



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MACAÚBA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO, PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

JAQUELINE RIBEIRO DE REZENDE

ITAPETINGA, BAHIA

2009

JAQUELINE RIBEIRO DE REZENDE

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MACAÚBA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Sélia dos Reis Coimbra

Co-orientadora: Prof^a. DSc. Renata Cristina Ferreira Bonomo

Co-orientador: Prof. DSc. Márcio Arêdes Martins

Itapetinga

Fevereiro de 2009

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

R467d
2009

Rezende, Jaqueline Ribeiro de, 1984-

Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel / Jaqueline Ribeiro de Rezende. – Itapetinga, BA, 2009.

xiv, 47f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Sudeste da Bahia.

Referências bibliográficas: f. 40-47.

1. Macaúba. 2. Extração por solventes. 3. Plantas oleoginosas. 4. Biodiesel - Produção. 5. *Acronomia acualeta*.
I. Universidade Estadual do Sudeste da Bahia. II. Título.

CDD 22.ed. 633.851



Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos
Mestrado em Engenharia de Alimentos



Campus de Itapetinga-BA

f.02

XX

Prof. Marcelo Franco, DSc., UESB

Profª Juliana Izabelle Simionato, DSc., UESB

Prof. Baraquizio Nascimento Júnior, DSc., UESB

XX

A presente cópia foi anexada ao arquivo de Atas de Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, aos dezoito dias do mês de fevereiro de dois mil e nove Barbara Rita Santos Silva Bárbara Rita Santos Silva, Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

XX
 VISTO CONFERE.

A presente Dissertação foi conferida com o original
 Em 18/02/2009

 Assinatura: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - UESB

*Aos meus pais, meu porto seguro;
As minhas irmãs, Juliana e Larissa, pois sua existência
é fonte de motivação;
Ao meu namorado e amigo, Rogério,;
Ao meu Deus, criador dos céus, da terra,
do mar e de tudo o que neles existe;*

*... "Não pode haver felicidade genuína longe do lar.
Nele encontramos as melhores influências e os
relacionamentos mais doces que a vida pode nos oferecer".*

(Ezra Taft Benson)

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e a graça da saúde;

Aos meus pais Eny e Monair, minhas irmãs e meu namorado, por tudo;

A professora Jane Sélia dos Reis Coimbra, exemplo profissional e humano, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, incentivo, dedicação, paciência, amizade, consideração e respeito, minha eterna gratidão.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), no Programa de Pós-Graduação;

À FAPESB, pela bolsa concedida;

Ao Professor Márcio Arêdes Martins pela ajuda, conselhos e amizade;

Ao professor Modesto Antônio Chaves, pela ajuda, conselhos e sugestões;

À professora Renata, pelo seu empenho e dedicação.

Ao doutor e amigo Abraham D. G. Zuniga, pelos conselhos, prestatividade, incentivo e por me fazer entender o que representa a pesquisa científica;

À Bárbara, secretária da Pós, Graduação, pela competência e auxílio, de importância fundamental nessa jornada;

À Normane Mirelle e Ellen Godinho, pela amizade e pela grande ajuda durante minha estada em Itapetinga;

Aos amigos e colegas do Laboratório de Processos de Separação (LPS): Rita, Rosana, Fabíola, Ingrid, Ivan, Daniela, Leandro (Léo), Bruna Mara e Roney;

Aos meus estagiários e amigos: Fernanda, Tonhinho, Camilla, Karine, Vagão, pela ajuda que foi fundamental para o término deste trabalho;

Aos amigos da turma de 2002/1 de Engenharia de Alimentos (UFT), em especial à Camila, Franciele, Luana e Juliana, minhas companheiras inseparáveis;

Aos amigos de república, Robertinha, Fