado a ésteres, bem como oferece a possibilidade de obtenção de farelos adequados e destoxificados para o consumo animal.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015, seção 4. Disponível em: www.anp.gov.br/?pg=76798. Acesso em: 01 de março de 2015.

ANGARITA, E. E. Y.; LORA, E. E. S.; COSTA, R. E.; LAMÔNICA, H. M.; FINGERUT, J.; RAMIREZ, G. A. S.; NASCIMENTO, M. A. R. Produção de óleos vegetais e biodiesel: tecnologia e análise de ciclo de vida. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp. 2008. p. 531-572.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 25, n.1, p. 7-9, 1948.

CÂMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. **Agronegócio de plantas oleaginosas:** matérias-primas para biodiesel. 1. ed. Piracicaba: ESALQ, 2006. v. 1, 256 p.

FREITAS, S. M.; MARGARIDO, M. A.; NEGRI NETO, A. Modelo de previsão para área plantada com amendoim das águas no estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 21-27, 2003.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 340p.

USDA, United States Department of Agriculture, Oilseeds: World, Markets and Trade. Acesso em: <http://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>. Acesso em: 23/05/2015.

2. Tortas resultantes da prensagem de grãos oleaginosos podem ser substrato para extração de óleo com etanol com vistas à produção de biodiesel e farelos destoxificados

Resumo

O biodiesel é produzido no Brasil, para suprir a demanda do B7 por praticamente dois tipos de matérias primas, que correspondem a quase 90% da produção atual. O algodão corresponde hoje a 4% dessa produção, sendo uma matéria-prima marginal e o amendoim tem participação pouco significativa até então. Matérias-primas oleaginosas podem ter seu óleo extraído por prensagem, que resulta em uma torta com quantidade ainda significativa de óleo, cujo restante é geralmente extraído com hexano, um solvente tóxico e derivado do petróleo. O etanol pode ser uma alternativa ao hexano como solvente, uma vez que no Brasil seu uso pode ser justificado graças a sua alta produção, devido a grande agroindústria canavieira no país. Além da extração do óleo, o etanol extrai outros componentes presentes na matéria-prima, que podem ou não ser tóxicos. No caso do amendoim e do algodão, o etanol pode interagir e remover compostos indesejáveis como a aflatoxina e o gossipol, produzindo farelo destoxificado. Para a produção do biodiesel, o processo mais aplicado é da catálise alcalina utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, e o metanol como receptor de acila. O etanol pode ser usado como receptor de acila, principalmente no Brasil, onde seu custo se equipara ao do metanol. O catalisador alcalino é o mais utilizado por ser mais barato e de rápida conversão, porém é exigente da pureza do óleo, sendo contra indicado o uso em óleos com acidez superior a 1 %. O presente capítulo tem como objetivo mostrar um pouco do histórico do biodiesel, de como é produzido e seus principais entraves. Além disso, mostrar a possibilidade do uso do etanol como solvente de extração de óleos das tortas de algodão e amendoim, com destaque para a possibilidade de destoxificação do farelo.

Abstract

Biodiesel is produced in Brazil to meet the demand for B7 from basically two feedstocks, corresponding to almost 90% of current production. Cottonseed corresponds today to 4% of this production, being a marginal source and peanut has negligible participation until now. Oil feedstocks can be extracted by pressing, resulting in the cake with significant residual oil, which is generally extracted with hexane, a toxic and petroleum derived solvent. Ethanol can be an alternative to hexane as a solvent, once in Brazil its use can be justified thanks to its high production, due to the importance of sugarcane agroindustry in Brazil. In addition to the oil extraction, ethanol extracts other components present in the feedstock, which may or may not be toxic. In the case of the peanuts and cottonseeds, ethanol can interact and remove undesirable compounds like aflatoxins and gossypol, generating a detoxified meal. For the biodiesel production, the most applied is the alkaline catalysis using sodium hydroxide (NaOH) as a catalyst and methanol as the acyl acceptor. Ethanol can be used as acyl acceptor, especially in Brazil, where its costs are equivalent to methanol. The alkaline catalyst is the most widely used because it is cheap and the reaction is fast, once the oil is pure, so it is not recommended for oils whose acidity is higher than 1%. This chapter aims to introduce some of the history of biodiesel, how it is produced and its main obstacles. In addition, it indicates the possibility of the use of ethanol as a solvent for oil extraction from cottonseed and peanut cakes, with emphasis on the possibility of meal detoxification.

2.1 História do biodiesel

Desde a criação do motor a diesel, Rudolf Diesel (1856-1913), seu criador, demonstrava amplo interesse em combustíveis à base de óleos vegetais e animais (SHAY, 1993). Esse interesse teve bastante aumento a partir dos anos de 1970 e 1980 com a elevação dos preços do petróleo no mercado mundial e o temor pelo fim do petróleo (KNOTHE et al., 2006).

O uso de óleos vegetais em misturas com o diesel ou diretamente em veículos foi muito comum em colônias africanas europeias e principalmente durante períodos de escassez mundial durante a Segunda Guerra Mundial com destaque além da África, para China, Índia e Alemanha (CHENG, 1945; KNOTHE et al., 2006). No Japão há referência do uso de óleo refinado de soja em navios de guerra (KNOTHE et al., 2006).

Já no pós-guerra, cresceu a preocupação com o maior uso do petróleo e possíveis crises com a redução das reservas. Neste período, o uso de óleos vegetais puros em substituição ao diesel já estava sendo testado em motores de ciclo Diesel (BAKER; SWEIGERT, 1947). Entretanto, foi observado que o uso de óleo vegetal puro acarretava sérios danos ao motor de veículos a diesel, principalmente devido a sua alta viscosidade que levava ao entupimento em bicos injetores e depósitos em vários pontos do motor (MA; HANNA, 1999; KNOTHE et al., 2006). Até misturas de óleo de caroço de algodão e de milho com o diesel comum foram testadas visando melhorar a combustão e prolongar a vida útil do motor (KNOTHE et al., 2006).

No Brasil os estudos sobre combustíveis alternativos começaram na década de 1920 com o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) (ANGARITA et al., 2008). Durante a Segunda Guerra Mundial o governo brasileiro proibiu as exportações de óleo de caroço de algodão, pois este poderia vir a substituir o óleo diesel importado em um possível momento de necessidade (KNOTHE et al., 2006).

Mas o baixo preço do petróleo fez com que o interesse no uso de óleos vegetais como combustível diminuísse. Esse panorama se alterou na década de 1970. Os preços do petróleo no mercado internacional se elevaram bastante, tornando a importação e uso de diesel de petróleo muito custoso à economia

brasileira. Esse acabou sendo o impulso para o governo começar a aprovar medidas para buscar alternativas para diminuir o uso de petróleo (SHAY, 1992).

Nessa esteira surgiu o Pró-Álcool (Programa Nacional do Álcool) em 1975 e juntamente proposto o Pró-óleo ou pró-diesel (Plano de Produção de Óleos Vegetais), criado apenas em 1980, ambos na tentativa de substituir o petróleo em grande escala (ANGARITA et al., 2008; SANGALETTI, 2012; BIODIESELBR, 2015). O Pró-óleo tinha o ambicioso objetivo de incrementar a produção nacional de óleos vegetais, diminuindo o seu preço, antes de realizar a mistura de 30% do óleo vegetal no diesel e futuramente a sua integral substituição (BIODIESELBR, 2015).

Entretanto, por falta de incentivo do governo, o Pró-óleo não avançou. Enquanto isso, a Europa, os EUA e a Malásia, com colza (canola), soja e palma, respectivamente, atingiam sucesso em pesquisas e na Europa na produção do biodiesel a partir das matérias-primas oleaginosas mais produzidas em cada localidade (SANGALETTI, 2012; BIODIESELBR, 2015).

A Europa sempre liderou e lidera até hoje a produção de biodiesel, com destaque para a Alemanha e a França. Os EUA são o maior país produtor e o Brasil aparece na quarta colocação (IEA, 2012; BIODIESELBR, 2015).

Com nova alta do petróleo somado ao não desenvolvimento do Pró-óleo, em 1983 o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Óleos Vegetais- OVEG, com foco no biodiesel. Esse programa testou o biodiesel em diversos veículos em uma alta quilometragem. Na década de 90, utilizando biodiesel de soja da ASA (American Soybean Association), algumas cidades testaram em ônibus o combustível (BIODIESELBR, 2015).

Com a queda dos preços do petróleo no mercado mundial em 1986, o Pró-Álcool entrou em colapso e o OVEG foi deixado de lado. O Governo endividado cortou o subsídio do etanol, que enfrentou crises de abastecimento e aumento de preço, perdendo a confiança do consumidor (BIODIESELBR, 2015).

Somente em 2002 o governo retomou o projeto de substituição do combustível, criando o PROBIOFUEL (Programa Nacional de Desenvolvimento do Biodiesel) que visava ao desenvolvimento, das tecnologias de produção, de industrialização e de uso de Biodiesel e de misturas com diesel, a partir de óleos vegetais puros e residuais, produzidos regionalmente (BRASIL, 2015).

Em 2004 o governo instituiu o PNDB (Programa Nacional de Produção de Biodiesel e Uso de Biodiesel) com início em 2005 e em vigor atualmente (ANGARITA et al., 2008; BRASIL, 2015). O programa visava o estímulo à produção e uso do biodiesel com sustentabilidade, buscando a inclusão social e geração de tecnologia, empregos e renda (BRASIL, 2015). Com o programa foi criada a lei de obrigatoriedade da mistura do biodiesel ao diesel comum, que atualmente está em 7% (ANP, 2015).

O Brasil hoje produz aproximadamente 3,5 bilhões de litros de biodiesel, em um valor que cresce todo ano e com uma capacidade instalada para produzir quase 8 bilhões de litros (ANP, 2015). Essa quantidade de biodiesel gera economia ao país de um bilhão de dólares com a economia da importação de 1,12 bilhões de litros de diesel (UBRABIO, 2015). Isso demonstra a importância do biodiesel no balanço econômico brasileiro, já que o diesel brasileiro é feito de petróleo importado. Com o aumento da mistura há economia de petróleo usado e de importações, além, é claro, dos benefícios sociais e ambientais (SANGALETTI, 2012).

O setor de energia, após 2011, enfrenta uma crise muito grande devido à grande capacidade ociosa das usinas do setor e pela contenção ao aumento da mistura imposta pelo governo. Esse cenário só se alterou em 2014 com o advento do B7 após longos apelos do setor. Com o aumento da mistura, o Brasil pode saltar para a segunda colocação mundial, podendo atingir 4,2 bilhões de litros produzidos (UBRABIO, 2015).

2.2 Produção de Biodiesel

Como visto no item anterior, a proposta de se utilizar óleos vegetais como combustível é bastante antiga, mas a queima direta pode acarretar sérios danos ao motor em longo prazo (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Além da dificuldade com a alta viscosidade, a baixa volatilidade e a reatividade da cadeia de hidrocarbonetos insaturados dos óleos vegetais causam problemas no motor quando utilizados por muito tempo. Os ácidos graxos poliinsaturados são susceptíveis à polimerização e à formação de gomas devido à oxidação durante a estocagem e à polimerização provocada pela alta temperatura e pressão durante a combustão. A goma não queima completamente, resultando depósitos carbonizados e, consequente entupimento dos bicos injetores,

comprometendo a vida útil do motor (SHAY, 1993; MA; HANNA, 1999; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

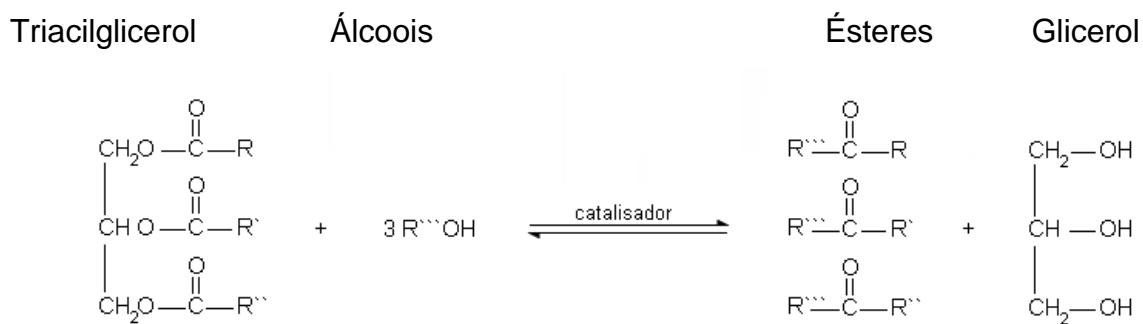
Na busca pela diminuição da viscosidade dos óleos vegetais, foram estudados diversos processos, entre eles: diluição, microemulsificação, pirólise e reação de transesterificação com álcool de cadeia curta (MA; HANNA, 1999; CASTRO; LIMA; PINHEIRO, 2010).

A diluição foi um processo estudado no Brasil pela Caterpillar. O processo consiste na mistura do óleo vegetal puro com o diesel de petróleo. Foram testadas misturas com até 20% de óleo vegetal. Entretanto, apesar de manter a potência do motor sem a necessidade de ajustes mecânicos, com o tempo o motor perdeu desempenho devido à formação de compostos indesejáveis (carvão, espessamento e geleificação do óleo) (MA; HANNA, 1999; SINGH; SINGH, 2010).

Já a pirólise ou craqueamento consiste no aquecimento do óleo a temperaturas muito altas (300-500°C) somadas às altas pressões, ou o aquecimento acompanhado da ação de um catalisador na ausência de ar ou oxigênio. Quando aplicado em óleos vegetais resulta em alcanos e alcenos, em sua maior parte, além de alcadienos, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e produtos gasosos, podendo ter rendimento de 80%. (ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983; MA; HANNA, 1999; CASTRO; LIMA; PINHEIRO, 2010).

A microemulsificação é um processo em que se mistura o diesel, óleo vegetal, álcool, surfactantes e cetano em proporções adequadas (MA; HANNA, 1999; FERNANDO; HANNA, 2004). As microemulsões produzidas são definidas como dispersões coloidais termodinamicamente estáveis (SCHAWB; BAGBY; FREEDMAN, 1987). Assim como a mistura de óleo diesel e óleo vegetal puro, a microemulsão pode ser denominada “combustível híbrido” (BALAT, 2007).

A conversão em biodiesel mais conhecida e utilizada atualmente é a transesterificação ou alcoólise (LIN; LIN, 2006; BARNWALL; SHARMA, 2005). Esse processo é a reação entre óleos vegetais ou animais (triacilgliceróis) com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol), na presença de um catalisador, formando ésteres alquílicos e glicerol (MA; HANNA, 1999; BALAT, 2007). A transesterificação é representada abaixo:



Etapas da reação:

- 1 – triacilglicerol (TAG) + álcool \longrightarrow diacilglicerol (DAG) + éster
- 2 – diacilglicerol (DAG) + álcool \longrightarrow monoacilglicerol (MAG) + éster
- 3 – monoacilglicerol (MAG) + álcool \longrightarrow glicerol + éster

(Fonte: BALAT, 2007).

Os catalisadores empregados na reação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os homogêneos se dividem em ácidos e alcalinos, sendo esse último tipo o mais utilizado no Brasil e no mundo (SANGALETTI, 2012; BORGES, 2014). A catálise alcalina é mais utilizada devido ao baixo custo de obtenção e emprego de alcoolatos de sódio e potássio, além de exigirem um baixo tempo de reação com altos rendimentos (KNOTHE; DUNN, 2005; MARCHETTI; MIGUEL;ERRAZO, 2007; CANACKI; VAN GERPEN, 1999).

Os catalisadores ácidos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico são usados em matérias primas de baixa qualidade em que o emprego dos catalisadores alcalinos não é viável (CAO et al., 2008). Os catalisadores heterogêneos incluem resinas trocadoras de íons, complexos metálicos, polímeros orgânicos e os biocatalisadores (enzimas), com a vantagem de se poder filtrar e reutilizar o catalisador em novas reações (BALAT, 2007; ZABETTI; WAN DAUD; AROUA, 2009; SANGALETTI, 2012).

A transesterificação pode ser realizada sem catalisadores com álcool em seu estado supercrítico (SAKA; KUSDIANA, 2001; RANGANATHAN et al., 2008), por microondas (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; LIAO; CHUNG, 2011), ultrassom (JI et al., 2006; DENG; FANG; LIU, 2010; LAM; LEE; MOHAMED, 2010) ou cavitação hidrodinâmica (JI et al., 2006).

O Brasil possui grande potencial para a produção de biocombustível por ser grande produtor agrícola principalmente de cana-de-açúcar e de oleaginosas. A soja

é uma das principais “commodities” produzidas pelo país e hoje representa mais de 70% do biodiesel produzido no país (ANP, 2015). As demais matérias-primas que vem sendo usadas efetivamente são sebo, óleo de caroço de algodão, óleo de palma e óleo de fritura (ANP, 2015). O etanol cuja tecnologia de produção é totalmente conhecida em nosso país, referência mundial atualmente, oferece uma boa alternativa na produção de ésteres etílicos, por ser de fonte renovável e incentivada pelo governo (BRASIL, 2015).

2.3 Matérias-primas

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas: soja, canola (colza), palma (dendê), amendoim, mamona, girassol, caroço de algodão, farelo de arroz, camelina, coco, pequi, macaúba, tucumã, babaçu (BILICH; DA SILVA, 2007; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; HAAS; FOGLIA, 2006; LIMA; CASTRO, 2010; SORIANO JUNIOR; NARANI, 2012; PAULA et al., 2011).

A escolha da matéria-prima é um ponto importante na implantação de qualquer programa de desenvolvimento biodiesel, já que ela representa de 70 a 80% dos custos de produção (HASS; FOGLIA, 2006; CASTRO; LIMA; PINHEIRO, 2010; HAAS, 2007; MA; HANNA, 1999). É de suma importância a busca por diferentes matérias-primas, a fim de diminuir custos e evitar dependências. Além disso, há uma busca por óleo e matérias-primas não comestíveis, de modo a diminuir a crítica sobre o biodiesel em relação à produção de alimentos, e encarecê-los (SANGALETTI, 2012). Entre as alternativas estudadas estão: óleo de fritura (ALCANTARA et al., 2000; FELIZARDO et al., 2006; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRIGUES-REINARES, 2007; LAM; LEE; MOHAMED, 2010), sebo bovino (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998; ALCANTARA et al., 2000; KURZIN et al., 2007), pinhão-manso (*Jatropha curcas*) (TIWARE; KUMAR; RAHEMAN, 2007), óleo de nim (*Azadirachta indica*) (RAGIT et al., 2011), castanha da índia (*Sterculia foetida*) (BINDHU et al., 2012), microalgas, leveduras e fungos (MIAO; WU, 2006; CHISTI, 2007; SINGH; SINGH, 2010), gordura de frango (SINGH; SINGH, 2010), entre outros materiais graxos.

A matéria-prima escolhida também varia de acordo com a região, sendo geralmente a mais abundante, de mais fácil emprego e teoricamente de menor custo (HAAS; FOGLIA, 2006). Nos EUA escolheu-se a soja, na Europa, a canola/colza, no

sudeste asiático, a palma. No caso do Brasil, a oferta de matérias-primas é bastante diversificada. No Norte, a palma (dendê) e a soja são as fontes potenciais; no Nordeste, mamona, palma (dendê), babaçu, soja e algodão; no Centro Oeste, soja, algodão, mamona e girassol; no Sudeste, soja, mamona, algodão e girassol; no Sul girassol, soja, canola e algodão, segundo a ANP (2015). Na prática, outras alternativas também são utilizadas (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Matéria-prima para produção de biodiesel por região

Matéria prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro Oeste	Sudeste	Sul
Soja	87,15%	50,68%	84,44%	46,44%	71,27%
Sebo bovino	12,85%	22,06%	12,24%	48,32%	27,02%
Algodão		20,42%	1,75%	2,69%	
Outros*		6,09%	0,46%	1,12%	0,36%
Fritura		0,03%	1,00%	1,43%	0,50%
Gordura de Porco			0,03%		0,81%
Gordura de Frango			0,08%		0,04%
Palma		0,72%			

*Outras fontes de materiais graxos não representativos: amendoim, girassol, mamona, pinhão manso, nabo forrageiro, etc. Fonte: ANP (2015).

2.4 Extração do óleo

Para se extrair o óleo de grãos ou frutos há dois tipos de processos: extração por prensagem ou por solvente (DORSA, 2004). A extração por prensagem é mais indicada para grãos ou frutos com elevado teor de óleo, geralmente acima dos 30% (BORGES, 2014). Antes do processo de extração é preciso preparar o grão, diminuindo o seu tamanho e aquecendo-o, aumentando assim o rendimento do processo (REGITANO d'ARCE, 2006).

A extração por solvente teve sua patente registrada pelo francês Deiss no século XIX e neste mesmo século virou um processo industrial na Europa. Os solventes mais empregados na época eram o dissulfeto de carbono, uma mistura de hidrocarbonetos, o tricloroetileno e o etano (JOHNSON; LUSAS, 1983).

O mecanismo para extração de óleos de frutos e grãos envolve os processos de: lixiviação, lavagem, difusão e diálise. O material oleaginoso é geralmente preparado por quebra, condicionamento e laminação. Estas operações deformam as células, rompendo a parede celular dos esferossomos, facilitando a extração do óleo (JOHNSON; LUSAS, 1983).

Os extratores mais comuns são os de células rotatórias (Rotocélula) e o sistema de contracorrente com recirculação de miscela. Ambos atuam da mesma maneira em que a matéria-prima oleaginosa se movimenta em esteiras ou câmaras em que receberá diversos banhos com solvente até ao final do processo o material sair esgotado em óleo (ALMEIDA; RAVAGNANI; MODENES, 2010; REGITANO d'ARCE, 2006). Segundo Johnson e Lusas (1983) o solvente ideal deve atender alguns requisitos como: alta seletividade por compostos lipídicos; baixa toxicidade aos seres vivos; fácil recuperação; baixa inflamabilidade; estabilidade à luz, calor e água; não reatividade com o óleo, farelo e equipamentos; alta pureza; e baixo custo. O solvente mais utilizado atualmente é o hexano. Entretanto, outros solventes alternativos já foram utilizados como o n-heptano e os alcoóis como o isopropanol, propanol e etanol que atingiram rendimentos semelhantes ao hexano (GANDHI et al., 2003).

A extração com etanol resulta em óleos de coloração mais intensa e com mais fosfolípideos do que os extraídos com hexano. Comparado ao óleo bruto recuperado de vários solventes, o óleo proveniente do etanol é o que apresenta menor intensidade de cor e concentração de ácidos graxos livres (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948).

O etanol, devido às características moleculares que lhe permitem interação a grupos polares e apolares, consegue extraír além de óleo, açúcares, fosfolipídeos, pigmentos, toxinas e compostos antinutricionais do farelo. O farelo é mais claro e com sabor mais suave, com a eliminação do sabor de feijão cru da soja (BECKEL; BELTER; SMITH, 1944; 1948; SANGALETTI et al., 2009; SANGALETTI, 2012).

A soja possui substâncias, tais como, inibidores de proteases, lectinas, fitatos, saponinas, e oligossacarídeos que interferem negativamente na digestibilidade e na qualidade do farelo (NWOKALO, 1996; REGITANO-D'ARCE, 2006b). O tratamento térmico inibe e desnatura essas substâncias, desde que aplicado em tempo ideal, já que o excesso pode desnaturar as proteínas do farelo (LEHNINGER, 2006).

O amendoim e o algodão também apresentam compostos tóxicos que limitam o uso de seus respectivos farelos. A aflatoxina está presente no farelo de amendoim, e ainda não há um tratamento específico e nem controle cultural para a sua remoção no farelo. A aflatoxina é uma toxina produzida pelo fungo do gênero *Aspergillus*, apresentando elevada periculosidade por acumular no organismo, se ingerida em grandes quantidades, podendo provocar tumores (BENNETT; KLICH, 2003; REDDY; RAGHAVENDER, 2007; FONSECA; REGITANO D'ARCE, 1993). Porém, o uso de etanol como solvente na extração de óleo demonstrou ter potencial na remoção da aflatoxina em amendoim (FONSECA; REGITANO d'ARCE, 1993).

O gossipol ($C_{30}H_{30}O_8$) é um pigmento polifenólico amarelo presente no caroço do algodão, confinado em glândulas especiais (glândulas de gossipol), perfazendo 20,6 a 30% do peso dessas glândulas. Este composto possui vários subtipos, todos com propriedades semelhantes. As mudanças em sua conformação estão relacionadas ao local das glândulas que o produzem: planta, folhas, flor ou semente. Sua função na planta é a de defesa da planta contra fungos e insetos. (STIPANOVIC, 1988; LIU et al., 1999).

Entretanto, essa substância, de forte coloração amarela, é uma toxina potente que interfere no aproveitamento de elementos minerais durante a digestão, formando complexos estáveis com cátions como o ferro, podendo provocar anemia, inclusive em humanos. O gossipol é considerado tóxico a animais monogástricos, pois ele pode causar debilidade muscular, edema cardíaco e outros prejuízos econômicos decorrentes da queda do desempenho, além de esterilidade de reprodutores inclusive em ruminantes (KENAR, 2006). O gossipol pode ser inativado por tratamentos térmicos, embora o uso destes processos térmicos possa formar complexos inertes e não digestíveis entre o gossipol e a proteína (TANKSLEY JUNIOR, 1992; KENAR, 2006). Sua toxidez pode ser prevenida pela adição de sais de ferro à dieta, como sulfato ferroso, utilizado na proporção 1:1 (ferro:gossipol livre). O ferro forma um complexo insolúvel e irreversível com o gossipol no trato intestinal, evitando sua absorção (CHIBA, 2001).

A redução significativa do gossipol foi alcançada por Hron et al. (1992 e 1994) e Hron e Koulton (1984) em que os autores empregaram etanol na extração do óleo juntamente com alguns ácidos como o cítrico e o fosfórico, o que demonstra mais um benefício proporcionado pelo etanol como substituto do hexano.

Independentemente da forma de extração do óleo, cada matéria-prima apresenta uma composição em ácidos graxos característica. Os ésteres alquílicos formados permanecem com a mesma estrutura dos ácidos graxos presentes na fonte graxa, com isso a composição dos ácidos graxos interfere diretamente na qualidade do biodiesel (RAMOS et al., 2003; BRINDE, 2006). A Tabela 2.2 apresenta a composição em ácidos graxos das principais oleaginosas atualmente aplicadas na produção de biodiesel no mundo.

Tabela 2.2 – Composição em ácidos graxos (%) do óleo das principais oleaginosas para produção de biodiesel

	Palmítico (16:0)	Palmitoléico (16:1)	Esteárico (18:0)	Oléico (18:1)	Linoléico (18:2)	Linolênico (18:3)	Esteáridônico (18:4)	Ricinoléico
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3		
Algodão	28,7		0,9	13,0	57,4			
Sebo	23,3	0,1	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9	
Canola	3,5		0,9	64,1	22,3	8,2		
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9			
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1	
Mamona	1,1		3,1	4,9	1,3			89,6

Fonte: Singh e Singh (2010)

O grau de insaturação do ácido graxo influencia a qualidade do óleo e, por consequência, dos seus ésteres. Quanto maior o número de insaturações na molécula, mais suscetível o óleo ou o seu biodiesel é à oxidação. Por outro lado, uma grande quantidade de ácidos graxos saturados torna o biodiesel vulnerável em climas temperados, devido ao seu baixo ponto de solidificação (RAMOS et al., 2003; BRINDE, 2006). Os ácidos graxos que mais fortemente limitam a qualidade de fluxo no frio e a viscosidade do biodiesel são o palmítico e o esteárico (BRINDE, 2006). Parâmetros desta origem tornam difícil a escolha da matéria-prima para atender todos os requisitos regionais desejáveis quanto a estabilidade oxidativa e solidificação em dias frios.

2.5 Álcool como receptor de acila

O álcool tem a função, na produção de biodiesel, de substituir a molécula de glicerol, conferindo assim novas propriedades ao biodiesel, entre elas a menor viscosidade (Li et al., 2013).

Metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol e isobutanol estão entre os álcoois mais testados e utilizados para a produção de biodiesel (NIMCEVIC et al., 2000). Preferencialmente se opta pelos de cadeia mais curta, conferindo melhores características ao biocombustível (BORGES, 2014).

Os dois álcoois mais utilizados industrialmente são o metanol e o etanol. O metanol é proveniente do refino de petróleo e é o mais utilizado, principalmente devido ao seu baixo custo no mundo todo (HAAS; FOGLIA, 2006; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Já no Brasil e nos Estados Unidos se justifica o uso do etanol, devido a sua larga produção (HASS; FOGLIA, 2006; GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008; QUINTERO et al., 2008). Além disso, é renovável e não tóxico, trazendo uma maior sustentabilidade ao biodiesel.

A reação de transesterificação exige a utilização de uma proporção estequiométrica maior do que a teórica (3:1 etanol/óleo), devido a sua reversibilidade (STAVARACHE et al., 2003; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2005). Esse excesso é para o deslocamento da reação em favor da formação de produtos (biodiesel) (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

O metanol por ser uma molécula menor que o etanol, possui uma polaridade menor. Com isso a sua separação entre glicerol e ésteres metílicos, após a transesterificação, é melhor. O etanol, por apresentar certa polaridade, tende a formar emulsões, ajudado pelos mono e diglicerídeos, que dificultam a separação de fases (ZHOU; KONAR; BOOCOCK, 2003).

2.6 Catalisadores

“Catalisador” é denominada qualquer substância que aumente a velocidade de uma reação, por meio da diminuição da energia de ativação necessária para a reação ocorrer (BORGES, 2014).

Em uma reação industrial esses compostos são muito importantes. Para o biodiesel os catalisadores são divididos em dois grupos, os homogêneos, que se dissolvem em fase única na reação, e os heterogêneos que não se misturam com as substâncias da reação (BROWN; HOLME, 2010).

Os catalisadores mais utilizados na produção de biodiesel são os homogêneos alcalinos (NaOH e KOH) e os alquilados metálicos (metóxido ou

etóxido de sódio), que são de baixo custo e de alta eficiência (rendimento por tempo de reação) (KNOTHE; DUNN, 2005; MENEGHETTI et al., 2006; CANACKI; VAN GERPEN, 1999). Mas esses catalisadores apresentam uma limitação, pois se o teor de ácidos graxos livres e/ou teor de água for elevado na matéria-prima graxa, o rendimento da reação diminui (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984; MA; CLEMENTS; HANNA, 1998).

Para matérias-primas com elevada acidez e teor de água, tais como gorduras animais e óleo de fritura, os catalisadores mais indicados são os ácidos (HASS; FOGLIA, 2006; CAO et al., 2008), sendo o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido sulfônico e fosfórico os mais utilizados (SENDZIKIENE et al., 2004; KURZIN et al., 2007). Há uma alta conversão de ésteres, porém em um tempo muito maior do que com catalisadores alcalinos, além da corrosão de equipamentos (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; MARCHETTI; MIGUEL;ERRAZU, 2007).

Os catalisadores homogêneos por se misturarem facilmente às substâncias têm distribuição mais homogênea e reação mais rápida e facilitada. Contudo a recuperação dos mesmos é difícil, sendo, ao final do processo, descartados como resíduos, o que proporciona desvantagens ao meio ambiente (MBARAKA; BRENT; SHANKS, 2006).

Já os heterogêneos apresentam como principal vantagem a possibilidade de recuperação do catalisador após a reação de transesterificação, e possível reutilização (HAAS; FOGLIA, 2006; ZABET; WAN DAUD; AROUA, 2009). Os catalisadores insolúveis incluem sílicas e zeóliticas (MBARAKA; BRENT; SHANKS, 2006), complexos metálicos como estanho, chumbo, zinco, ferro, entre outros (ABREU et al., 2003; ABREU et al., 2005), guanidinas em polímeros orgânicos (SCHUCHARDT et al., 1998; PETER et al., 2002), e lipases imobilizadas em diferentes suportes (WATANABE et al., 2000; NARANJO et al., 2008; RODRIGUES et al., 2008; SHAO et al., 2008).

O catalisador heterogêneo químico ou enzimático já foi testado na produção de ésteres etílicos a partir da miscela rica em óleos. Borges (2014) fez uso de catalisador heterogêneo fosfato de potássio tribásico (K₃PO₄), em miscela rica etanólica de soja, obtendo bons rendimentos, porém com baixa conversão em reações com catalisador recuperado e reutilizado. Sangaletti et al. (2013) fez uso de lipases na transesterificação de miscela rica etanólica de soja. A enzima Novozym®435, uma lipase imobilizada de *Candida antarctica* B, alcançou

rendimento de ésteres etílicos de 85% em meio livre de cosolvente e 94% em meio com tec-butanol. Neste estudo, o reuso do catalisador foi comprometido devido aos fosfolipídeos presentes na miscela.

Os catalisadores enzimáticos ganham interesse crescente nas pesquisas com biodiesel, por apresentarem um processo mais limpo, além de poderem trabalhar com temperaturas mais baixas, em torno de 30°C (SHIMADA et al., 2002).

Atualmente a Novozym®435 é a lipase mais investigada como catalisador enzimático na produção de biodiesel (WATANABE et al., 1999; SAMUKAWA et al., 2000; SHIMADA et al., 2002; DU et al., 2004; Li et al., 2006; ROYON et al., 2007; HERNANDÉZ-MATÍN; OTERO et al., 2008; OGNJANOVC; BREZBRADIC-JUGOVIC, 2009; AZÓCAR et al., 2010; SANGALETTI et al., 2013).

2.7 Fatores que afetam a transesterificação

Os principais fatores que afetam a reação de produção de biodiesel são: teor de ácidos graxos livres e água, tempo e temperatura de reação, tipo e quantidade de catalisador e razão molar do álcool em relação ao óleo. Resumidamente, a qualidade da matéria-prima e as condições reacionais são os principais fatores (KNOTHE et al., 2006).

Para a determinação da viabilidade química e econômica de uma matéria-prima, o teor de água e de ácidos graxos livres são dois parâmetros muito importantes (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Esses dois fatores afetam o rendimento da reação, principalmente quando se faz uso de catalisador alcalino. Quando o teor de ácidos graxos livres no óleo está acima de 1%, a reação de saponificação é favorecida em presença de catalisador alcalino (NaOH). Ao invés de formar ésteres, há a formação de sabões que prejudicam também a separação da glicerina da fase éster devido à formação de emulsão (MA; HANNA, 1999).

Contudo esse problema pode ser contornado de algumas formas: adição de mais catalisador, esterificação e posterior transesterificação e neutralização antes da reação de transesterificação (MEHER; NAGAR; SAIK, 2004; HAAS et al., 2003; ZHANG et al., 2003; VELJKOVIC et al., 2006). As formas mais utilizadas pela indústria são a neutralização antes da reação do óleo, ou o ajuste na concentração de catalisador. Apesar de muitos autores apontarem que teores entre 0,5% e 1% de ácidos graxos livres no óleo já representam perdas, muitos trabalhos provam que

com ajustes na razão molar e na concentração de catalisador esse limite pode subir para 3% (MEHER; NAGAR; SAIK, 2004; SINGH; SINGH, 2010; FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

A água também contribui para a saponificação (MA; HANNA, 1999). Ma, Clements e Hanna (1998) constataram que com o aumento do teor de água o rendimento de ésteres metílicos reduziu drasticamente. Neste caso, os catalisadores enzimáticos e ácidos são os mais recomendados porque toleram elevados teores de água e de ácidos graxos livres. Porém fatores como o preço dos catalisadores enzimáticos, o tempo até 60 vezes maior e o risco de corrosão com o uso de ácidos limitam seu uso (DABDOUB; BROZEL, 2006).

A variável mais importante que afeta a produção de ésteres é a razão molar álcool:óleo (RM). Apesar da proporção teórica de álcool:óleo ser de 3:1, para o maior rendimento da reação é necessária a adição de um excesso de álcool, uma vez que o excesso de reagente (álcool) desloca o equilíbrio da reação para formar o produto (MEHER; NAGAR; SAIK, 2006; KNOTHE, 2006; MITTELBACH; TRATHNIGG, 1990).

A temperatura e o tempo da reação ficam dependentes da composição da matéria-prima principalmente, isto é, quanto maior a temperatura empregada, menor a viscosidade do óleo e maior a velocidade da reação química. A menor viscosidade permite um maior contato entre o catalisador e os demais reagentes, principalmente quando é utilizado um catalisador heterogêneo (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1986). Com matérias-primas de elevada acidez e teor de água, o aumento da temperatura pode intensificar a saponificação, por isso a catalise alcalina faz uso de temperaturas entre 45 e 60°C (DABDOUB; BROZEL, 2009).

2.8 Aspectos econômicos e ambientais

Os aspectos econômicos podem se basear em 3 partes: matéria-prima, processamento e logística (MA; HANNA, 1999). Estudos tentam integrar o processamento e produção do óleo com a produção de biodiesel, visando diminuir etapas de processo e gastos logísticos. Contudo, o problema relacionado ao transporte e armazenamento de grãos e do farelo tem sido um empecilho, pois se a indústria ficar perto da produção de matéria-prima, ou perto do consumidor, aumenta a distância de transporte da matéria-prima ou do coproduto (farelo) (CASTRO; LIMA;

PINHEIRO, 2010). Por isso deve se haver estudos de viabilidade tanto econômica como energética de modo a se buscar uma melhor solução.

Ferrari, Oliveira e Scabio (2004), Sangaletti-Gerhard et al. (2014), Pimentel e Paztec (2005) e Cavaletti e Ortega (2010) procuraram estudar a cadeia produtiva do biodiesel de diferentes oleaginosas pela análise de fluxo de materiais, fluxo de energia, emergia e análise de ciclo de vida. Desse modo, entre outros autores, tenta-se confirmar se há mesmo uma vantagem ambiental tantas vezes afirmada do biodiesel em relação ao diesel de petróleo. Com as análises de toda a cadeia produtiva, se constatou que o maior gasto e gargalo energético da cadeia do biodiesel estão na produção da matéria-prima no campo, o que mostra a necessidade da diminuição desse gasto nessa etapa, contribuindo para um maior ganho ambiental na utilização do biodiesel.

2.9 Amendoim: histórico e seu papel na produção de biodiesel

O Brasil é um país que apresenta condições naturais satisfatórias para o cultivo do amendoim de qualidade tanto pelo clima quanto pelos solos. Depois da soja, o amendoim é a leguminosa mais plantada em todo o mundo, por seu alto teor de proteína e lipídios insaturados. Na safra de 2014/2015 a área plantada de amendoim no Brasil foi de aproximadamente 95 mil hectares, resultando em uma produção de 288 mil toneladas, sendo que o Estado de São Paulo foi responsável por mais de 80% do total dessa produção (CONAB, 2015). Em São Paulo, o maior estado produtor de amendoim do país, a cultura apresenta problemas de expansão devido à indisponibilidade de terras para o seu crescimento. Um dos motivos é a menor renovação dos canaviais, com a qual faz a rotação de cultura. Em torno de 80% da produção é destinada aos mercados da Europa.

Segundo Godoy et al. (1982), o amendoim possui uma grande diversidade de formas de consumo dos seus grãos, “in natura” (como confeitos) ou processados industrialmente a óleo e farelo.

A produção nacional de amendoim aumentou consideravelmente nos últimos anos, ocasionado por alguns fatores que impulsionaram esse aumento, como a intensificação do uso de cultivares do tipo rasteiro em conjunto com a mecanização nas etapas de plantio e colheita da cultura. Isto ocorreu principalmente no Estado de São Paulo, onde o amendoim é cultivado como rotação de cultura com a cana-de-

açúcar ou como opção de segunda safra, correspondendo a mais de 80% da produção nacional de vagens de amendoim (77,9 mil hectares), segundo a CONAB (2015).

Segundo Godoy et al. (1982), o amendoim possui uma grande diversidade de formas de consumo dos seus grãos, “in natura” (como confeitos) ou processados industrialmente a óleo e farelo. Por isso, é consumido em todo território nacional e em muitos países do mundo por ser um grão de sabor único e pela enorme versatilidade que apresenta como forma de consumo, podendo ser consumido na forma salgada, doce ou processado pela indústria de diversas outras formas, além da alta qualidade nutricional. Para se ter ideia da importância desse grão na economia mundial, vale a pena ressaltar que é o sexto óleo mais produzido mundialmente (USDA, 2015).

Dificilmente o amendoim é comercializado do produtor direto para a indústria, geralmente a presença do cerealista ou de cooperativas é constante. Estes intermediadores têm como função avaliar a qualidade do grão e a presença de aflatoxina, que pode depreciar o valor do produto. A aflatoxina é uma micotoxina provocada pela presença de fungos (*Aspergillus spp*) e é cancerígena. Um dos motivos para o desenvolvimento do fungo no grão e por consequência a produção de aflatoxina é a demora do período de secagem das vagens após o arranque, podendo se agravar com a ocorrência de chuvas nessa etapa. Assim, algumas medidas devem ser tomadas para diminuir o risco de infecção, como utilizar sementes de boa qualidade e efetuar a rotação de culturas na área (CÂMARA; HEIFFIG, 2001). A incidência de aflatoxina nos grãos de amendoim é rigorosamente controlada pelas grandes indústrias e sua presença é rigorosamente punida, podendo chegar à recusa do recebimento de todo um lote. Por esse motivo em 2001 a ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados) desenvolveu o Programa Pró-Amendoim que visa estabelecer padrões de qualidade, como controlar o nível de aflatoxina e realizar ações de segurança do alimento e estimular o aumento do consumo de grãos. A partir desse programa é que a cadeia de produção do amendoim começou efetivamente a se organizar e os produtores passaram a implantar processos modernos de secagem industrial (ZEPPER, 2006).

Dentre as oleaginosas comestíveis, o amendoim apresenta ótimo rendimento industrial de óleo (45-50%), sendo superado somente pelo girassol (TASSO JUNIOR et al., 2004).

O farelo e a torta de amendoim são obtidos após a extração do óleo. O farelo é empregado na alimentação de animais como um importante suplemento proteico (REGITANO d'ARCE, 2006).

Existem dois tipos distintos de farelo: o proveniente da torta de amendoim descascado e o resultante da industrialização das vagens inteiras, sem descascar. Uma boa torta de amendoim, obtida sem casca, contém cerca de 45% de proteína, média de 8,5% de matéria graxa e, no máximo, 9,5% de celulose. Quando se usa o amendoim em casca, o farelo é de qualidade inferior, com maior quantidade de celulose e menor teor em proteína. Além disso, pode carregar uma quantidade muito grande de areia aderida à casca, sendo destinado apenas para adubação (TASSO JUNIOR et al., 2004).

Pela sua riqueza em proteína, o farelo foi empregado na alimentação humana, na composição de farinha e foi intensamente utilizado pela população de baixo poder aquisitivo em alguns países da África. O uso foi suspenso quando se conheceram os problemas causados pela aflatoxina (YARD et al., 2013). O uso de farelo na alimentação, hoje, é restrito à ração animal e, mesmo assim, é limitado. É mais empregado na alimentação de gado para produção de leite porque tem efeito sobre a secreção láctea (MILKPOINT, 2015)

Historicamente, o farelo de amendoim foi um dos resíduos mais utilizados no mundo até 1961/62, quando a aflatoxina causou morte de um plantel de perus na Inglaterra na década de 60. Desde então, o emprego do farelo reduziu drasticamente e, como consequência, a extração do óleo de amendoim também foi afetada. O farelo do amendoim foi substituído, principalmente pelo farelo de soja nas rações animais (REGITANO d'ARCE, 2006).

2.10 Algodão

O algodoeiro é uma cultura cujo principal objetivo é a produção de fibras texteis, porém o caroço devido ao teor de óleo de 19% (quando com linter) pode ser aproveitado (FREITAS et al., 2007). Durante muitas décadas desde o século XIX e

XX o seu cultivo se concentrou principalmente nos estados de São Paulo e norte do Paraná (algodão herbáceo, anual), existindo também a cultura perene no Nordeste (arbóreo). Nessa época o algodão era plantado em pequenas áreas com colheita manual de seus capulhos. Após o surgimento da praga do bicudo do algodoeiro no final dos anos 80 e a incidência maior de outras pragas ocasionou o encarecimento do cultivo e isso causou queda vertiginosa na área cultivada do algodão e um deslocamento da cultura, praticamente desaparecendo dos estados do Paraná e São Paulo e dizimando o algodão arbóreo do Nordeste. Na metade dos anos 1990, principalmente na região centro oeste do Brasil e no sudoeste da Bahia, o algodão ressurgiu incentivado pela boa adaptação na rotação com soja e milho, em plantio direto, pelos bons preços internacionais, e pela produção mais tecnificada e em larga escala dessas regiões (FREITAS et al., 2007; BELTRÃO, 2003).

O Brasil é o quinto maior produtor de algodão em pluma e em caroço do mundo (BRASIL, 2015; PNPB, 2015). Atualmente sua área plantada é de aproximadamente 1 milhão de hectares, sendo quase 90% plantado na Bahia e no Mato Grosso (CONAB, 2015). A área cultivada tem oscilado ano a ano, influenciada pela conjuntura adversa, tanto interna quanto externa do algodão, como a elevação dos custos de produção nas últimas safras ocasionada pelo combate e controle das pragas e doenças (CONAB, 2015). Com relação à produção de óleo, o caroço de algodão contém de 14 a 25% em média de óleo (BELTRÃO, 1999), contendo 1-2% de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitolélico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoléico (SOLOMONS, 2002). De acordo Boccardo (2004), o rendimento em óleo de algodão varia de 0,1-0,2t/ha, com 3 meses de colheita e com ciclo de máximo de eficiência anual.

O óleo de algodão representa 4% da produção total brasileira de biodiesel, ficando atrás da soja, do sebo e futuramente sendo ultrapassado pela palma quando esta normatizar devido à expansão e alto investimento nessa cultura (PNPB, 2015). O seu uso se restringe às regiões onde é mais produzido, como Mato Grosso e Bahia, devido à facilidade logística e preço (BIODIESELBR, 2015). O algodão sempre vai ter participação marginal na produção nacional de biodiesel, por ser uma matéria-prima cujo enfoque é a produção de fibras e não de óleo (ABIOVE, 2015).

2.11 Conclusão

O amendoim e o caroço de algodão são duas matérias-primas adaptadas ao cultivo no Brasil. Dado o seu alto teor de óleo, a prensagem como tecnologia de extração, é uma alternativa mais viável economicamente, produzindo tortas contendo teor de óleo que podem ser aproveitadas no setor de biodiesel se viabilizado o desengorduramento posterior para recuperação do óleo residual. Neste caso, o uso do etanol se mostra justificável ambientalmente e economicamente no Brasil, pois pode extrair o óleo e ainda ser utilizado na produção de biodiesel. A extração do óleo com etanol pode também ajudar a diminuir a limitação do uso do farelo de amendoim e de algodão na alimentação animal contribuindo na destoxificação de ambos os farelos, o que permitirá um melhor rendimento e viabilidade da cadeia de produção de ambos os óleos.

Referências

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E.H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACEDO, C. C. S.; ZARAB, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 227, p. 263–267, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015, seção 4. Disponível em: www.anp.gov.br/?pg=76798. Acesso em: 01 de março de 2015.

AKOH, 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 soybean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, Amstedam, v. 18, p. 515-527, 2000.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 31, n. 6, p.1268-1270, 1983.

ALMEIDA; R. L.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; MODENES, A. N. Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 49, p. 996-1005, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** 5. ed. Champaign, 2003.

ANGARITA, E. E. Y.; LORA, E. E. S.; COSTA, R. E.; LAMÔNICA, H. M.; FINGUERUT, J.; RAMIREZ, G. A. S.; NASCIMENTO, M. A. R. Produção de óleos vegetais e biodiesel: tecnologia e análise de ciclo de vida. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia.** Campinas: Editora Unicamp. 2008. p.531-572.

ANTCZAK, M. S.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis – key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 32, p. 1185-1194, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS - ABIOVE,
Estatística Diposnível em:
www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE= Acesso:
23/04/2015

AZÓCAR, L.; CIUDAD, G.; HEIPIEPER, H. J.; MUÑOZ, R.; NAVIA, R. Improving fatty acid methyl ester production yield in a lipase-catalyzed process using waste frying oils as feedstock. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 109, n. 6, p. 609–614, 2010.

BALAT, M. Production of biodiesel from vegetable oils: a survey. **Energy Sources, Part A**, London, v. 29, p. 895-913, 2007.

BAKER, A. W.; SWEIGERT, R. L. A comparison of various vegetable oils as fuels for compression-ignition engines. **OIL AND GAS POWER CONFERENCE**, 19., 1947, Cleveland, OH. **Proceedings...** Cleveland, OH: ASME, 1947. p. 40-48.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 25, p. 7-9, 1948.

BECKEL, A. C.; SMITH, A. K. Alcohol extraction improves soya flour flavor and color. **Food Industries**, Washington, DC, v. 16, p. 616-664, 1944.

BELTRÃO, N. D. M. **O agronegócio do algodão no Brasil.** Brasília, DF: Embrapa Comunicacao para Transferencia de Tecnologia, 1999.

BELTRÃO, N. E. de M. **Breve história do algodão no Nordeste do Brasil.** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2003. 17 p. (Documentos, 117).

BENNET, J. W.; KLICH, M. Mycotoxins. **Clinical Microbiology Reviews**, Washington, DC, v. 16, n. 3, p. 497-516, 2003.

BILICH, F.; DA SILVA, R. Análise do potencial Brasileiro na produção de biodiesel. Biodiesel: O novo combustível do Brasil. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCT: ABIPTI, 2006. 2006. v. 1, p. 24-29.

BINDHU, C. H.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; RAVINDER, T.; CHAKRABARTI, P. P.; KARUNA, M. S. L.; PRASAD, R. B. N. Preparation and evaluation of biodiesel from *Sterculia foetida* seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, n. 5, p. 891-896, 2012.

BIODIESELBR, 2015, Biodiesel e história. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>. Acesso: 05 fev. 2015.

BOCCARDO, R. C. **Panorama atual do biodiesel**. Curitiba: CEFET-PR, 2004.

BORGES, L. B. B. **Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de miscelas etanólicas de óleo de soja**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

BRASIL. Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico de agroenergia**. Brasília, DF, 2014. Disponível em: www.agricultura.gov.br/desenvolvimentosustentavel/agroenergia/publicacoes. Acesso em: 14 jun. 2015.

BRINGE, N. A. Composição do óleo de soja para a produção de biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química geral aplicada à engenharia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 653 p.

CÂMARA, G. M, S.; HEIFFIG, L. S. **O agronegócio das plantas oleaginosas: algodão, amendoim, girassol e mamona**. Piracicaba: USP, ESALQ, LPV, 2001.

CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

CAO, F.; CHEN, Y.; ZHAI, F.; LI, J.; WANG, J.; WANG, X.; WANG, S.; ZHU, W. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 101, n. 1, p. 93-100, 2008.

CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; PINHEIRO, N. P. A indústria de produção de biodiesel no Brasil. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. **Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.

CAVALETTI, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 18, p. 55-70, 2010.

CHENG, F.-W. China produces fuels from vegetable oils. **Chemical and Metallurgical Engineering**, New York, v. 52, p. 99, 1945.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 25, p. 294–306, 2007.

CHIBA, I. L. Protein supplements In: LEWIS, A. J.; SOUTHERN, L. L. (Ed.). **Swine nutrition**. Boca Raton: CRC Press, 2001. p. 803-837.

CHOIU, S.-H. WU, W.-T. Immobilization of *Candida rugosa* lipase on poly(allyl glycidyl ether-co-ethylene glicol dimethacrylate) macroporous polymer particles. **Biomaterials**, Guildford, v. 25, p. 197-204, 2004.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, Safras. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1028&t=2>. Acesso: 25/05/2015.

COSTA, F. C.; HOESCHL, H. C. Gestão do conhecimento na cadeia produtiva de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., 2006, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCT: ABIPTI, 2006. p. 30-34.

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

DENG, X.; FANG, Z.; LIU, Y. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 51, p. 2802–2807, 2010.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. Campinas: Ideal, 2004. 463 p.

DU, W.; XU, Y. Y.; LIU, D. H.; LI, Z. B. Study on acyl migration in immobilized lipozyme TL-catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 37, p. 68-71, 2005.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, p. 513-522, 2007.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, Amsterdam, v. 26, p. 487-494, 2006.

FERRARI, R.; OLIVEIRA, V.; SCABIO, A.; BARCARO, P.; SOUZA, W. Biodiesel etílico de óleo de soja e girassol. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 1, n. 3, p. 265-271, 2004.

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

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. 1-6, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O. PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FREITAS, R. J.; LEANDRO, W. M.; CARVALHO, M. da C. S. Efeito da adubação potássica via solo e foliar sobre a produção e a qualidade da fibra em algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 37, n. 2, p. 106-112, 2007.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 154-156, 1993.

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

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.

GODOY, O. P.; MARCOS FILHO, J.; CÂMARA, G. M. S. Tecnologia da produção. In: CÂMARA, G. M. S.; GODOY, O. P.; MARCOS FILHO, J.; FONSECA, H.. (Org.). **Amendoim: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. São Paulo: PROMOCET, 1982. v. 1, p. 1-38. (Série Extensão Agroindustrial, 3.).

GOLEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, Guildford, v. 36, p. 2086-2097, 2008.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Matérias-primas alternativas e tecnologia para a produção de biodiesel. In: KNOTH, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 30, p. 709-732, 2012.

HERNÁNDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C. Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipzyme® TL IM. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 277-286, 2008.

HRON SR. R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 61, n. 9, p. 1457-1460, 1984.

HRON SR. R. J.; ABRAHAM, G.; KUK, M. S.; FISHER, G. S. Acidic ethanol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 69, n. 9, p. 951-952, 1992.

HRON SR., R. J.; KUK, M. S.; ABRAHAM, G.; WAN P. J. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 417-421, 1994.

IEA, International Energy Agency, Statistics. Disponível em: <http://www.iea.org/statistics/>. Acessado em: 23/05/2015.

JI, J.; WANG; J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**, London, v. 44, p. e411-e414, 2006.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

KASHYAP, M. C.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SARKAR, B. C.; SINGH, B. P. N. Oil extraction rates of enzymatically hydrolyzed soybeans. **Journal of Food Engineering**, London, v. 81, p. 611-617, 2007.

KENAR, J. A. Reaction chemistry of gossypol and its derivatives. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Chicago, v. 83, n. 4, p. 269-302, 2006.

KILDERAN, G.; YÜCEL, S. O.; TÜRKAY, S. *In-situ* alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 2, p. 1-4, 1996.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Biodiesel: an alternative diesel fuel from vegetable oils or animal fats. **Industrial uses of vegetable oils**, p. 42-89, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

KÖRBITZ, W. O estado da arte do biodiesel na Ásia, nas Américas, na Austrália e na África do Sul. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KURZIN, A. V.; EVDOKIMOV, A. N.; PAVLOVA, O. S.; ANTIPINA, V. B. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids. **Russian Journal of Applied Chemistry**, New York, v. 80, n. 5, p. 842-845, 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 28, p. 500-518, 2010.

LEHNINGER, A. L. Proteínas. In: _____. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. 1202 p.

LI, H.; PORDESIMO, L.; WEISS, J. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. **Food Research International**, Essex, v. 37, n. 7, p. 731–738, 2004.

LI, L.; DU, W.; LIU, D.; WANG, L.; LI, Z. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 43, p. 58-62, 2006.

LI, Q.; XU, J.; DU, W.; LI, Y.; LIU, D. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 25, p. 742–748, 2013.

LIAO, C. C.; CHUNG, T. W. Analysis of parameters and interaction between parameters of the microwave-assisted continuous transesterification process of *Jatropha* oil using response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 89, p. 2575–2581, 2011.

LIMA, S. M. V.; CASTRO, A. M. G. A indústria A agroindústria de óleo vegetal para a produção de biodiesel. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.

LIU, K. **Soybean**: chemistry, technology and utilization. Gaithersburg, Maryland: Chapman & Hall, 1999.

MA, F. HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, p. 1-15, 1999.

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 American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v. 41, n. 5, p. 1261-1264, 1998.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 11, p. 1300–1311, 2007.

MBARAKA, I. K.; BRENT, SHANKS, H. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, 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.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor

and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 9, p. 819-822, 2006.

MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, p. 841–846, 2006.

MILKPOINT. Piracicaba, 2015. Disponível em: <http://www.milkpoint.com.br/>. Acesso em: 23 maio 2015.

NARANJO, J. C.; CÓRDOBA, A.; GIRALDO, L.; GARCÍA, V. S.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Lipase supported on granular activated carbon and activated carbon cloth as a catalyst in the synthesis of biodiesel fuel. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amstedom, v. 66, p. 166–171, 2010.

NIMCEVIC, D.; PUNTIGAM, R.; WÖRGETTER, M.; GAPES, J. R.. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 3, p. 275-280, 2000.

NWOKALO, E. The need to increase consumption of pulses in the developing world. In: NWOKALO, E.; SMART, J. **Food and feed from legumes and oisseds**. London: Champman and Hall, 1996. p. 3-11.

OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIO, C.; DALLA ROSA, C.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C.; OLIVEIRA, J. V. Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 113-116, p. 771-780, 2004.

OGNJANOVIC, N.; BEZBRADICA, D.; KNEZEVIC-JUGOVIC, Z. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: process optimization and the immobilized system stability. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 5146–5154, 2009.

PAULA, A. J. A. de; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. dos; COSTA NETO, P. R. da. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

PETER, S. K. F.; 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.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. **Natural Resources Research**, New York, v. 14, n. 1, p. 65-76, 2005.

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.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL- PNBP. **Produção de oleaginosas no Brasil.** Brasília, DF, 2012. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arg_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/JULHO_2012/Produ%C3%A7%C3%A3o%20Oleaginosas%20-%20PNPB%20-%2002%2008%202012.pdf. Acesso em: 14 maio 2015.

QUINTERO, J. A.; MONTOYA, M. I.; SÁNCHEZ, O. J.; GIRALDO, O. H.; CARDONA, C. A. Fuel ethanol production from sugarcane and corn: comparative analysis for a Colombian case. **Energy**, Oxford, v. 33, p. 385–399, 2008.

RANGATATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 3975-3981, 2008.

RAGIT, S. S.; MOHAPATRA, S. K.; KUNDU, K.; GILL, P. Optimization of neem methyl ester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 35, p. 1138-1144, 2011.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels: a review. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 29, p. 727–742, 2004.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, DF, n. 31, p. 28-37, 2003.

REDDY, B. N.; RAGHAVENDER, C. R. Outbreaks of aflatoxicosis in India. **African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development**, Nairobi, v. 7, n. 5, p. 790-793, 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 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, 2006a. p. 300-351.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B. Produtos protéicos de soja. In: OETTERER, M.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos.** São Paulo: Manole, 2006b. p. 355-402.

REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. S. Ampla gama de vegetais e sebo animal são base para biodiesel. **Visão Agrícola:** Agroenergia, Piraciaba, v. 5, n. 8, p. 11-12, 2008.

RODRIGUES, R. C.; VOLPATO, G.; WADA, K.; AYUB, M.A.Z. Enzymatic synthesis of biodiesel from transesterification reactions of vegetable oils and short chain

alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, p. 925-930, 2008.

RODRIGUES, R. C.; PESSELA, B. C. C.; VOLPATO, G.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; GUISAN, J. M.; AYUB, M. A. Z. Two step ethanolysis: A simple and efficient way to improve the enzymatic biodiesel synthesis catalyzed by an immobilized-stabilized lipase from *Thermomyces lanuginosus*. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 45, p. 1268-1273, 2010.

ROYON, D.; DAZ, M.; ELLENRIEDER, G.; LOCATELLI, S. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, p. 648–653, 2007.

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

SAMUKAWA, T.; KAIEDA, M.; MATSUMOTO,T.; BAN, K.; KONDO, A.; SHIMADA, Y.; NODA, H.; FUKUDA, H. Pretreatment of immobilized *candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 90, n. 2, p. 180-183, 2000.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SANGALETTI, N.; VIEIRA, T. M. F. S.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; BORTOLETTI, G. M. Caracterização de miscela etanólica como matéria-prima para a produção de ésteres etílicos. In: CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6., 2009, Montes Claros, MG. Lavras: UFLA, 2009.

SANGALETTI, N.; CEA, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. S.; NAVIA, R. Enzymatic transesterification of soybean ethanolic miscella for biodiesel production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 88, n. 11, p. 2098-2106, 2013.

SANGALETTI-GERHARD, N.; ROMANELLI, T. L.; DE SOUZA VIEIRA, T. M. F.; NAVIA, R.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Energy flow in the soybean biodiesel production chain using ethanol as solvent extraction of oil from soybeans. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 66, p. 39-48, 2014.

SHAO, P.; MENG, X.; HE, J.; SUN, P. Analysis of immobilized *Candida rugosa* lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soapstock. **Food and Bioproducts Processing**, Amsterdam, v. 86, p. 283–289, 2008.

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

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, Guildford, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KITRYS, P. 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.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 4, p. 227-242, 1993.

SHAH, S.; APARNA, S.; GUPTA, M. N. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, n. 1, 121–123, 2005.

SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 88, p. 103-106, 2003.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic**, Amsterdam, v. 17, n. 3-5, p. 133-142, 2002.

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

SMITH, A. S. Evaluation of extraction rate measurements. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 29, p. 421-425, 1952.

SOLOMONS, T. W. **Química orgânica 2.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SORIANO JUNIOR, N. U.; NARANI, A. Evaluation of biodiesel derived from *Camelina sativa* oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, p. 917-923, 2012.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 32, n. 8, p. 716-717, 2003.

STIPANOVIC, R. D.; STOESSL, A.; STOTHERS, J. B.; ALTMAN, D. W.; BELL, A. A.; HEINSTEIN, P. The stereochemistry of the biosynthetic precursor of gossypol. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, London, n. 2, p. 100-102, 1986.

TANKSLEY JUNIOR, T. D. Cottonseed meal. In: THACKER, P. A.; KIRKWOOD, R. N. (Ed.). **Nontraditional feed sources for use in swine production**. Washington, D.C.: Butterworths, 1992. p. 139-151.

TASSO JUNIOR, L. C.; MARQUES, M. O.; NOGUEIRA, G. A. **A cultura do amendoim**. Jaboticabal: UNESP, 2004.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 31, p. 569-575, 2007.

UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL - UBRABIO. Disponível em: www.ubrabio.com.br/. Acesso em: 20 fev. 2015.

USDA, United States Departament of Agriculture, Oilseeds: World, Markets and Trade. Acesso em: <http://www.fas.usda.gov/data/oilseeds-world-markets-and-trade>. Acesso em: 23/05/2015.

VELJKOVIĆ, V. B.; LAKIĆEVIĆ, S. H.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, Guildford, v. 85, p. 2671-2675, 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresouce Technology**, Essex, v. 92, p. 297–305, 2004.

WATANABE, Y.; SHIMADA, Y.; SUGIHARA, A.; NODA, H.; FUKUDA, H.; TOMINAGA, Y. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 4, p. 355-360, 2000.

WATANABE, Y.; SHIMADA, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Stepwise ethanolysis of tuna oil using immobilized *Candida antarctica* lipase. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 88, n. 6, p. 622-626, 1999.

YARD, E. E.; DANIEL, J. H.; LEWIS, L. S.; RYBAK, M. E.; PALIAKOV, E. M.; KIM, A. A.; MONTGOMERY, J. M.; BUNNELL, R.; ABUDO, M. U.; AKHWALE, W.; BREIMAN, R. F.; SHARIF, S. K. Human aflatoxin exposure in Kenya, 2007: a cross sectional study. **Food additives & Contaminants. Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment**, London, v. 30, n. 7, p. 1322–1331, 2013.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 770–777, 2009.

ZEPPER, P. O amendoim brasileiro: empresários se organizam, ampliam o consumo no mercado interno e voltam a exportar, ajudados pelo boom da cana. **Revista Dinheiro Rural**, São Paulo, v. 3, n. 19, p. 58-59, 2006.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresouce Technology**, Essex, v. 90, n. 3, p. 229-240, 2003.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Ethyl esters from the single phasebase-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 80, n. J10264, p. 367–371, 2003.

3. Tortas de algodão e de amendoim como substrato para extração de óleo com etanol

Resumo

O óleo vegetal é normalmente obtido por extração com hexano e a proposta de substituição deste solvente, derivado de petróleo por etanol se mostra bastante interesse por apresentar impactos positivos de ordem ambiental e econômica, ainda pouco explorados. Esta opção se justifica principalmente para países como o Brasil, em que a produção do etanol está consolidada. A matéria-prima glicerídica (óleo vegetal ou gordura animal) é o componente de maior custo para produção de biodiesel. A extração do óleo de tortas de caroço de algodão e de amendoim com solvente etanol resulta em duas miscelas, uma rica em óleo (miscela rica) e outra rica em etanol (miscela pobre). A miscela pobre pode ser reutilizada no processo de extração e a miscela rica pode ser utilizada diretamente sem a necessidade de dessolventização e de etapas de refino para a produção de biodiesel. O objetivo deste trabalho foi realizar extração de óleo das tortas de amendoim e algodão em extrator intermitente em escala semi-piloto, com recirculação de miscela pobre. A extração do óleo com etanol na proporção de 1:1m/v (torta:solvente) foi realizada à temperatura de 78°C, por uma hora sob agitação mecânica. Ensaios preliminares determinaram o uso de três ciclos de extração (dois de miscela pobre e etanol anidro por último) para a torta de amendoim e de apenas um ciclo (apenas etanol anidro) para a torta de caroço de algodão. Deste processo, após resfriamento da miscela (25-30°C), duas fases foram obtidas: a superior, rica em etanol (miscela pobre) e rica em óleo (miscela rica) que foram caracterizadas quanto sua composição. A extração da torta de amendoim apresentou rendimento de 56,9%, e um teor de óleo residual no farelo de 4,52%, a extração do óleo da torta de caroço de algodão apresentou rendimento de 41,25% e um teor de óleo residual no farelo de 3,8%. As características da miscela pobre de amendoim e caroço de algodão se mantiveram estáveis em todos os ensaios com 2,8% de sólidos não voláteis, 1,6% de óleo e 90% de álcool. As miscelas ricas de amendoim e algodão apresentaram valores médios de 1,6% e 1,9% de ácidos graxos livres respectivamente, e 0,31% de água. Estes parâmetros não são os ideais, mas são toleráveis como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel sem necessitar de etapas de refino da miscela rica.

Palavras-chave: etanol, extração, amendoim, caroço de algodão.

Abstract

The vegetable oil is usually obtained by extraction with hexane and the proposed replacement of this solvent, fossil derived by ethanol shows great importance for presenting positive environmental and economic impacts, yet little exploited. This alternative is justified mainly for countries like Brazil, where ethanol production is consolidated. The glyceride feedstock (vegetable oil or animal fat) is the most expensive component for the production of biodiesel. Extractions oil from peanut and cottonseed cakes with ethanol solvent result in two miscellae, one rich in oil (rich miscella) and other rich in ethanol (poor miscella). The poor miscella can be reused in the extraction process and the rich miscella can be used directly without the need for solvent recovery and any refining steps. The aim of this work was to carry out extraction of oil from peanut and cottonseed cakes in an intermittent semi-pilot scale extractor, with recirculation of the poor miscella. The oil extraction with ethanol 1:1 m/v (cake:solvent) occurred at 78°C, for one hour under mechanical agitation. Preliminary tests determined the use of three cycles (two of poor miscella and one last with anhydrous ethanol) for peanut cake oil extraction and just one cycle (anhydrous ethanol) for cottonseed cake. After cooling the collected miscella to room temperature (25-30° C), two phases were obtained: the top, rich in ethanol (poor miscella) and the oil-rich miscella (rich miscella) which were analysed for composition determination. The peanut oil extraction yield was 56.9% with a 4.52% residual oil content in the meal, the cottonseed oil extraction yield was 41.25% with a 3.8% residual oil content in the meal. The composition of the poor miscellae remained stable in all tests with 2.8% non-volatile solids, 1.6% of oil content and 90% alcohol. The peanut and cottonseed rich miscellae presented average values of 1.6% and 1.9% free fatty acids, respectively, and 0.31% water. These parameters are not ideal, but are tolerated as alternative feedstock in the production of biodiesel without the need for rich miscella refining.

Keywords: ethanol, extraction, peanut, cotton.

3.1 Introdução

Um dos fatores de grande importância e peso na produção e no preço do biodiesel é a matéria-prima. Ela é responsável por 80% dos custos de produção (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; CASTRO; LIMA; PINHEIRO, 2010).

O óleo presente nos grãos oleaginosos pode ser extraído por dois processos: prensagem mecânica ou solvente. A prensagem se aplica para grãos com alto teor de óleo, como é o caso do amendoim e caroço de algodão. Já a extração por solvente é alternativa a prensagem, e principalmente aplicada a grãos com teores mais baixos de óleo, como a soja (REGITANO d'ARCE, 2006). A extração por solvente vem sendo definida como transferência de materiais (óleo) de uma fase para outra com o objetivo de separação de um ou mais componentes (JOHNSON; LUSAS, 1983).

A busca por matérias-primas ricas em óleo é de grande importância para reduzir o custo da produção de biodiesel, sendo que as indústrias beneficiadoras de materiais oleaginosos buscam cada vez mais tecnologias sustentáveis. Desse modo, o uso de etanol na extração do óleo residual de tortas oleaginosas poderá contribuir para esta modificação.

As tortas de oleaginosas não devem ser utilizadas diretamente como alimentação animal devido a problemas digestivos ocasionados pelo elevado teor de lipídeos (CÂMARA, 2006). Portanto, o desengorduramento com até 3 % de óleo residual na torta é essencial para que o farelo seja aceito como fonte alimentar humano ou animal. Em geral, as extrações de óleo de caroço de algodão e de amendoim ocorrem por prensagem seguida de solvente.

A extração por solvente pode ocorrer por dois métodos: imersão ou percolação. No primeiro o grão é preparado e depois imerso no solvente sob agitação ou não, por um período de tempo até o momento da drenagem, enquanto que no segundo os grãos são dispostos em camadas de altura calculada para que o solvente seja aplicado por aspersão, devendo ocorrer uma rápida embebição e posterior lixiviação do material a ser extraído. Ambos os processos podem ser contínuos com aplicação de solvente em contracorrente e posterior coleta de miscela por gravidade (REGITANO d' ARCE, 2006).

Os solventes utilizados geralmente são derivados de petróleo, sendo o principal utilizado na indústria o hexano (ARNOLD; CHOULDHURY, 1962), que

solubiliza preferencialmente o óleo presente na matéria-prima. Entretanto, este solvente apresenta algumas desvantagens como toxicidade e inflamabilidade, além de ser não renovável e seu preço oscilar com o mercado do petróleo (HRON; KOULTON, 1984). Ghandi et al. (2003) e Beckel e Smith (1948), verificaram que há outros solventes como isopropanol, etanol, isobutanol, n-propanol, n-heptano, tetracloreto de carbono, dicloroetileno e tricloroetileno, que podem ser usados em alternativa ao hexano, trabalhando sempre com uma temperatura próxima a ebulação do solvente (JOHNSON; LUSAS, 1983).

O etanol foi utilizado como solvente pela primeira vez pelos japoneses na Companhia de Soja Manchuriana, em Darien, Manchúria, atual China (OKATOMO, 1937¹ apud HRON; KOULTON, 1984; SATO, 1934² apud HRON; KOULTON, 1984). A extração do óleo utilizando etanol ocorre a quente e após o resfriamento gera duas fases: a superior com baixo teor de óleo e a inferior com mais de 90% em óleo (JOHNSON; LUSAS, 1982; REGITANO d'ARCE, 1985; SANGALETTI, 2012).

Comparando com o hexano, a extração com etanol é igualmente eficiente, obtendo-se níveis de óleo residual no farelo de 0,62% (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; BECKEL; SMITH, 1952). O processo com etanol, entretanto, exige um gasto energético maior, já que a temperatura de ebulação é maior que a do hexano (RAO; ARNOLD, 1956) e exige um processo de retificação do etanol dada a ocorrência de hidratação pela água contida nos grãos (BECKEL; SMITH, 1952). A solução para diminuir esse gasto energético foi a reutilização da fase pobre em óleo ou miscela pobre em óleo como solvente no início do próximo ciclo (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; REGITANO d'ARCE, 1985 e 1991; RAO; ARNOLD, 1958, ABRAHAM et al., 1991; HRON; KOLTUN, 1984; KWIATKOVSKY; CHERYAN, 2002; SANGALETTI, 2012; SAAD et al., 2008). Isso fez com que o processo consumisse 3/4 da energia consumida pelo hexano. Beckel, Belter e Smith (1948) testaram a miscela pobre como solvente reutilizando-a por 85 ciclos e verificaram que sua composição manteve-se constante com teor de sólidos totais de 4,5% a 5,5% a temperatura de 20°C. Similarmente, Hron e Koltun (1984) utilizaram a miscela pobre em pelo menos 100 ciclos no caroço de algodão, sendo que com o último ciclo com etanol 95% consegui-se 3 fases: etanol, óleo e goma. Regitano d'Arce (1985) reutilizou a

¹ OKATOMO, S. Studies on the alcoholic extraction of the soybean oil. *Contemporary Manchuria*, Manchuria, v. 1, n. 3, p. 83-101, 1937.

² SATO, M.; T. INABA, AND K. KITAGAWA, *J. Soc. Chem. Indus. Jpn.* v.37, p.718, 1934.

miscela pobre nas etapas iniciais da extração de óleo de girassol em extrator de bancada e após o resfriamento (30°C) ocorreu a separação de duas fases, uma rica em óleo e outra rica em etanol. Rao e Arnold (1958) e Abraham et al. (1991) realizaram o mesmo processo de extração com etanol e obtiveram miscelas ricas em óleo com 4% de etanol e até 92,8% de óleo de algodão para fins alimentícios.

A substituição do hexano pelo etanol na extração de óleos é possível e amplamente justificável por ser de fonte renovável cuja tecnologia de produção o Brasil domina. Além disso, este processo contribui na produção de biodiesel uma vez que, os reagentes principais são o óleo vegetal e os álcoois de cadeia curta (metanol e etanol). A utilização da miscela rica em óleo, sendo transesterificada diretamente, geraria uma redução de custos de matéria-prima para o biodiesel (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014).

Saad et al. (2008) e Tomazin (2008) iniciaram a utilização da miscela rica em óleo em transesterificação direta com metóxido de sódio como catalisador na concentração de 1% e conversão em ésteres de 92%, parcialmente adequando as normas da ANP (2007). Sangaletti-Gerhard et al. (2014) realizaram a transesterificação direta da miscela rica em óleo de soja utilizando 0,67% de etóxido de sódio como catalisador e obtiveram conversão de 97% de ésteres, se adequando às normas da ANP (2007).

Diante dos resultados promissores obtidos com a extração de óleo utilizando etanol e da transesterificação direta de miscela rica, esse trabalho teve como objetivo estudar a extração de óleo com etanol a partir de tortas de caroço de algodão e amendoim, para a obtenção de miscelas ricas em óleo com a finalidade de produzir biodiesel.

3.2 Materiais e Métodos

Os ensaios de extração foram realizados no Laboratório de Óleos e Gorduras, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP).

3.2.1 Testes preliminares

Primeiramente foi realizada a extração do óleo nas tortas de amendoim e caroço de algodão. Em um balão acoplado a um condensador sobre uma chapa aquecedora com agitador magnético, determinou-se a proporção de volume de solvente:massa de torta através da observação da proporção em que se obteve a melhor separação da miscela rica e pobre. O número de ciclos com solvente e miscela pobre para cada uma das tortas foi determinado através do uso do extrator de bancada, utilizado em trabalhos de Regitano d'Arce (1985 e 1991) quando foi definido o melhor número de ciclos para a extração de cada torta utilizada. O equipamento de extração consiste de um recipiente cilíndrico de aço inoxidável de 40 cm de diâmetro que encerra oito recipientes cilíndricos menores, como unidades de extração, de 7 cm de diâmetro por 20 cm de altura, providos de uma tampa com duas aberturas, sem rosca na parte superior e com um registro inferior. Este conjunto de oito vasos extractores está mergulhado em um banho de óleo mineral aquecido por um sistema de resistências elétricas, controlado eletronicamente para obter precisão de 1°C. Ao centro, está colocado um sistema de agitação comandado pelo painel de controle eletrônico para facilitar a homogeneização da temperatura determinada. Os ensaios foram feitos em triplicatas.

Após determinar a proporção sólido:solvente e o número de ciclos de extração, as demais extrações foram realizadas em extrator semi-piloto descrito a seguir.

3.2.2 Obtenção das miscelas etanólicas

As extrações foram conduzidas em um extrator de escala semi piloto do Laboratório de Óleos e Gorduras da ESALQ/USP descrito por Saad et al. (2008) e utilizado também por Sangaletti (2012). O equipamento basicamente consistiu de um tanque de dupla camisa onde circula água que é aquecida por duas resistências, com um cesto vazado dentro, ambos de aço inox que sustenta um saco de algodão que acomoda a amostra, a qual é homogeneizada sob agitação de uma hélice sustentada por um motor (200 rotações/min). O sistema ainda conta com termostato, termômetro e condensador. As condições de temperatura e tempo de extração foram baseadas nas condições empregadas nos trabalhos de Rao e Arnold (1956) e

Arnold e Choudhury (1962). A temperatura usada foi a de ebulição do etanol (78°C) e a proporção determinada de torta:solvente foi de 1:1 m/v para o amendoim e para o caroço de algodão. O tempo de extração para cada banho foi de 60 minutos. A miscela ainda quente após o banho foi drenada e resfriada à temperatura ambiente. A torta parcialmente desengordurada permaneceu no tanque durante a drenagem, esperando receber um novo ciclo de extração com miscela pobre ou solvente puro. Com a torta de algodão realizou-se apenas um ciclo de imersão em etanol anidro.

Após o resfriamento da miscela, três fases foram identificadas: fase goma, fase rica em óleo (miscela rica ou oleosa) e fase rica em álcool (miscela pobre ou etanólica). A fase goma depositou no fundo do recipiente e foi recuperada quando as miscelas foram retiradas por sifonação. A miscela rica em óleo foi separada da miscela pobre e filtrada em filtro de papel qualitativo sob vácuo. A miscela pobre foi reutilizada nas extrações posteriores.

O processo de obtenção de miscela rica e farelo pode ser simplificado no fluxograma abaixo:

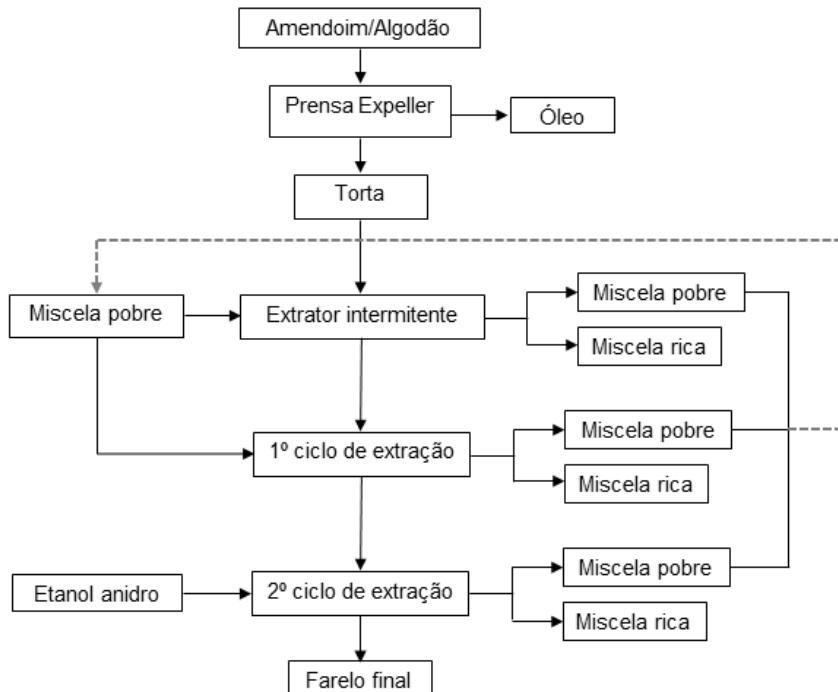


Figura 3.1- Processo de extração de óleo de amendoim ou caroço de algodão com prensagem e solvente etanol em extrator intermitente

3.2.3 Torta de amendoim

Foram realizados três ciclos para o amendoim sendo dois de miscela pobre e o último com etanol anidro. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.4 Torta de caroço de algodão

Foi realizado apenas um ciclo, utilizando miscela pobre ou etanol como solvente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.5 Caracterização da torta

3.2.5.1 Teor de óleo da torta e do farelo

Foi determinado o teor de óleo na torta e no farelo segundo a metodologia oficial da AOCS (método Ba 3-38) com extrator do tipo Soxhlet (AOCS, 2003), desse modo foi possível calcular o rendimento bruto da extração por diferença de massa conforme a equação 3.1.

$$\text{Rendimento do óleo (\%)} = \frac{\text{massa do óleo (g)}}{\text{massa do óleo na torta ou farelo (g)}} \times 100 \text{ (Eq. 3.1)}$$

3.2.5.2 Umidade e material volátil

Determinou-se a umidade e o material volátil das tortas de acordo com o método Ba 2a-38 (AOCS, 2003), em estufa.

3.2.6 Caracterização das miscelas

As miscelas rica e pobre foram caracterizadas após cada ciclo de extração. Portanto, as miscelas de amendoim foram caracterizadas para os três ciclos de extração e o caroço de algodão, apenas um ciclo.

3.2.6.1 Teor de material não volátil

Nas miscelas pobre e rica foi determinado o teor de material não volátil presente pelo método Ca 2b-38 da AOCS (2003).

3.2.6.2 Teor de lipídeos totais

Foi determinado o teor de lipídeos totais presentes nas miscelas ricas em óleo por extração líquido-líquido segundo o método de Hara e Hadin (1978).

3.2.6.3 Teor de álcool

O teor de álcool foi aferido por destilação das miscelas rica e pobre e leitura em densímetro digital modelo DMA-48 marca Anton Paar.

3.2.6.4 Teor de água das miscelas rica e pobre

O teor de água na miscela rica foi determinado por centrifugação conforme o Método D6304 da ASTM (2003).

O teor de água da miscela pobre foi determinado por um método gravimétrico, no qual a miscela foi filtrada sobre cloreto de sódio anidro, devidamente pesado, que retém a água da miscela. Após isso o cloreto de sódio foi lavado com clorofórmio (solvente apolar) para remoção do que é lipídeo.

O cloreto+água ainda úmido de solvente é levado à estufa a 110º C. Uma vez resfriada, a amostra é pesada até estabilização do peso.

3.2.6.5 Acidez

Foi determinado o índice de acidez das miscelas pobre e rica em óleo, pelo método Ca 5a-40 da AOCS (2003) e o resultado expresso em % de ácido oléico.

3.2.7 Cálculo da eficiência de extração e rendimento

O volume de miscela rica separada com o resfriamento foi determinado em proveta graduada. A partir do volume foi calculada a massa (g) de óleo extraído através da massa específica do óleo de algodão ($0,919\text{g}/\text{cm}^3$) e do amendoim ($0,92\text{g}/\text{cm}^3$), visto que $\delta=m/v$. Através da diferença entre a quantidade inicial de óleo em gramas na torta e a quantidade em gramas de óleo no farelo ao final da extração (ambos representados em massa na base seca), determina-se a eficiência em porcentagem e o rendimento da extração.

3.3 Resultados e discussão

Nos ensaios preliminares foi determinado o número de ciclos (banhos) adequado a cada matéria-prima e a proporção massa de torta (kg): volume de etanol (L). Diferentemente de Sangaletti (2012), Regitano d'Arce (1985; 1991), Arnold e Choudhury (1962), Rao e Arnold (1953), Saad et al. (2008), Tomazin (2008), a matéria-prima deste trabalho possui baixo teor de óleo, uma vez que passaram por processo de extração por prensa. Assim, as tortas de amendoim e caroço de algodão apresentaram 12,8% e 6,4% de óleo na matéria seca, respectivamente, ambas com umidade de 6%.

3.3.1 Ensaios preliminares: Amendoim

Foi testada primeiramente a proporção 1:2 sólido:etanol como igualmente utilizada em Sangaletti (2012) para soja. Entretanto, essa proporção para a torta de amendoim não foi adequada devido a menor quantidade de óleo presente na torta comparado à soja, levando à não separação das miscelas proveniente do 3º ciclo, além de uma separação com volumes muito reduzidos nos ciclos anteriores realizados com miscela pobre. Isto pode ser explicado devido a não saturação do óleo na miscela pobre. Em estudos realizados em laboratório (dados não publicados) foi observado que o óleo de soja permanece diluído em etanol até uma concentração aproximada de 0,018 g/ml. Obviamente, a miscela pobre ao ser

separada da miscela rica apresenta em torno de 1,8 % de teor de óleo (SANGALETTI, 2102). Entretanto, a miscela pobre saturada de óleo é renovada a cada extração após ser misturada com a miscela pobre proveniente do último ciclo de extração com etanol 99%, cuja mistura resulta em uma miscela pobre menos carregada de óleo (1,6%) (SANGALETTI, 2012). Após definir a proporção, observou-se que 1 a 2 ciclos de extração ofereciam uma eficiência aceitável, apesar de deixar ainda óleo residual no farelo e que com quatro ciclos, não houve separação alguma das miscelas.

Assim, os ensaios posteriores com a torta de amendoim foram realizados em três ciclos de extração com a proporção torta:etanol de 1:1 (m/v), sendo 2 ciclos com reutilização da miscela pobre e o último com etanol 99%.

3.3.2 Ensaios preliminares: Caroço de Algodão

Com a torta de algodão, bastou um ciclo com etanol 99%, na proporção torta:etanol de 1:1.

Outras proporções foram testadas e a partir do segundo ciclo já não havia separação de fases. Não houve diferença entre a utilização desse único ciclo com miscela pobre em recirculação (reutilização de miscela) ou com apenas etanol 99%. A justificativa para isso é a mesma observada com os ensaios de extração com a torta de amendoim, em que o teor de óleo não é suficiente para saturar o solvente e separar as fases oleosa e etanólica.

3.3.3 Ensaios no extrator de escala semi piloto

3.3.3.1 Amendoim

Após os testes de bancada, foi feita a extração do óleo para a obtenção de miscela para a produção de biodiesel em um extrator de escala semi piloto, utilizado em outros trabalhos (SANGALETTI, 2012; SAAD et al., 2008; TOMAZIN, 2008). Nesse extrator foi comparada a extração com 1 e 2 kg de torta com a mesma relação massa:volume (1:1), sendo que a extração com 1 kg se mostrou mais

eficiente com mais de 56,9% de eficiência, enquanto que com 2 kg a eficiência foi de apenas de 48,3% (Figura 3.2).

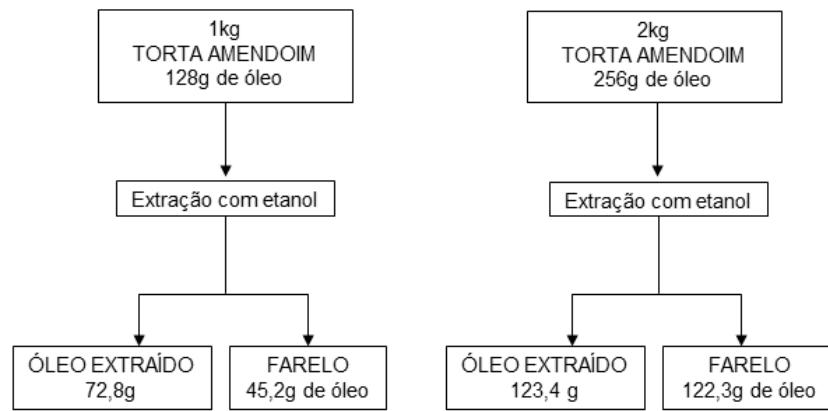


Figura 3.2 - Balanço de massa de óleo na extração de 1 e 2 kg de torta de amendoim

A redução no rendimento em óleo com o aumento da carga pode ser justificada pela capacidade do extrator, do desenho e velocidade da hélice de agitação. Provavelmente um *scale-up* do equipamento solucionaria esse problema.

Comparando com outros trabalhos, a eficiência do processo foi baixa, já que Arnold e Choudhury (1962) conseguiram 90% de eficiência da extração do óleo de soja com etanol, e Regitano d'Arce (1985) obteve 82,8% de eficiência da extração do óleo da semente de girassol com etanol. Kwiatkowski e Cheryan (2002) conseguiram 70% de eficiência da extração do óleo de milho com etanol absoluto, evidenciando a maior dificuldade no esgotamento do óleo com etanol de matérias-primas de menor teor de óleo como o caroço de algodão (RAO; ARNOLD, 1956) e a soja (SANGALETTI, 2012; ARNOLD; CHOUDHURY, 1962).

A Figura 3.3 apresenta o teor de óleo residual no farelo de cada ciclo de extração em que se observa um maior volume extraído de óleo no segundo e terceiro ciclos como apresentado por Sangaletti (2012).

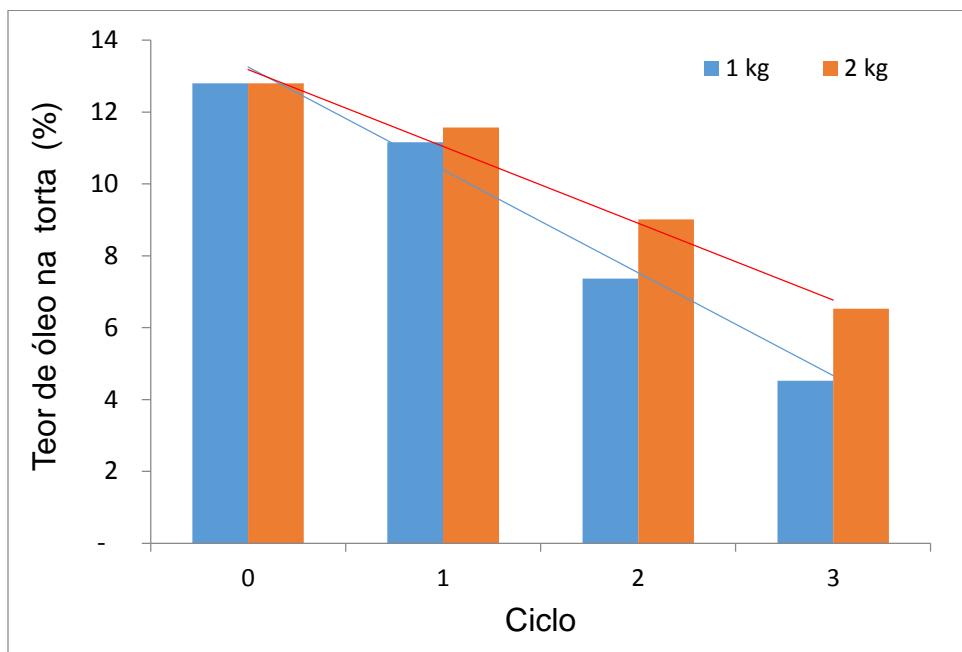


Figura 3.3 – Teor de óleo residual no farelo a cada ciclo de extração do óleo de amendoim em extrator semi piloto com cargas de 1 e 2 kg

A quantidade em massa de óleo extraído no segundo e terceiro ciclo diferiram menos do que 3 %, o que confirmou o limite da extração da torta de amendoim utilizando o etanol, uma vez que não houve separação de miscela quando a torta recebeu o quarto ciclo de extração em testes preliminares (item 3.3.1).

As fases obtidas, após o resfriamento, separação e filtração, foram duas: uma rica em etanol (miscela pobre) com aproximadamente 90% do solvente e 5% de material não volátil e outra rica em óleo (miscela rica) com teor em óleo próximo a 90%, valores muito próximo ao encontrado por Rao e Arnold (1958) e por Sangaletti (2012). Observa-se uma constância de concentração residual de material não volátil na miscela pobre também encontrada por Sangaletti (2012) e por Beckel, Belter e Smith (1948) que encontraram valores entre 4,3% e 5,5% de material não volátil na fase rica em etanol ao longo de mais de 90 ciclos de extração realizados, o que confirma a possibilidade de reuso na extração.

Diante da confirmação de que o etanol encontrado na miscela pobre é hidratado, 90% em média contra 99% do álcool anidro, sua eficiência no esgotamento do óleo da matriz pode depender de uma temperatura de extração mais alta, próxima do seu ponto de ebulação, em torno de 90°C (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948), (REGITANO D'ARCE, 1985; MAGNE; SKAU, 1953). Isso explicaria os rendimentos mais baixos nos primeiros ciclos de extração com recirculação de miscela pobre. A capacidade de extração do etanol é máxima próxima à temperatura de ebulação (78°C) (RAO; ARNOLD, 1956; 1958; ARNOLD; CHOUDHURY, 1962; REGITANO D'ARCE, 1985). De fato, Smith (1948) conseguiu a extração do óleo com etanol até níveis de 1% no farelo. Isso ocorreu graças ao aumento de tempo da extração, que poderia também ser atingido pelo aumento do número de ciclos de extração com etanol 99% ou pela redução da umidade até 1,8%, provocando um aumento no gasto de energia.

Em suma, a extração de óleo da torta de amendoim utilizando etanol é promissora, porém, ajustes devem ser feitos para elevar a eficiência do processo como o prolongamento no período de extração, temperatura superior ao de ebulação do etanol e redução da umidade da torta.

3.3.3.1.1 Caracterização de miscelas de amendoim

A Tabela 3.1 apresenta os resultados de caracterização das miscelas proveniente da extração, apresentando os seus volumes coletados em cada ciclo nos processos com 1 kg e 2 kg.

Tabela 3.1 – Rendimento em óleo da extração de 1 e 2 kg de torta de amendoim com etanol, 1:1 (m/v), em extrator semi piloto e caracterização da miscela rica.

Extração com 1 kg de torta						
Ciclos	Miscela rica (ml)	Teor de óleo ^a (%)	Teor de etanol ^a (%)	Massa de óleo ^a (g)	Acidez ^a (%)	Óleo extraído (%)
1º ciclo	21±0,5	93,3±0,8	6,0±0,5	18,0±1,3	1,09±0,2	14,1±0,9
2º ciclo	32±0,2	93,2±1,1	6,0±0,3	27,4±1,5	1,47±0,4	21,4±1,1
3º ciclo	36±0,2	88,7±0,7	8,5±0,5	29,4±1,2	1,90±0,2	23±0,8

Extração com 2 kg de torta						
Ciclos	Miscela rica (ml)	Teor de óleo ^a (%)	Teor de etanol ^a (%)	Massa de óleo ^a (g)	Acidez ^a (%)	Óleo extraído (%)
1º ciclo	30±0,3	93,2±1,3	6,2±0,6	25±1,1	1,16±0,3	9,8±1,0
2º ciclo	58±0,1	92,9±0,9	6,2±0,4	50±1,3	1,51±0,2	19,5±0,8
3º ciclo	63±0,2	88,9±1,0	8,4±0,5	51±1,4	1,94±0,5	20±1,2

Os resultados estão apresentados em valores médios ± desvio padrão.

^a: determinado na miscela rica.

Como observado por Sangaletti (2012) o rendimento da extração de óleo é crescente, e a intensidade da coloração da miscela vai diminuindo com os ciclos de solvente etanol. Isso se deve, pois o etanol primeiramente retira da matéria-prima a umidade e compostos que apresentam afinidade com este solvente como fosfolipídios, açúcares, ácidos graxos livres e pigmentos (JOHNSON; LUSAS, 1983; NIEH; SNYDER, 1991; SANGALETTI, 2012). Além disso, a miscela pobre por possuir 90% em média de etanol, concentra os componentes supracitados, promovendo um pré refino da miscela rica (JOHNSON; LUSAS, 1983; NIEH; SNYDER, 1991; SANGALETTI, 2012). Embora ocorra o pré-refino, observou-se um aumento crescente na acidez da miscela rica no decorrer da extração, indicando a contínua extração de ácidos graxos livres durante o processo. Estes valores divergem com os obtidos por Sangaletti (2012) em miscelas de óleo de soja, cujos valores de acidez decresceram ao longo dos ciclos de extração, porém a acidez é maior do que a determinada na miscela de soja. Esta acidez mais elevada pode estar relacionada ao elevado teor de acidez proveniente da hidrólise do óleo durante

o período de armazenamento após prensagem. Essa exposição a diferentes ambientes pode ter elevado o teor de água disponível para a hidrólise do óleo neutro ocasionando elevada acidez no óleo. De fato, os ácidos graxos livres presente na torta são transferidos para as miscelas devido a sua afinidade por solventes polares, como o etanol. Apesar de nunca ter sido observada a saturação de ácidos graxos livres da miscela pobre em relação aos ácidos graxos livres da miscela rica, não deve ser ignorada a possibilidade de que possa haver um equilíbrio de concentração destes compostos entre ambas as fases. Assim, diante do último ciclo de extração utilizando etanol anidro, a concentração de ácidos graxos livres foi a mais elevada na miscela rica, sugerindo que a proporcionalidade e pureza do etanol também afeta o refino da miscela rica.

A miscela proveniente do último ciclo de extração com etanol anidro sobre o farelo úmido de solvente apresentou uma maior concentração de etanol, como já era esperado. Entretanto, as miscelas pobres apresentaram pouca variação em sua composição, contabilizando em média 5,5% de material não volátil e 2% em média de óleo. Esses resultados são próximos aos encontrados por Sangaletti (2012) com o mesmo extrator com a soja.

O farelo de amendoim proveniente da extração com etanol apresentou 6,5% de umidade e teor de óleo residual em torno de 5 a 6%, o que é mais alto do que os encontrados em extrações com hexano, mas permite o seu uso como ração animal, graças a esse alto aporte energético (SILVA et al., 2002).

A Figura 3.4 apresenta a torta antes da extração e o farelo obtido após três ciclos de extração. A diferença entre a torta e o farelo é observada diante da coloração mais suave do farelo de amendoim em relação à torta, provavelmente pela extração dos pigmentos e açúcares juntamente com o óleo.



Figura 3.4 - Torta (esquerda) antes da extração e farelo de amendoim extraído com etanol (direita)

Estas características do farelo, como a cor mais clara, são desejáveis para maior aceitabilidade no produto em fórmulas alimentícias que exigem alto teor proteico.

3.3.3.2 Caroço de Algodão

No mesmo extrator foi testada a condição ideal encontrada no tópico anterior (item 3.3.2) para a extração de óleo da torta de algodão que é a proporção 1:1 (m/v) de solvente e somente um ciclo de imersão de uma hora.

Assim como para o amendoim, foram feitos testes preliminares com massas de 1 e 2 kg de torta, e não foi observada diferença no rendimento do processo. Os ensaios foram conduzidos com massa de 2 kg de torta de algodão, com uma eficiência média de 41,25% de óleo (Figura 3.5). Valores inferiores aos encontrados com amendoim e em outros trabalhos com algodão, entre outras matérias-primas (HRON; KOULTON, 1984; SANGALETTI, 2012; RAO; ARNOLD, 1962; SMITH; BECKEL; SMITH, 1948).

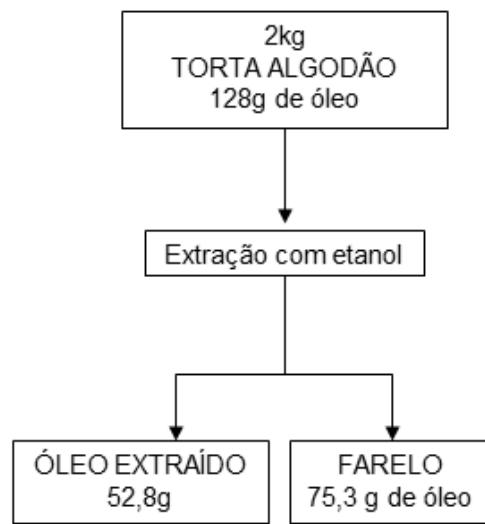


Figura 3.5 – Balanço de massa da extração da torta de algodão com etanol anidro

A Figura 3.6 ilustra a eficiência da remoção do óleo da torta de caroço de algodão utilizando o etanol anidro (99%) como solvente em único ciclo de extração.

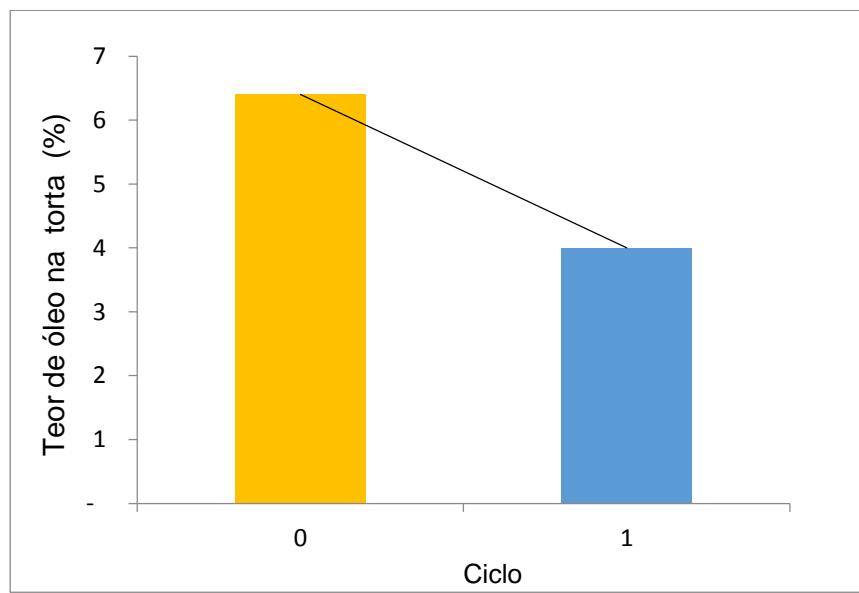


Figura 3.6- Teor de óleo residual na torta de caroço de algodão após um ciclo de extração do óleo de algodão

A baixa quantidade de óleo residual na torta, 6,4%, pode explicar a baixa eficiência do processo, pois o óleo está mais fortemente retido na matriz, necessitando de um preparo ou condições de extração diferentes para uma maior eficiência. Sabe-se que uma baixa eficiência pode inviabilizar o processo de extração, uma vez que em escala industrial seria antieconômico o processamento de qualquer quantidade de torta de algodão frente ao volume reduzido de óleo extraído. Portanto, alterações devem ser feitas durante a extração de óleo de torta de algodão favorendo o esgotamento do óleo como, o prolongamento do tempo de residência da matéria-prima no extrator e moagem da torta para aumentar a superfície de contato entre o solvente e o óleo.

3.3.3.2.1 Caracterização de miscelas

A Tabela 3.3 apresenta o rendimento em óleo e alguns parâmetros de caracterização da miscela rica produzida após um ciclo de extração com etanol anidro.

Tabela 3.3 – Características da extração de óleo de 2 kg de torta de algodão com etanol, 1:1 (m/v), em extrator semi piloto

Ensaio	1 ciclo
Miscela rica (ml)	60±0,0
Teor de óleo ^a (%)	88,44±1,2
Teor de etanol ^a (%)	8,24±0,5
Massa de óleo ^a (g)	53,06±1,2
Acidez ^a (%)	1,64±0,4
Óleo extraído (%)	41,4±0,9

^a: determinado na miscela rica.

A miscela pobre do óleo de algodão apresentou acidez de 1,64%, concentração de óleo médio de 2,3%, 1% de água e 94% de etanol, valores muito próximos ao encontrado no amendoim e em outros trabalhos com caroço de algodão (HRON; KOULTON, 1984).

A miscela rica em óleo de algodão apresentou uma acidez mais elevada do que a de amendoim, 1,9% e 1,6%, respectivamente. De fato, o caroço de algodão tem uma tendência natural a se aquecer mais facilmente durante o armazenamento, e decorrente da aceleração do processo respiratório também ocorre a hidrólise do óleo neutro. Somada a isso, o tempo prolongado do armazamento da torta antes da extração com etanol pode acelerar a hidrólise dos triacilgliceróis e aumentar os ácidos graxos livres presente na miscela. Entretanto, quanto mais ácido o óleo, a produção de biodiesel utilizando catalisador alcalino deve ser evitado devido às perdas com a formação de sabão durante a produção de biodiesel (GERPEN; KNOTHE et al., 2006).

O farelo resultante do processo de extração utilizando etanol apresentou 3,8% de óleo e 6% de umidade, demonstrando elevado potencial como ingrediente de rações animais.

3.5 Conclusões

A extração de óleo de tortas de amendoim e de algodão permitiu a obtenção de miscelas oleosas com composição semelhante à de miscelas de outras oleaginosas já estudadas, com viabilidade técnica para a esterificação a biodiesel. Contudo, dado o baixo rendimento em óleo, o processo como tal para a torta de algodão não pode ser considerado uma alternativa econômica e para a torta de amendoim uma alternativa aceitável. Há que se investir na busca ou no desenho de um novo equipamento extrator que permita uma maior eficiência.

Referências

ABRAHAM, G.; DECOSSAS, K. M.; HRON SR., R. J.; KUK, M. S. Process engineering economic evaluation of the ethanol extraction of cottonseed. preliminary analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 68, n. 6, p. 418-421, 1991.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015, seção 4. Disponível em: www.anp.gov.br/?pg=76798. Acesso em: 01 de março de 2015.

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.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Method D6304 – 07** - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, PA, 2003.

ARNOLD, L. K.; CHOUDHURY, R. B. R. Ethanol extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 39, p. 379-380, 1962.

BECKEL, A. C; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Laboratory study of continuous vegetable oil extraction. **Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition**, Washington, DC, v. 18, p. 56-58, 1946.

BECKEL, A. C. BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 25. n. 1, p. 7-9, 1948.

BECKEL, A. C.; SMITH, A. K. Alcohol extraction improves soya flour flavor and color. **Food Industries**, Washington, DC, v. 16, p. 616-664, 1944.

CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; PINHEIRO, N. P. A indústria de produção de biodiesel no Brasil. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. **Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.

CÂMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. **Agronegócio de plantas oleaginosas: Matérias-primas para biodiesel**. 1. ed. Piracicaba: ESALQ/USP, 2006. v. 1, 256 p.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. Campinas: Ideal, 2004. 463 p.

DURÃES, F. O. M. Apresentação. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 154-156, 1993.

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. 1-6, 1984.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 27, p. 14-17, 2007. Suplemento.

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.

GUNSTONE, F. D. **Fatty acid and lipid chemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1996. 252 p.

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. Produção de biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

HARA, A.; RADIN, N. S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 90, n. 1, p. 420-426, 1978.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Matérias-primas alternativas e tecnologia para a produção de biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

HRON SR., R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 61, n. 9, p. 1457-1460, 1984.

HRON SR., R. J.; KUK, M. S.; ABRAHAM, G.; WAN P. J. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 417-421, 1994.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. Analytical methods. In.: SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ / Departamento de Química, 1974. p. 4-10. (Modificado: quantidade de reagentes para preparo da mistura digestora).

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

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 80, p. 1021-1026, 2003.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 8, p. 825-829, 2002.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 28, p. 500-518, 2010.

LEHNINGER, A. L. Proteínas. In: _____. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Elsevier, 2006. 1202 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 American Society of Agricultural Engineers**, 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.

MENDES, W. S.; SILVA, I. J.; FONTES, D. O.; RODRIGUEZ, N. M.; MARINHO, P. C.; SILVA, F. O.; AROUCA, C. L. C.; SILVA, F. C. O. Composição química e valor nutritivo da soja crua e submetida a diferentes processamentos térmicos para suínos em crescimento. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 56, n. 2, p. 207-213, 2004.

NIEH, C. D.; SNYDER, H. E. Solvent extraction of oil from soybean flour II- Pilot plant and two-solvent extractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 250-253, 1991.

ORDÓÑEZ, J. A. P.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; LORENZO, H. P.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de alimentos: Componentes dos alimentos e processos**. Cap. 3 – Lipídeos. Porto Alegre: Artmed, 20005. p. 34-49.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 33, p. 82-84, 1956.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 35, p. 277- 281, 1958.

REGITANO d'ARCE, M. A. B. **Ensaios 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 Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

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, 2006a. cap. 7, p. 300-351.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Produtos protéicos de soja. 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. 7, p. 355-402.

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, 2006c. cap. 7, p. 197-241.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. S. Ampla gama de vegetais e sebo animal são base para biodiesel. **Visão Agrícola**: Agroenergia, Piracicaba, v. 5, n. 8, p. 11-12, 2008.

SAAD, F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B., TOMAZIN JÚNIOR, C.; VIEIRA, T. M. S.; MATTOS, E. Produção de biodiesel a partir de óleo bruto de soja extraído com etanol. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, Maringá, v. 1, n. 2, p. 211-217, 2008.

SANGALETTI-GERHARD, N.; DE SOUZA VIEIRA, T. M. F.; GROPOO, S. S.; RODRIGUES, J. R.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. **Fuel**, Guildford, v. 116, p. 415-420, 2014.

SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 88, p. 103-106, 2003.

SILVA, L. D. F.; RAMOS, B. M. O.; RIBEIRO, E. L. A.; MIZUBUTI, I. Y.; ROCHA, M. A.; MORAES, F. L. Z. Degradabilidade ruminal *in situ* da matéria seca e proteína bruta de duas variedades de grão de soja com diferentes teores de inibidor de tripsina, em bovinos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 1251-1257, 2002.

SMITH, A. S. Evaluation of extraction rate measurements. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 29, p. 421-425, 1952.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 2008. 64p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the RANCIMAT method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, Barking, v. 85, p. 623-632, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 92, p. 297–305, 2004.

4. Transesterificação direta das miscelas ricas em óleo de amendoim e algodão para produção de biodiesel

Resumo

O biodiesel é um biocombustível alternativo que oferece vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo por ser de fonte renovável e por emitir menos gases do efeito estufa. Entretanto, o alto custo da matéria-prima pode tornar a sua produção inviável. Assim, alternativas de óleos vegetais não-comestíveis e residuais são cada vez mais procuradas para redução de custos de produção. As miscelas ricas, provenientes da extração dos óleos de amendoim e algodão utilizando etanol como solvente, apresentam características químicas e físicas que podem viabilizar a transesterificação direta. Os catalisadores químicos alcalinos são os mais utilizados para a produção de biodiesel em escala industrial por serem mais acessíveis e mais baratos, além de não acarretarem problemas de corrosão nas instalações. As proporções de catalisador (C), acceptor de acila e a temperatura (T) variam com o tipo de matéria-prima utilizada. O objetivo do trabalho foi mostrar a viabilidade técnica e otimizar o processo de transesterificação direta de miscela rica obtida de tortas de amendoim e algodão utilizando catalisador alcalino (NaOH) e etanol como acceptor de acila para produção de biodiesel de alta qualidade. As reações foram conduzidas em reator de bancada sob agitação constante, por 60 min. O biodiesel foi caracterizado quanto ao teor de ésteres, álcool, sabões e acidez (%). As melhores condições para produção de biodiesel foram: T 50°C, C 0,7% e RM 1:9 com rendimento de 65,1% e T 70°C, C 1,2% e RM 1:12, com rendimento de 65,9%. Outras condições reacionais foram avaliadas sem resultado dado a alta acidez da miscela.

Palavras-chave: miscela, transesterificação, biodiesel.

Abstract

Biodiesel is an alternative biofuel that offers environmental advantages compared to petroleum diesel because it is renewable and reduces the greenhouse effects. However, the feedstock high cost can reduce production feasibility. Thus, alternative non-edible and residual vegetable oils are increasingly sought to reduce production costs. The rich miscellae from the extraction of peanut and cottonseed oils using ethanol as solvent were chemically and physically adequate for direct transesterification. The alkaline chemical catalysts are the most used for biodiesel production on an industrial scale due to the lower cost and availability, besides being less corrosive. The reaction parameters, catalyst content, type of acyl acceptor and temperature vary according to kind of feedstock. The objective of this work was to evaluate the technical feasibility of the use of the rich miscella from peanut and cottonseed cakes, and optimize the process of direct transesterification using alkaline (NaOH) catalyst and ethanol as acyl acceptor for production of high quality biodiesel. The reactions were conducted in a bench reactor, under constant stirring, for 60 min. Biodiesel was characterized for the content of esters, alcohols, soaps and acidity (%). The best reaction parameters were: T 50°C, C 0.7% and RM 1:9 with 65.1% yield and T 70°C, C 1.2% and RM 1:12, with 65.9% yield. Other reaction parameters were evaluated with no result due to the high acid value of the miscellae.

Keywords: miscellae, transesterification, biodiesel.

4.1. Introdução

O biodiesel é hoje um dos principais biocombustíveis produzidos e pesquisados em todo o mundo. Seu crescimento se deu principalmente por ele ser considerado uma alternativa renovável ao diesel comum por ser biodegradável, não tóxica (BINDHU et al., 2012; SINGH; SINGH, 2010). A maneira mais utilizada atualmente para a sua obtenção é através da reação de transesterificação. Essa reação se dá entre um mol de triacilgliceróis (óleo vegetal ou gordura animal) reagindo com três moles de um mono-álcool de cadeia curta, comumente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, resultando em três moles de ésteres alquílicos e um mol de glicerol (KNOTHE et al., 2006; MA; HANNA, 1999).

A escolha da matéria-prima é extremamente importante na produção de biodiesel por representar 80% do seu custo (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; HAAS; FOGLIA, 2006). Com isso já foram realizados diversos estudos com diferentes tipos de óleos vegetais e gorduras animais como: soja, caroço de algodão, amendoim, canola, palma, sebo bovino, banha de porco, gordura de frango, girassol entre outros tipos de triglicerídeos (BILICH; DA SILVA 2007; HAAS; FOGLIA 2006; SORIANO JUNIOR; NARANI, 2012; MA; CLEMENT; HANNA, 1998). Na busca pela redução de custos de produção, há muitos estudos com óleos de fritura (ALCANTARA et al., 2000; FELIZARDO et al., 2006; ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRIGUES-REINARES, 2007; LAM; LEE; MOHAMED, 2010) e óleos não comestíveis (TIWARE; KUMAR; RAHEMAN, 2007; RAGIT et al., 2011; BINDHU et al., 2012).

Tanto o etanol quanto o metanol tem preço semelhante, e, apesar do primeiro ser menos tóxico que o segundo e ser oriundo de um processo renovável de produção, o metanol é o álcool mais utilizado como receptor de acila. Isso se deve à mais rápida reação e aos altos rendimentos obtidos. Contudo, o etanol tem sido bastante estudado no processo de transesterificação alcalina apresentando alta conversão em ésteres tanto quanto a conversão com metanol. Nimcevic et al. (2000), Kucek et al. (2007) e Domingos et al. (2008) obtiveram respectivamente 98,7%, 97,2% e 94,5% de conversão em ésteres etílicos utilizando catalisador alcalino. Os catalisadores mais utilizados hoje para a transesterificação são os homogêneos básicos, com destaque para o hidróxido de sódio e de potássio (NaOH

e KOH) (FREEDMAN; PRIDE; MOUNTS, 1984; FREEDMAN; PRIDE; MOUNTS, 1986; KNOTHE, 2006; CANAKCI; VAN GERPEN, 1999; DEMIRBAS, 2007). Esses catalisadores são empregados na sua forma anidra ou em mistura com álcoois, formando metóxido ou etóxido de sódio/potássio, aumentando a eficiência da reação e diminuindo o custo e tempo do processo.

Além do tipo de catalisador, há outros fatores que influenciam o rendimento da reação como: temperatura, razão molar óleo:receptor de acila, concentração de catalisador e o tipo de matéria-prima (GERPEN; KNOTHE, 2006). A busca por condições de reação ideais em obter elevadores teores de ésteres vem sendo investigado intensamente com diferentes matérias-primas. Sangaletti-Gerhard et al. (2014) obtiveram conversão de 97,2%, com razão molar de 1:12, concentração de catalisador (NaOH) 0,67% e temperatura de 30°C com miscela rica de soja. Kucek et al. (2007) conseguiram 97,2% também de conversão de óleo de soja refinado em ésteres etílicos, com razão molar 1:12, 0,3% de NaOH e 70°C. Bindhu et al. (2012) conseguiram com *Sterculia phoetida* (castanha da índia) a conversão em 98,6% de ésteres metílicos, com razão molar 1:6, 1,5% de KOH e 60°C. Reyero et al. (2014) concluíram que uma razão molar entre 12:1 e 24:1 em girassol, com concentração de catalisador NaOH de 0,3% e temperatura de 60°C pode ser suficiente para manter alta a eficiência do etóxido de sódio, havendo pouca saponificação e conversão alta em ésteres, em valores acima de 99%.

Outro fator de elevada importância é a qualidade da matéria-prima empregada na reação. O teor de água e de ácidos graxos livres interfere significativamente no rendimento dos catalisadores ácidos e básicos (WRIGHT et al., 1944), bem como na separação da fase éster e glicerol (MA; HANNA, 1999). Apesar do baixo custo do catalisador alcalino (NaOH) e alta conversão, a reação de saponificação é inevitável, gerando emulsões que dificultarão na separação do biodiesel e do glicerol (KNOTHE, 2006; MEHER; SAGAR; NAIK, 2004; DORADO et al., 2004).

Segundo Freedman, Pride e Mounts (1984) o teor adequado de ácidos graxos livres no óleo para a transesterificação alcalina é igual ou menor a 0,5%. Ma et al. (1999), Hass e Foglia (2006), entre outros autores, conseguiram a transesterificação em matérias primas graxas com acidez de até 1% sem perdas

significativas e materiais graxos com teores entre 1 a 4%, sem grandes perdas. Porém, a partir de 0,5% de acidez é necessário o aumento da concentração de catalisador de modo a compensar as perdas por saponificação (AHN et al., 1995; ISIGUR et al., 1994).

No caso de elevada concentração de ácidos graxos livres, a catálise ácida também poderia ser usada, pois a acidez do óleo não interfere no processo. Os triglicerídeos são transesterificados e os ácidos graxos livres sofrem o processo de esterificação. Entretanto, as altas temperaturas e as elevadas proporções entre óleo e álcool do processo, fizeram com que essa escolha fosse refutada na indústria atualmente (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; HASS; FOGLIA, 2006).

Uma alternativa para a redução de custos com a matéria-prima é a utilização de miscelas por meio da transesterificação direta do seu óleo, sem pré-tratamentos, dispensando as etapas de refino e dessolvantização. Sangaletti-Gerhard et al. (2014) conseguiu 97,2% de conversão de ésteres etílicos com a miscela etanólica de soja, com índice de acidez de 1 mg de KOH/g (aproximadamente 0,4% de acidez) e teor de fósforo de 188,9 mg/kg. Esse experimento provou sua viabilidade e apresentou índices melhores do que o processo de produção de biodiesel com óleo bruto de soja de Freedman, Pryde e Mounts (1984), no qual conseguiram a conversão de 83% em ésteres metílicos em um óleo com índice de acidez de 1,67 mg de KOH/g (aproximadamente 0,8% de acidez) e 967 mg/kg de fósforo.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a transesterificação direta da miscela rica de amendoim e algodão, com etanol como receptor de acila e catalisador hidróxido de sódio. Foram testadas algumas condições para a reação ocorrer, baseado na literatura, de modo a se obter o máximo de conversão em ésteres a partir das variáveis temperatura, concentração de catalisador (NaOH) e razão molar (óleo:etanol).

4.2 Materiais e métodos

Os ensaios foram realizados no laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP Piracicaba-SP.

4.2.1 Materiais

As miscelas ricas em óleo de amendoim e algodão foram as matérias-primas do ensaio. Elas foram obtidas a partir da extração do óleo de suas respectivas tortas com etanol conforme descrito no Capítulo 3.

Hidróxido de sódio em micropérolas, o etanol anidro (99%) e sulfato de sódio anidro foram utilizados de grau analítico. O padrão de B100, Laurato de metila, 99% pureza, da Sigma-Aldrich foi utilizado como padrão em curva de calibração para determinar o teor de ésteres etílicos.

4.2.2 Transesterificação química alcalina

O biodiesel foi produzido de acordo com os métodos descritos por Sangaletti-Gerhard et al. (2014). Em um balão de fundo chato de 250 ml, foram adicionados 22,2 gramas de miscela de amendoim ou 22,4 gramas de algodão (aproximadamente 20 gramas de óleo) aquecidos à temperatura desejada sob agitação. O catalisador adicionado foi previamente dissolvido em etanol para a formação de etóxido de sódio. O etanol presente na miscela foi previamente determinado (6,58% no amendoim, 7,65% no algodão) e completado o volume com etanol anidro para atender a razão molar selecionada. O tempo de reação foi de 60 minutos. As condições reacionais quanto à razão molar, temperatura e concentração do catalisador alcalino estão apresentadas na Tabela 4.1, a seguir.

Após a reação, o biodiesel foi evaporado em rota evaporador a 70°C e colocado em um funil de separação. Por decantação, a fase glicerol foi removida e a fase superior (éster) foi lavada cinco vezes com água (10% do volume em relação a fase éster) a 80°C e filtrada sobre sulfato de sódio anidro. A fase éster teve o seu teor de ésteres etílicos quantificados por cromatografia gasosa (CG).

4.2.3 Condições para a produção de biodiesel

As condições testadas na produção do biodiesel com as miscelas ricas de amendoim e algodão estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições testadas na transesterificação alcalina da miscela rica de algodão e amendoim

	Símbolo	Níveis		
Razão molar (óleo:etanol mol/mol)	RM	1:6	1:9	1:12
Catalisador (NaOH % m/m*)	C	0,2	0,7	1,2
Temperatura (°C)	T	30	50	70

*em relação à massa de óleo na miscela

4.2.4 Métodos analíticos

A caracterização do produto da esterificação foi realizada por meio do teor de ésteres, determinado segundo o método descrito pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 15764 de 2012 como determinada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP). O índice de acidez foi determinado pelo método Ca 5a-40 da AOCS (2003); o teor de álcool assumido como o etanol foi determinado por destilação e densímetro digital modelo DMA-48 marca Anton Paar, e o teor de sabões, pelo método Cc-17-95 da AOCS (2003).

O rendimento em ésteres foi calculado da seguinte forma:

$$RB = \frac{Met}{Mo} \times 100 \quad (4.2)$$

$$RP = \frac{Mep}{Mo} \times 100 \quad (4.3)$$

$$RE = \frac{RP \times E}{100} \quad (4.4)$$

em que:

RB = rendimento bruto de éster etílico antes da purificação;

Met = massa do éster etílico antes da purificação;

Mo = massa de óleo utilizado na etanólise;

RP = rendimento de éster etílico após purificação com sulfato de sódio;

Mep = massa de éster etílico após purificação;

RE = rendimento de éster etílico efetivamente produzido.

E = porcentagem de éster etílico contido na fase éster purificado.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Amendoim

A miscela rica de amendoim apresentou 1,8% de acidez, 90% de óleo e 7% de etanol (m/m).

A Tabela 4.2 exibe os resultados dos ensaios de transesterificação de miscela rica de amendoim.

A acidez elevada somada à temperatura facilita a formação de sabão, que emulsifica e solubiliza outros materiais lipídicos, entre eles os ésteres, dificultando a separação de fases (GERPEN; KNOTHE, 2006). Quando a concentração de reagentes e a temperatura são favoráveis à saponificação, o sabão formado emulsifica a fase éster (apolar) com a fase glicerol (polar) (CERNOCH; HÁJEK; SKOPAL, 2010).

Tabela 4.2 - Ensaio de transesterificação da miscela rica em óleo torta de amendoim

Ensaios	RM	T	C	Teor sabões (mg oleato de etila/kg)	Teor de ésteres (%)
1	1:6	30	0,2	ND	Não separou -
2	1:6	70	0,2	ND	Não separou -
3	1:6	30	1,2	ND	Não separou -
4	1:6	70	1,2	ND	Não separou -
5	1:12	70	0,2	ND	Não separou -
6	1:12	30	0,2	ND	Não separou -
7	1:12	30	1,2	ND	-*
8	1:12	70	1,2	18,1	73,4%
9	1:9	50	0,7	12,3	73,1%

ND – não determinado

* – houve separação, porém a inesperada formação de gel impediu a determinação do teor de ésteres.

RM- Razão molar (Óleo:etanol) (mol/mol)

T- Temperatura (°C)

C- Concentração de catalisador (NaOH % m/m em relação a massa da miscela)

De fato, há elevadas quantidades de sabões em todos os ensaios, o que facilita a formação de emulsão entre as fases éster e glicerol tornando impossível a separação das fases pela simples destilação do etanol ou por sucessivas lavagens do biodiesel.

Os ensaios 7, 8 e 9 apresentaram separação de fases. Entretanto não foi possível determinar o teor de ésteres etílicos da amostra 7, devido à formação de gel que aconteceu pouco tempo após o armazenamento sob refrigeração. Isso pode ser explicado devido ao ponto de névoa do biodiesel de amendoim ser inferior ao de soja. Quanto maior a concentração de ácidos graxos saturados no óleo, menor é o tempo de névoa, formando um precipitado na amostra em baixas temperaturas que podem permanecer mesmo quando o biodiesel é retornado à temperatura ambiente (NA-RAMONG; KITCHAYA, 2014; IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006). Outra explicação para a formação de gel no biodiesel é a oxidação/hidrólise dos ésteres, que também resulta no aumento de viscosidade durante o seu armazenamento (NA-RAMONG; KITCHAYA, 2014).

Os ensaios 1, 2, 3 e 4 não resultarem em duas fases separadas devido a uma transesterificação incompleta e um acúmulo de produtos intermediários como os di- e monoacilgliceróis, provavelmente devido à baixa concentração de etanol (RM 1:6). O mesmo aconteceu com os ensaios 5 e 6, porém pela concentração reduzida do catalisador (0,2% NaOH). A não separação de fases pode ser atribuída às propriedades emulsificantes dos monoacilgliceróis (RASHID; ANWAR, 2008; CERNOCH; HÁJEK; SKOPAL, 2010).

Resultados como estes foram encontrados por Kucek et al. (2007), Domingos et al. (2008) e Sangaletti-Gerhard et al. (2014) em reações de transesterificação com catalisador alcalino.

As únicas condições reacionais que propiciaram a quantificação de ésteres, foram as amostras 8 e 9, alcançando 73,4 e 73,1 % em teor de ésteres etílicos, respectivamente. A Tabela 4.3 apresenta a quantificação de ésteres, o rendimento

de biododiesel formado e suas características químicas quando ao teor de acidez e o teor de álcool.

Tabela 4.3 - Rendimento e caracterização dos ésteres etílicos produzidos por catalisador alcalino a partir da transesterificação direta da miscela rica do óleo de torta de amendoim

Ensaio	Acidez (%)	Etanol (%)	RB (%)	RP (%)	E (%)	RE (%)
8	0,32	3,2	97,6	88,7	73,4	65,1
10	0,46	4,1	99,2	90,2	73,1	65,9

RB = rendimento bruto de éster etílico antes da purificação;

RP = rendimento de éster etílico após purificação com sulfato de sódio;

RE = rendimento de éster etílico efetivamente produzido.

E = porcentagem de éster etílico contido na fase éster purificado.

A transesterificação direta por catálise alcalina é uma ótima alternativa para a produção de biodiesel, pois diminui custos com a matéria-prima (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014). Contudo, o ensaio com miscelas ácidas, como a de amendoim, mostrou que a transesterificação direta tem na acidez do óleo um fator bastante limitante, mesmo com o aumento da concentração de catalisador, que provocou uma reação de saponificação em detrimento da transesterificação.

O elevado teor de etanol presente nas amostras pode ter dificultado a separação de fases, como reportado em alguns trabalhos.

A amostra 9 apresentou uma acidez maior e um teor de sabões menor que a amostra 8, o que pode ser explicado pela menor quantidade de catalisador usado, resultando na menor conversão em sabões da amostra e menor neutralização da acidez da matéria-prima.

O rendimento com a miscela de amendoim (65%) ficou abaixo do rendimento alcançado na transesterificação direta da miscela rica de soja (97,2%) (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014), o que pode ser explicado pela qualidade inferior da miscela rica em óleo de amendoim (1,5 % de acidez), comparada à miscela rica em óleo de soja (0,4 %).

Apesar disso, o uso da miscela proveniente de tortas de amendoim não deve ser desconsiderado, ela precisa apenas de uma adequação quanto ao teor de

acidez, para assim tornar possível o processo de transesterificação direta utilizando catalisador alcalino.

4.3.2 Algodão

A miscela rica em óleo de algodão foi caracterizada apresentando 88,7% de óleo (m/m), 8,12% de etanol (m/m) e 2,1% de acidez em média.

Similarmente aos ensaios de transesterificação direta realizados com a miscela rica de amendoim, foi adotado o mesmo planejamento experimental para o caroço de algodão sem que biodiesel fosse formado, apesar de cinco amostras se separarem. Contudo o que foi separado não era biodiesel e sim sabão, atribuído muito provavelmente ao excesso de acidez, aliado à temperatura e catalisador alcalino (KNOTHE; VAN GERPEN, 2005).

O primeiro ponto a ser observado é a acidez elevada da miscela rica em óleo de algodão, em níveis tão elevados quanto a miscela rica do amendoim. Como explicado anteriormente, a acidez elevada da matéria-prima, somada ao catalisador alcalino e temperatura, leva ao favorecimento da reação de saponificação. Com isso diminui a formação de ésteres da amostra, além de formação de emulsão, que dificulta separação de fases (CERNOCH; HÁJEK; SKOPAL, 2010).

Alguns trabalhos ignoram a possibilidade de transesterificar óleo com uma acidez acima de 1%, uma vez que o uso da catalise básica era inviável, enquanto outros recomendam um aumento de catalisador em óleos com até 4% de acidez (DORADO et al., 2004; AHN et al., 1995). Conforme resultados apresentados neste trabalho, a miscela de algodão, que apresentou 2,1% de acidez, o aumento da concentração de catalisador não supera o problema na acidez e não promove a formação de biodiesel em óleo ácido.

A catálise ácida também poderia ser aplicada, mas a elevada quantidade álcool, a ineficiência energética, e os prolongados tempos de reação levaram a não adoção neste trabalho. Outra solução para a viabilização do uso da miscela rica de algodão pode ser a neutralização prévia, mesmo que parcial. Outros métodos não convencionais na indústria podem ser testados, como a catálise enzimática, por

exemplo, que é um processo em que acidez do óleo não afeta a reação, já que a enzima esterifica tanto os triglicerídeos quanto os ácidos graxos livres. Além de ser reutilizada, a catálise enzimática produz uma glicerina com pouca água residual e sem resíduos inorgânicos (HAAS; FOGLIA, 2004). Sangaletti et al. (2013) testaram o uso da enzima Novozym 435 com a miscela rica de soja, obtendo 84% de conversão em ésteres com tempo de reação de 24 horas.

Em resumo, apesar da catálise alcalina ou a neutralização prévia do óleo apresentar perdas devido à formação de sabão com os ácidos graxos livres, ainda hoje, pensando industrialmente e em termos de processos mais eficientes, esses são os dois métodos mais utilizados na produção de biodiesel, e com isso se justifica seu uso inclusive nesse presente trabalho.

4.4 Conclusões

A acidez elevada das miscelas ricas etanólicas de amendoim e algodão parece ser a responsável pelo insucesso da produção de ésteres devido à formação de sabão ao invés de biodiesel. Entretanto, a transesterificação direta de miscela rica em óleo de amendoim catalisado pelo NaOH alcançou rendimento de 65,1% e de 65,4% nas condições reacionais (relação molar, de catalisador, temperatura) de RM 1:12, C 1,2% e T 70°C e RM 1:9, C 0,9% e T 50°C, respectivamente. Isso demonstra o potencial da miscela rica em óleo de amendoim em converter ésteres etílicos por transesterificação direta. Porém, ensaios devem ser realizados para aumentar a conversão e alcançar rendimentos de até 97 % de ésteres etílicos.

Para estudos futuros, a neutralização parcial prévia dessas miscelas a níveis próximos de 0,7%, ou ainda a utilização de outras vias de catálise, como a ácida e a enzimática, podem se tornar alternativas viáveis para a produção de biodiesel a partir de miscelas ricas em óleo de elevada acidez.

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015, seção 4. Disponível em: www.anp.gov.br/?pg=76798. Acesso em: 01 de março de 2015.
- AHN, E.; KONCAR, M., MITTELBACH, M.; MARR, R. A low-waste process for the production of biodiesel. **Separation Science and Technology**, New York, v. 30, n. 7-9, p. 2021-2033, 1995.
- 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.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign, 2003.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- BILICH, F.; DA SILVA, R. **Análise do potencial brasileiro na produção de biodiesel**. Biodieselbr. Disponível em: www.biodieselbr.com.br. Acesso em: 12 fev. 2015.
- BINDHU, C. H.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; RAVINDER, T.; CHAKRABARTI, P. P.; KARUNA, M. S. L.; PRASAD, R. B. N. Preparation and evaluation of biodiesel from *Sterculia foetida* seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, n. 5, p. 891-896, 2012.
- CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.
- ČERNOCH, M.; HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases. **Bioresource technology**, Essex, v. 101, n. 7, p. 2071-2075, 2010.
- CHIUNG-YU, P.; HSI-HSIEN, Y.; CHENG-HANG, L.; SHU-MEI, C. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, p. 906–915, 2008.
- CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; PINHEIRO, N. P. A indústria de produção de biodiesel no Brasil. In: CASTRO, A. M. G.; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, Guildford, v. 35, p. 4661–4670, 2007.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WIHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil the response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 1837-1845, 2008.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MITTELBACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica C arinata* oil for biodiesel production. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 18, n. 1, p. 77-83, 2004.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, p. 513-522, 2007.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils, **Waste Management**, Amsterdam, v. 26, p. 487-494, 2006.

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. 1-6, 1984

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. Produção de biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

GERPEN, J. V. Conceitos básicos sobre motores diesel e seus combustíveis. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

HARA, A.; RADIN, N. S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 90, n. 1, p. 420-426, 1978.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Matérias-primas alternativas e tecnologia para a produção de biodiesel. In: KNOTH, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, Guildford, v. 85, n. 12, p. 1666-1670, 2006.

İŞİGÜR, A.; KARAOSSANOGLU, F.; AKSOY, H. A.; HAMDULLAHPUR, F. Performance and emission characteristics of a diesel engine operating on safflower seed oil methyl ester. **Applied biochemistry and biotechnology**, Clifton, v. 45, n. 1, p. 93-102, 1994.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces**: design and analyses. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1987. 510 p.

- KILDIRAN, G.; YÜCEL, S.O.; TÜRKAY, S. *In-situ* alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 2, p. 1-4, 1996.
- KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340p.
- KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; 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, n. 4, p. 385-392, 2007.
- KURZIN, A. V.; EVDOKIMOV, A. N.; PAVLOVA, O. S.; ANTIPINA, V. B. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids. **Russian Journal of Applied Chemistry**, New York, v. 80, n. 5, p. 842-845, 2007.
- LAM, M. K; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 28, p. 500-518, 2010.
- MA, F. HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, p. 6385-6391, 2011.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanalysis versus metanolysis. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 20, p. 2262-2265, 2006a.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 9, p. 819-822, 2006b.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, London, v. 77, p. 593-605, 2008.
- NA-RANONG, D.; KITCHAIYA, P. Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage. **Fuel**, Guildford, v. 122, p. 287-293, 2014.
- NIMCEVIC, D.; PUNTIGAM, R.; WÖRGETTER, M.; GAPES, J. R. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 3, p. 275-280, 2000.

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.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z. Preparation of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil produced by two-phase solvent extraction. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 7025–7031, 2010.

RAGIT, S. S.; MOHAPATRA, S. K.; KUNDU, K.; GILL, P. Optimization of neem methyl ester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 35, p. 1138-1144, 2011.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ANSARI, T. M.; MOSER, B. R.; ASHRA, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 32, p. 1202-1205, 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ANSARI, T. M.; ARIF, M.; AHMAD, M. Optimization of alkaline transesterification of rice bran oil for biodiesel production using response surface methodology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 84, p. 1364-1370, 2009.

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, 2006. cap. 7, p. 300-351.

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 216, p. 211-219. 2013.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SANGALETTI, N.; CEA, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. S.; NAVIA, R. Enzymatic transesterification of soybean ethanolic miscella for biodiesel production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 88, p. 2098–2106, 2013.

SANGALETTI-GERHARD, N.; GROPPPO, S.; RODELLA, J.; VIEIRA, T. M. S.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. **Fuel**, Guildford, v. 116, p. 415–420, 2014a.

SANGALETTI-GERHARD, N.; ROMANELLI, T. L.; DE SOUZA VIEIRA, T. M. F.; NAVIA, R.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Energy flow in the soybean biodiesel production chain using ethanol as solvent extraction of oil from soybeans. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 66, p. 39-48, 2014b.

SANTOS, N. A.; LIMA, A. E. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M.; SOUZA, A. G. Estudo térmico do biodiesel babaçu e avaliação dos parâmetros físico-químicos do biodiesel e misturas. **Biosieselbr.** Disponível em: www.biodieselbr.com.br. Acesso em: 16 set. 2007.

SHI, H.; BAO, Z. Direct preparation of biodiesel from rapeseed oil leached by two-phase solvent extraction. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 9025–9028, 2008.

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

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

SORIANO JUNIOR, N. U.; NARANI, A. Evaluation of biodiesel derived from *Camelina sativa* oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, p. 917-923, 2012.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 31, p. 569-575, 2007.

VASUDEVAN, P.T.; BRIGGS, M. Biodiesel production—current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, Hampshire, v. 35, p. 421-430, 2008.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M. ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 92, p. 297–305, 2004.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N. A report on ester interchange. **Oil & Soap**, Heidelberg, v. 21, p. 145-148, 1944.

5. Destoxificação da torta de amendoim e de caroço de algodão com etanol

Resumo

Um dos entraves da cadeia produtiva do amendoim e do algodão é a presença de compostos tóxicos nos seus respectivos grãos, tortas e farelos. Aflatoxina e gossipol podem ser destoxicificados mediante o uso de tratamento químico ou térmico aplicado aos produtos de amendoim e de algodão, respectivamente. O etanol interage com compostos apolares e polares, conseguindo extrair tanto a aflatoxina, quanto o gossipol, destoxicificando os farelos. Por ser renovável e de baixa toxicidade, o etanol pode ser uma alternativa positiva do ponto de vista ambiental para a destoxificação de farelos contaminados. O objetivo deste estudo foi avaliar a remoção da aflatoxina do farelo de amendoim e do gossipol do farelo de algodão utilizando o etanol como solvente. Para as aflatoxinas foi testado um ciclo de extração adicional, após os três ciclos de extração de óleo apresentado no Capítulo 3, com a adição de etanol 90°GL. A proporção do solvente desse quarto ciclo de extração foi de 1:2 (m:v) para aumentar ou garantir a eficiência do processo. Essa extração foi significativamente mais eficaz na remoção da aflatoxina comparado às extrações com 3 ciclos. Contudo o teor de aflatoxinas (56 µg/kg) ficou próximo ao limite estabelecido pelo MAPA de 50 µg/kg, evidenciando a necessidade de aperfeiçoamento do processo. Para o gossipol, foi testado um segundo ciclo de extração, em que a miscela pobre foi acidificada com 0,04 mol de ácido cítrico e 0,034 mol de ácido fosfórico, na proporção 1:2 (m:v), com o intuito de hidrolisar o gossipol e liberá-lo para o etanol extrair. A acidez final da miscela com ácido cítrico foi maior do que a com ácido fosfórico o que pode justificar a maior eficiência do primeiro.

Palavras-chave: destoxificação, aflatoxina, gossipol.

Abstract

One of the productive chain barriers for peanut and cottonseed is the presence of toxic compounds in their respective meals. Aflatoxins and gossypol can be removed by either chemical or thermal treatment from peanuts and cottonseeds byproducts, respectively. Ethanol interacts with both nonpolar and polar compounds, extracting both aflatoxin and gossypol, detoxifying the meal. Because it is renewable, low-toxicity, ethanol can be a positive alternative from an environmental point of view for the detoxification of contaminated meals. The objective of this study was to evaluate the removal of aflatoxin from peanut meal and of gossypol from the cottonseed meal using ethanol as a solvent. For aflatoxins an additional extraction cycle was tested, after the three oil extraction cycles presented in Chapter 3, with the addition of ethanol 90 GL. The proportion of this fourth extraction cycle solvent was 1:2 (m:v) in order to increase or guarantee the extraction efficiency. This extract was significantly more effective at removing aflatoxin compared the extractions with 3 cycles. However the level of aflatoxins ($56 \mu \text{g/kg}$) was close to the legal limit by MAPA of $50 \mu \text{g/kg}$, highlighting the need to improve the process. For the gossypol extraction, an additional extraction cycle was tested, in which the poor in oil miscella was acidified with 0.04 mol of citric acid and 0.034 mol of phosphoric acid, in the ratio 1:2 (m:v), in order to hydrolyze the gossypol and release it to the ethanol extract. Final miscella acidity was higher with citric acid than with phosphoric acid which might justify the higher efficiency for the first acid.

Keywords: destoxification, aflatoxyn, gossypol.

5.1 Introdução

A extração de aflatoxinas através do uso do etanol surgiu como uma vantagem adicional ao processo de extração de óleo (FONSECA; REGITANO d'ARCE, 1993) por ocasião dos primeiros estudos em nosso laboratório. Esse interesse foi retomado vinte anos depois com este trabalho específico com a torta de amendoim.

Diversos são os autores que se interessaram pelo emprego do etanol na extração de óleos e a subsequente remoção de aflatoxinas (HRON, 1987; 1991; 1994; FONSECA; REGITANO d'ARCE, 1993; JOHNSON; LUSAS, 1983; REGITANO D'ARCE, 1985; 1991; RAYNER, 1970). Embora existam outras técnicas para a remoção de aflatoxinas com boa eficiência, como a amoniação (GARDNER JUNIOR, 1971) e o uso de peróxido de hidrogênio na Índia (SREENIVASAMURTHY et al., 1967), estes métodos são de alta toxicidade e de difícil manuseio, o que incentiva o uso de solventes alternativos como o etanol. Fonseca e Regitano d'Arce (1993) testaram várias concentrações de etanol na tentativa de remoção de aflatoxinas de torta de amendoim em extrator tipo Soxhlet. Nesse trabalho foi determinado que a melhor concentração para se extrair aflatoxinas era a de 90 °GL.

Os trabalhos com etanol se concentraram mais na extração de aflatoxinas numa escala laboratorial e nos testes de diferentes concentrações de etanol, mas sem a criação de uma proposta de modelo industrial (FONSECA; REGITANO d'ARCE, 1993; HRON, 1993). Atualmente se busca a utilização de técnicas de controle no campo e o cuidado e seleção durante o armazenamento de grãos de modo a prevenir a formação ou a utilização de grãos contaminados. Hoje são conhecidos e conhecem os perigos da ingestão de alimentos contaminados com a aflatoxina, uma vez que possuem características hepatotóxicas e carcinogênicas, constituindo um composto altamente tóxico para os humanos e animais (JAY, 2005; YARD et al., 2013). Com isso, esse capítulo visa não somente alcançar a remoção das aflatoxinas, como também buscar a criação de um sistema eficiente que extraia o óleo, de modo a viabilizar o uso do farelo de amendoim descontaminado na alimentação animal.

O gossipol é um composto polifenólico presente no algodão em glândulas espalhadas pela planta e pelas suas sementes, (HRON et al., 1994). Ele se apresenta em duas formas: livre ou ligado principalmente a proteínas. A forma livre é a que causa problemas principalmente em animais monogástricos, e a infertilidade em matrizes de ruminantes. A forma ligada é inativa e por isso há interesse em obter processos de inativação ou extração do gossipol do farelo de algodão (STANFORD; VIEHOWER, 1918; BERARDI; GOLDBATT, 1969; HRON et al., 1994).

A inativação pode ser realizada pela adição de substâncias químicas ao farelo ou pelo seu aquecimento. Porém a presença do gossipol na forma ligada não garante que o farelo está apto ao consumo, pois uma alteração de pH pode liberá-lo novamente no farelo (HRON, 1992). O etanol é um solvente que devido a suas características próprias consegue extrair além do óleo outras substâncias, entre elas o gossipol (JOHNSON; LUSAS, 1984; REGITANO d'ARCE, 1985). Entretanto, o aquecimento durante o processo de extração pode fazer com que o gossipol se ligue às proteínas ao invés de ser extraído pelo etanol necessitando de tratamento adicional para sua liberação e remoção. Esse processo também pode acontecer durante o armazenamento do caroço do algodão.

Hron et al. (1992; 1994) propõem um pré tratamento com etanol a frio em que a extração é realizada com misturas de etanol e ácidos (cítrico ou fosfórico), na tentativa de deslocar o ponto isoelétrico das proteínas e liberar o gossipol ligado. Nesse mesmo trabalho houve uma tentativa de se estabelecer um modelo industrial que integra a extração de óleo à produção livre de gossipol via etanol.

Diante dos resultados promissores obtidos pelos trabalhos supracitados, o objetivo desse capítulo é viabilizar tecnicamente a produção de farelos destoxicificados, eliminando ou reduzindo os teores dos compostos tóxicos do amendoim e algodão, que são a aflatoxina e o gossipol. Também reavaliar alternativas já estudadas de modo a buscar um método mais sustentável de extração e aplicável em escala industrial.

5.2 Materiais e métodos

As extrações foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da ESALQ/USP. A quantificação de aflatoxinas foi realizada no Laboratório de Micotoxinas da ESALQ/USP, e as determinações de gossipol foram realizadas no Laboratório de Nutrição Animal do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo (CENA/USP).

5.2.1 Torta e farelo de amendoim

A torta e farelo de amendoim utilizados nos ensaios foram caracterizados conforme descrito no item 3.2.5.

5.2.2 Caracterização de solventes e miscela

O etanol 90ºGL foi produzido a partir da adição de água destilada ao etanol anidro 99%. O volume foi medido com balão volumétrico e a água destilada adicionada com auxílio de pipeta volumétrica. Após isso, o balão foi agitado vigorosamente e a mistura passada em densímetro para a confirmação do grau alcoólico do etanol (90ºGL).

As miscelas pobres foram analisadas pelos mesmos procedimentos descritos nos itens 3.2.6.

5.2.3 Processo de destoxificação de aflatoxinas

A torta de amendoim (4 kg) foi moída e homogeneizada em um homogeneizador Y, com o objetivo de atingir valores iniciais de aflatoxinas mais homogêneos e uniformizar a amostra para os testes. Foram retiradas amostras da torta antes de cada extração, para a quantificação do teor inicial de aflatoxinas na matéria-prima. Este cuidado foi tomado porque apesar da homogeneização da amostra, ainda há uma variabilidade no teor de aflatoxinas inicial conforme veremos adiante neste capítulo.

O equipamento utilizado para a extração foi o mesmo descrito no item 3.2.1, do trabalho de Regitano d'Arce (1985 e 1991). Dois tratamentos denominados Farelo A e Farelo B foram realizados com o objetivo de remover a aflatoxina do farelo, sendo a torta proveniente da prensa denominada como controle. O tratamento Farelo A, foi realizado de acordo o procedimento descrito no item 3.3.3, com três ciclos de extração reutilizando a miscela pobre e um último banho utilizando etanol 99ºGL na proporção 1:1 (m:v). O tratamento Farelo B seguiu o mesmo procedimento desrito acima, porém foi realizado o quarto ciclo de extração utilizando com etanol hidratado de 90ºGL na proporção de 1:2 (m:v). Nessa primeira parte, foram pesados 170 gramas de torta, da qual após homogeneização foi retirada uma alíquota inicial de 35 gramas para quantificar o total de aflatoxinas antes do processo de extração. Os 135 gramas restantes passaram pela extração de 3 ciclos com miscela pobre e etanol anidro. Após a extração com miscela e etanol anidro foi retirada uma alíquota de 35 gramas para a quantificação de aflatoxinas. Em seguida, o quarto ciclo foi realizado com etanol 90ºGL, na proporção massa:volume de 1:2 de modo a extrair o restante de aflatoxinas do farelo. A temperatura de extração foi mantida entre 78-80ºC e o tempo de extração foi de 60 minutos a cada ciclo. Após a extração foram retiradas amostras para análise do farelo e quantificação de aflatoxinas. Os ensaios de extração foram repetidos por 10 vezes.

5.2.4 Determinação da concentração de aflatoxinas

A determinação de aflatoxinas na torta e farelos foi realizada de acordo com o método n° 999.07 da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2005), associado ao método n° 2005.08 (TRUCKSESS, 2006).

As amostras foram trituradas empregando moinho com peneira de 0,85 mm com. Foram adicionados 5 g de NaCl e 100 mL Metanol:H₂O (80:20) a 25 g da massa triturada e homogeneizada, seguido por 30 min de agitação.

A etapa de purificação do extrato foi realizada em coluna de imunoafinidade NeoColumn–Aflatoxin da marca Neogen (Neogen®Corp.). A detecção e quantificação prosseguiram por cromatografia líquida de alta eficiência com detector

de fluorescência e derivatização pós-coluna empregando-se o reator fotoquímico Romer® Derivatization Unit (RDU™). A coluna cromatográfica utilizada foi X-Terra Waters C18 (4,6 x 150mm), com tamanho de partícula 5 µm e pré-coluna. A fase móvel empregada constituiu de metanol:acetonitrila:H₂O Milli-Q (25:15:60 v/v/v), sendo os solventes utilizados de grau cromatográfico e a água obtida no sistema de filtragem Milli-Q, marca Millipore, modelo Simplicity 185-Simpark 1.

O equipamento cromatográfico utilizado, Shimadzu Corp., Japão, constitui de bomba modelo LC-10AT com câmara de mistura de solventes FCV-10AL vp, detector de fluorescência modelo RF-10AXL no comprimento de ondas 362 nm para excitação e 440 nm para emissão, injetor automático modelo SIL-20^a, forno modelo 83 CTO-20A mantido a 40°C, degaseificador modelo DGU-20A5 e software LC Solution. O sistema foi operado no modo isocrático com fluxo de 1,0mL/min e volume de injeção de 20µL. Nessas condições, o tempo de retenção das aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 foram de, aproximadamente 9,2 minutos, 7,7 minutos, 7,0 minutos e 6,0 minutos respectivamente, sendo o tempo de corrida das amostras estabelecido em 15 minutos.

O controle de qualidade analítico foi realizado através da avaliação prévia da metodologia proposta, nas condições do laboratório, determinando-se os limites de detecção, quantificação e a recuperação. Empregando-se amendoim torrado e prensado para extração do óleo com nível não detectado de aflatoxinas. A recuperação foi realizada em triplicata nas concentrações de 5 µg/kg para B1 e G1 e de 3 µg/kg para B2 e G2.. O limite de detecção do método calculado com 3 vezes o ruído de 0,2 µg/kg para cada aflatoxina e o limite de quantificação (2xLD) foi de 0,4 µg/kg.

5.2.5 Processo de extração do gossipol

Os ensaios para a retirada do gossipol da torta de algodão seguiram o processo já determinado para a extração do óleo residual (HRON et al., 1992). 100 gramas de torta foram extraídos com etanol anidro na proporção 1:1 (m:v), seguido de um ciclo de extração utilizando uma miscela pobre com ácido cítrico ou com ácido fosfórico, ambos na concentração máxima de 0,04 mol e

0,034 mol, respectivamente. O equipamento de bancada utilizado foi o mesmo do item 3.2.1. A temperatura de extração foi de 78-80°C e o tempo de cada ciclo foram de 60 minutos.

5.2.6 Quantificação do gossipol livre

5.2.6.1 Extração do gossipol livre

A extração do gossipol livre foi realizada segundo Wang (1987), com algumas modificações quanto à quantidade dos solventes e condições de análise cromatográfica conforme detalhado a seguir. Para a análise de tortas ou farelos de algodão, foram utilizados 3 e 5 g de amostra, aos quais foram adicionados 10 ml de acetona (grau p.a., Synth). A maceração foi realizada durante a noite (16 horas), seguida de filtração em papel de filtro sob vácuo. O resíduo do funil foi lavado 4 a 5 vezes, com 50/60 ml de acetona a cada lavagem. O filtrado foi seco sob fluxo de nitrogênio em banho-maria (40°C) e redissolvido em 10 ml de clorofórmio (grau HPLC, JT Baker) e ácido acético (grau HPLC, Tedia) (99:1, v/v). Um mililitro do eluato foi coletado e filtrado em membrana filtrante de 0,45 µm (PTFE modificado, Millex®) para análise cromatográfica (ROMERO, 2013).

5.2.6.2 Detecção e quantificação de gossipol

A cromatografia líquida de alta eficiência foi conduzida em cromatógrafo da marca Agilent modelo 1100, com bomba quaternária, injetor automático de amostras, detector de arranjo de fotodiodos, termostato para coluna, e coluna Zorbax C18 (250 x 4,6 mm) com tamanho de partícula de 5 µm. A eluição (adaptada de Wang, 1987), foi realizada em gradiente com fase móvel de metanol acidificado com ácido ortofosfórico (0,1%) e água (70:30, v/v) na proporção de 80% e clorofórmio (20%), com fluxo de 1,1 ml/min. (ROMERO, 2013)

O padrão analítico de gossipol (Sigma Aldrich, G8761) foi preparado utilizando clorofórmio:ácido acético (99:1, v/v) como solvente. Foi preparada uma solução estoque contendo 1000 µg/ml e a partir desta solução foram realizadas as diluições para construção da curva analítica. A identificação do pico de gossipol no

padrão foi realizada por meio de injeções sucessivas de padrão com concentrações crescentes e da comparação com os cromatogramas obtidos com a injeção da fase móvel e solvente de diluição do padrão e das amostras e por comparação do espectro houve a identificação do gossipol nas amostras. Foram avaliados os comprimentos de onda 205, 225, 254, 267 e 284 nm, sendo que o comprimento de 254 nm foi o escolhido para detecção e quantificação do gossipol. O volume de amostra injetado foi 5 µl e as análises foram realizadas com a coluna em temperatura constante, a 23°C.

5.2.7 Determinação gossipol total

A metodologia utilizada foi a mesma descrita por Hron et al. (1999), que consiste na extração do gossipol e posterior análise em HPLC.

5.2.8 Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados com o software Statistical Analysis System – SAS 9.1.3 (SAS Institute Inc., U.S.A.), aplicando-se a análise de variância (ANOVA). O Teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade foi aplicado para a comparação das médias (SAS INSTITUTE, 2000-2004).

5.3 Resultados e discussão

A recuperação obtida foi de B1= 92,4%, B2= 97,5%, G1= 85% e G2= 94% estando de acordo com os critérios estabelecidos pelo regulamento 401/2006 da Comunidade Européia (EUROPEAN COMUNITIES, 2006).

Os tratamentos, Farelo A e Farelo B, diferiram significativamente ($\alpha=0,5$) entre si quanto a remoção da aflatoxina total (AFT) e B1 (Tabela 5.1). Os ensaios de extração de óleo utilizando somente etanol anidro no último banho (farelo A) apresentaram eficiência na retirada de aflatoxinas chegando a valores próximos de 105,6 µg/kg de farelo e redução de 41,3%, porém ainda insuficiente para os padrões permitidos para o consumo animal (até 50 µg/kg de farelo) (FONSECA; REGITANO

D'ARCE 1993; JOHNSON; LUSAS, 1983; HRON; KOULTON, 1984; HRON et al., 1991). Isto pode ser explicado pela baixa interação do etanol anidro com a aflatoxinas devido ao seu baixo teor aquoso. Desse modo foi realizado um quarto ciclo de extração com etanol 90°GL, que segundo Fonseca e Regitano d'Arce (1993) foi a concentração de etanol que mais extraiu aflatoxinas em um tempo de 180 minutos.

Tabela 5.1 – Tratamentos realizados para a remoção das aflatoxinas totais e aflatoxina B1 em farelo de amendoim utilizando etanol anidro e etanol hidratado (90°GL)

Tratamentos	Contaminação ($\mu\text{g/kg}$)	Redução (%)	Número de amostras
Aflatoxina total			
Controle	179,75 ^a ±46,8		9
Farelo A	105,6 ^b ±22,2	41,3	10
Farelo B	56 ^c ±18,6	68,8	10
Aflatoxina B1			
Controle	109,7 ^a ±25,4		9
Farelo A*	64,9 ^b ±13,1	41	10
Farelo B**	33,6 ^c ±10,1	69,5	10

^{a, b, c} Médias seguidas de diferentes letras nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância 5%.

*Farelo A : extração de 3 ciclos

**Farelo B: extração de 3 ciclos mais quarto ciclo com etanol 90°GL

O valor mínimo de significância ficou em 19,52 $\mu\text{g/kg}$ para B1 e de 35,18 $\mu\text{g/kg}$ para AFTotal, apresentando ambas as variáveis estudadas 26 graus de liberdade.

A Figura 5.1 apresenta a concentração de AFT e AFB1 na torta e nos farelos a cada ciclo de extração, demonstrando maior eficiência de extração ao utilizar o etanol hidratado (90°GL) quando comparado às extrações com 3 ciclos, com um acréscimo de 28% na extração de aflatoxinas. De fato, com a realização do quarto ciclo de extração utilizando etanol hidratado a remoção de AFT aumentou alcançando 56 $\mu\text{g/kg}$ no farelo e 68,8% de extração (Tabela 5.1). Deste processo,

esperava-se que este último ciclo, destoxicasse o farelo, assim como os autores Fonseca e Regitano-d'Arce (1993), que conseguiram remover toda a aflatoxina. Entretanto, este aumento não alcançou a remoção desejada das aflatoxinas totais (56 µg/kg no farelo), permanecendo acima do limite estabelecido para utilizar o farelo em formulações para alimentação animal (até 50 µg/kg), mas conseguiu a redução de 68,8%, o que é mostra a importância do processo principalmente em tortas com um teor menor inicial de contaminação.

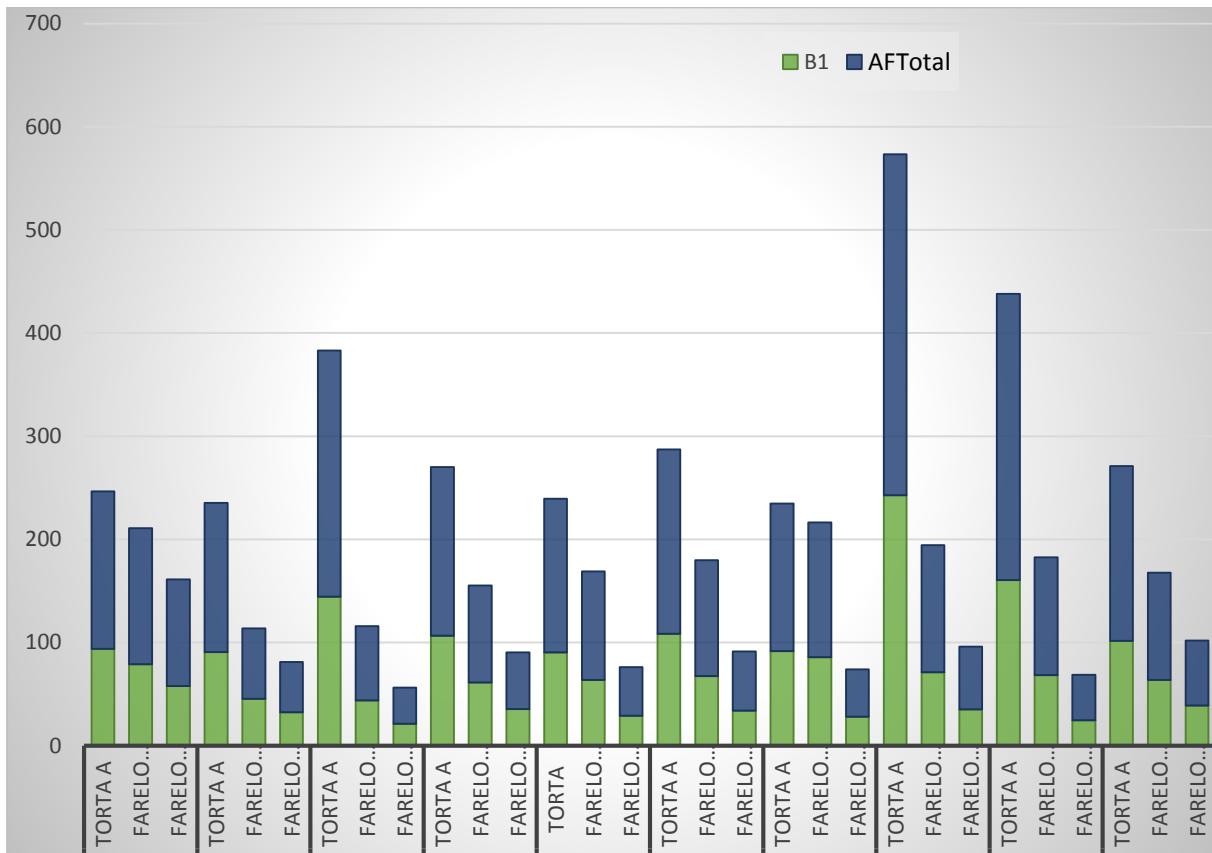


Figura 5.1 - Médias dos valores de aflatoxina total e de B1 em 10 amostras de farelo de amendoim. Torta A: Torta inicial sem tratamento; Farelo B: Farelo após o ciclo com 3 banhos; Farelo C- Farelo B com mais um banho com etanol 90ºGL 2:1(m/v). * Ensaio excluído da análise estatística

Segundo a portaria MA/SNAD/SFA nº07 de 09/11/88 do Brasil (1988), o limite máximo, para matéria-prima destinada à alimentação animal de aflatoxinas total ($B1+B2+G1+G2$), tem que ser de 50 µg/kg, no entanto essa portaria foi revogada em 2009. Porém não é especificado o limite permitido da aflatoxina B1 ou aflatoxina total (AFTotal). Neste trabalho foi considerada a soma total e também o valor de B1, já que este é o tipo de aflatoxina mais tóxico e de maior importância (DUTTON;

HETHCOTE, 1966). A aflatoxina do tipo B1 é a que possui maior potencial hepatocarcinogênico e que é mais encontrado em alimentos e rações (LEE et. al., 2005).

Apesar da homogeneização, observou-se variação na contaminação inicial da torta. Provavelmente pode ter ocorrido pelo fato de não se triturar a amostra ao tamanho adequado de 20 mesh. A Tabela 5.1 apresenta as médias das concentrações de aflatoxinas total e B1 presentes no farelo, cujo coeficiente de variação foi de 5,52% e 5,57%. Por causa desses altos valores a análise estatística somente foi possível quando o ensaio “8” foi excluído, reduzindo o número 29 ensaios para a análise estatística, diminuindo o coeficiente de variação para valores próximos a 5%.

Se observarmos as concentrações de aflatoxina nos farelos apresentadas na Figura 5.1, percebemos que algumas reduções foram maiores do que em outras, mesmo adotando as mesmas condições de extração. Isso pode ter ocorrido devido à elevada concentração da toxina distribuída de forma pouco homogênea na torta, ou ainda pelo acúmulo de aflatoxinas na miscela reaproveitada. Houve uma tentativa de demonstração desse acúmulo, entretanto, não houve um padrão de diminuição de eficiência que comprovasse a recontaminação do farelo pela miscela pobre.

Definitivamente, os resultados apresentados na Tabela 5.2 confirmaram os observados na Tabela 5.1 em que o etanol 90°GL removeu 1,9 vezes mais aflatoxina comparado ao etanol anidro. Entretanto, um único ciclo de extração com etanol hidratado não garantiu a total remoção da aflatoxina, permanecendo em torno de 30 % da toxina no farelo o processo tem potencial, porém, melhorias devem ser feitas para melhorar as condições de reação, uma vez que a extração é um processo de transferência de massa e está relacionada o tempo de residência do sólido no solvente, bem como a proporção sólido:solvente, (SMITH, 1952; RAO; ARNOLD, 1958; NIEH, 1991; BECKEL; SMITH, 1948; WINGARD; SHAND, 1949; REGITANO d' ARCE, 1987; 1991; SANGALLETI, 2012). Fonseca e Regitano d'Arce (1993) conseguiram remover 100% das aflatoxinas do farelo de amendoim com etanol 90 °GL.

De fato, o tempo de extração total da aflatoxina utilizando etanol aquoso foi considerado ideal após 180 minutos (FONSECA; REGITANO-d'ARCE, 1993). No

trabalho proposto, o tempo de residência do farelo em contato com o etanol hidratado (90°GL) foi de 60 minutos, o que pode ter sido insuficiente para a remoção da aflatoxina do farelo mesmo após três ciclos de extração (180 minutos) utilizando miscela pobre e etanol anidro.

Quanto à proporção sólido:solvente, observa-se que a maior parte dos trabalhos com extração de óleo e remoção de aflatoxina com etanol faz uso de proporções entre 1:1,5 chegando até 1:3. Embora as proporções determinadas neste trabalho (1:2 sólido:etanol) estejam dentro dos valores utilizados em extração com etanol, uma proporção maior de solvente, poderia aumentar a eficiência da remoção da aflatoxina, já que a extração máxima de óleo foi alcançada e não está mais em questão. Assim, com uma proporção maior de etanol 90°GL nesse último banho, é possível aumentar a interação molecular do processo, aumentando a superfície de contato entre solvente e farelos, removendo a aflatoxina e evitando uma possível saturação. Com isso há a possibilidade do aumento de remoção de aflatoxinas nesse último banho.

O etanol 90°GL apresentou maior eficiência na remoção da aflatoxina do que a miscela pobre (Tabela 5.2), apesar de a miscela pobre apresentar 90% de etanol em sua composição. Novamente, a miscela pobre demonstrou limitações na remoção da aflatoxina, o que sugere a saturação de sólidos solúveis na sua composição, ao passo que, o etanol hidratado é livre de sólidos solúveis e ainda contém 10% de água para auxiliar na extração da aflatoxina (RAYNER, 1970).

Em suma, os tratamentos diferiram entre si, indicando que o tratamento Farelo B, com 4 ciclos de extração, é o mais adequado para a extração de aflatoxinas. Entretanto, a remoção total da aflatoxina presente na torta carece de mais estudos direcionado às variáveis de processo como tempo de residência do sólido em contato com o solvente e utilização de soluções hidroalcoólicas em concentrações reduzidas de etanol e proporção sólido:etanol.

Outro ponto importante era viabilidade de emprego da miscela pobre, pois com o reuso continuado, há a possibilidade de ocorrer acúmulo de aflatoxinas. Entretanto, o uso de etanol puro no terceiro ciclo, gerando um efeito de diluição

parece manter a eficiência de extração de aflatoxinas da miscela pobre. Mais estudos são necessários para se esclarecer essa questão.

5.3.2 Gossipol

Como já descrito, o etanol é um solvente que tem como característica extrair e interagir com diversos compostos, sendo o gossipol livre ser um dos compostos que podem ser facilmente extraídos do caroço de algodão com etanol (HRON et al., 1994; STIPANOVIC et al., 1986; EFSA, 2008).

A torta de caroço de algodão, por ter sofrido aquecimento durante o processo de prensagem, não apresenta gossipol na sua forma livre, já que uma parte é removida na prensagem junto com o óleo e a outra se liga a proteína. Por isso a aplicação de um segundo ciclo de extração com a adição de ácidos orgânicos após o primeiro ciclo com etanol anidro, visa a extração do óleo e a tentativa de atingir o ponto isoelétrico das proteínas e liberar o gossipol.

Assim, o ácido cítrico e o fosfórico foram misturados em miscela pobre como descrito no trabalho de Hron et al. (1992), um processo de extração ácida e a quente do gossipol. Hron et al. (1992) também conseguiram extraer o gossipol livre com a extração com etanol a frio.

No trabalho primeiramente foi analisado o teor de gossipol livre presente na torta do algodão antes e depois da extração. (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 - Teor de gossipol livre na torta de algodão e no farelo extraído com ácido cítrico e fosfórico

AMOSTRA	TEOR DE GOSSIPOL LIVRE ($\mu\text{G/G}$)
Tortas	ND
Ácido cítrico	110,28±98,65
Ácido fosfórico	41,20±56,2
ND: não detectado	

Os resultados mostram que as tortas não apresentaram gossipol livre, contudo, a acidificação do solvente com ácidos orgânicos promoveu a sua liberação.

Esses resultados sugerem que esses ácidos conseguem alterar o ponto isoelétrico das proteínas, hidrolisando assim o gossipol ligado à proteína e desse modo liberando o gossipol (HRON et al., 1994). Na identificação do gossipol livre, é possível que a molécula de gossipol possa durante a prensagem e o armazenamento, formado seus metabólitos, que podem ter sido detectados, porém não se pode afirmar com certeza.

Os valores de gossipol hidrolisado com o ácido cítrico (110,28 µg) foram superiores aos encontrados com ácido fosfórico (41,2 µg/g) e a acidez da miscela (Tabela 5.5) vem ratificar esse resultado.

Tabela 5.5 – Acidez nas miscelas pobres de algodão.

Acidez da miscela pobre (%)	
Miscela pobre	2-3%
Miscela+ácido fosfórico	3,8%
Miscela+ácido cítrico	7%

Observa-se que houve um aumento na acidez da miscela pobre, e que esse aumento de acidez deve ter influenciado no sucesso da hidrólise do gossipol, já que ele passou a ser detectado na sua forma livre comprovando sua liberação.

Entretanto houve uma grande variação nos resultados e apenas com o gossipol livre não foi possível visualizar se houve extração de gossipol, e nem realizar sua quantificação.

5.3.3 Gossipol total

A quantificação do gossipol total das tortas e farelos de algodão permitiria saber quanto tinha de gossipol (ligado e na forma livre) e o quanto foi extraído no processo testado com os ácidos cítrico e fosfórico.

Porém a metodologia utilizada, a mesma de Hron et al. (1999), apresentou problemas. Pois o pico encontrado no espectro foi apenas um, diferente do trabalho

em que se afirma que são formados dois picos no espectro, além disso foi usada uma coluna diferente o que pode ter interferido nos resultados. Com isso não foi possível aperfeiçoar a metodologia a tempo de se concluir o trabalho e, portanto não há tantos resultados como esperado.

Contudo, somente pelos resultados de gossipol livre na torta e nos farelos já se tem uma confirmação de que o gossipol que se apresenta na forma ligada e inativa, sofre, com a utilização da mistura da miscela pobre etanólica adicionada dos ácidos cítrico e fosfórico, uma liberação, devido à alteração do ponto isoelétrico das proteínas sob efeito do pH do meio, após extração ácida.

Para um melhor fechamento futuro, será quantificado o gossipol total, em uma tentativa de se observar o quanto se é extraído nesse processo e o quanto o farelo de algodão é realmente destoxicificado. Desse modo a metodologia precisa ser revista e adaptada de modo a não haver falhas. Além disso, o processo precisa ser aperfeiçoado de modo a eliminar ao máximo o gossipol que foi liberado e está na sua forma livre no farelo.

5.4 Conclusões

A extração de aflatoxinas é viável com a adição de um quarto ciclo ao processo de extração de óleo, necessitando ainda ajustes para se aumentar a eficiência na remoção das aflatoxinas do farelo.

A destoxificação do farelo de algodão com ácidos cítrico e fosfórico adicionado ao segundo ciclo de extração de óleo com miscela pobre é uma alternativa viável, justificando a continuidade dos estudos, adicionando-se também a avaliação da qualidade proteica do farelo, para saber se a hidrolização não interfere na qualidade das proteínas.

Referências

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** 6. ed. Champaign, 2009. 1278 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods analysis of AOAC international.** 18. ed. Gaithersburg, 2005. 1888 p.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 25, p. 7-9, 1948.

BERARDI, L. C.; GOLDBLATT, L. A. Gossypol. In: LIENER, I. E. (Ed.). **Toxic constituents of plant foodstuffs**. Amsterdam: Elsevier, 1969.

BRASIL. Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento, Legislação para farelo para uso em alimentação animal. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/legislacao>. Acesso em: 14 jun. 2015.

COMMISSION REGULATION (EC) no 401/2006 of 23 February 2006. **Laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of mycotoxins in foodstuffs**. Official Journal of the European Union, L. 70, p. 12-34 (9.3.2006). Disponível em: <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/JOHml.do?uri=OJ:L:1998:201:SOM:PT:HTML>. Acesso em 24/07/2015.

DUTTON, M.F.; HEATHCOTE, J.G. Two new hydroxyaflatoxins. **Biochemical Journal**, London, v. 101, p. 21-22, 1966.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Gossypol as undesirable substance in animal feed - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. **The EFSA Journal**, Parma, v. 908, p. 1-55, 2008.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 154-156, 1993.

GARDNER JUNIOR, H. K.; KOLTUN, S. P.; DOLLEAR, F. G.; RAYNER, E. T. Inactivation of aflatoxins in peanut and cottonseed meals by ammoniation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 48, p. 70-73, 1971.

HRON SR., R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 61, n. 9, p. 1457-1460, 1984.

HRON SR., R. J.; ABRAHAM, G.; KUK, M. S.; FISHER, G. S. Acidic ethanol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 69, n. 9, p. 951-952, 1992.

HRON SR., R. J.; KUK, M. S.; ABRAHAM, G.; WAN, P. J. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 417-421, 1994.

HRON SR., R. J.; KIM, H. L.; CALHOUN, M. C.; FISHER, G. S. Determination of (+)-,(-)-, and total gossypol in cottonseed by high-performance liquid chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 76, n. 11, p. 1351-1355, 1999.

JAY, J. M. Doenças de origem alimentar: micotoxinas. In: _____. **Microbiologia de alimentos**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. p. 633-646.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

LEE, N. A.; WANG, S.; ALLAN, R. D.; KENNEDY, I. R. A rapid aflatoxin B1 ELISA: development and validation with reduced matrix effects for peanuts, corn, pistachio, and soybeans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 10, p. 2746-2755, 2004.

NIEH, C. D.; SNYDER, H. E. Solvent extraction of oil from soybean flour II- Pilot plant and two-solvent extractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 250-253, 1991.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 35, p. 277- 281, 1958.

RAYNER, E. T.; DOLLEAR, F. G.; CODIFER, L. P. Extraction of aflatoxins from cottonseed and peanut meals with ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 47, n. 1, p. 26-26, 1970.

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 Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ROMERO, A. C. **Resíduos da produção de biodiesel: Avaliação de moléculas bioativas e potencial de aplicação na alimentação animal**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SAS INSTITUTE. **SAS 9.1.3: help and documentation**. Cary, NC, 2000-2004.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SMITH, A. S. Evaluation of extraction rate measurements. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 29, p. 421-425, 1952.

SREENIVASAMURTHY, V.; PARPIA, H. A. B.; SRIKANTA, S.; SHANKARMURTHY, A. Detoxification of aflatoxin in peanut meal by hydrogen peroxide. **Journal of the Association of the Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 50, p. 350-354, 1967.

STANFORD, E.; VIEHOWER, A. Chemistry and histology of the glands of the cotton plant, with notes on the occurrence of similar glands in related plants. **Journal of Agricultural Res**, v. 13, p. 419-35, 1918.

STIPANOVIC, R. D.; STOESSL, A.; STOTHERS, J. B.; ALTMAN, D. W.; BELL, A. A.; HEINSTEIN, P. The stereochemistry of the biosynthetic precursor of gossypol. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, London, n. 2, p. 100-102, 1986.

TRUCKSESS, M.; WEAVER, C.; OLES, C.; D'ovidio, K.; RADER, J. Determination of aflatoxins and ochratoxin A in ginseng and other botanical roots by immunoaffinity column cleanup and liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of AOAC International**, Urbana, v. 89, n. 3, p. 624-630, 2006.

MU-ZOU, W. Analysis of gossypol by high performance liquid chromatography. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 20, n. 1, p. 1-11, 1987.

YARD, E. E.; DANIEL, J. H.; LEWIS, L. S.; RYBAK, M. E.; PALIAKOV, E. M.; KIM, A. A.; MONTGOMERY, J. M.; BUNNELL, R.; ABUDO, M. U.; AKHWALE, W.; BREIMAN, R. F.; SHARIF, S. K. Human aflatoxin exposure in Kenya, 2007: a cross sectional study. **Food additives & Contaminants. Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment**, London, v. 30, n. 7, p. 1322-1331, 2013.

WANG, M.Z. Analysis of gossypol by high performance liquid chromatography. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 20, p. 1-11, 1987.

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.

6. Considerações finais

A extração do óleo das tortas de amendoim e algodão com etanol apresentou eficiência de 56,9% e 41,25%, respectivamente. Para o amendoim foram usados três ciclos, dois com a reutilização de miscela pobre e um com etanol anidro, com proporção 1:1 (m:v) e para o algodão um ciclo com etanol anidro com proporção 1:1 (m:v). A miscela rica em óleo de ambas as tortas, pode ser utilizada para a produção de biodiesel.

Para a produção de biodiesel foi testada a transesterificação direta via catálise alcalina. Devido à acidez elevada dos óleos, se conseguiu biodiesel em duas condições com miscela rica de amendoim. As melhores condições reacionais foram: RM 1:9, C 0,7% e T 50°C, com 65,1% de rendimento e RM 1:12, C 1,2% e T 70°C com 65,9% de rendimento.

Foi proposta a inserção de um quarto ciclo com etanol 90°GL com proporção 1:2 (m:v), para a extração de aflatoxinas da torta de amendoim. O processo pelo teste de Tukey a 5% de significância, mostrou redução significativa do teor inicial, reduzindo o valor até em torno de 50 ppb no farelo de amendoim e 68% de redução.

Para a extração do gossipol, foi proposta a utilização de um segundo ciclo, adicionando à miscela pobre ácidos cítrico e fosfórico para a hidrólise do gossipol e sua liberação. Pela quantificação do gossipol livre, vemos que o mesmo foi liberado, porém ao tentar quantificar o gossipol total não foi possível devido a problemas com o método empregado, podendo apenas se afirmar que possivelmente o gossipol foi liberado e parcialmente extraído.

Com as conclusões gerais vemos que esse trabalho atingiu um importante objetivo, que foi mostrar a viabilidade técnica ampliada do uso de etanol, além de extrair óleo também de tortas e produzir biodiesel, ele pode ser usado para destoxificar farelos.

Esse trabalho abriu portas a novos estudos, sejam eles para o aperfeiçoamento da extração de óleos, a melhora da produção de biodiesel com miscelas ricas etanólicas mais ácidas, ou a otimização do processo de extração de aflatoxinas com etanol ou de gossipol com etanol acidificado.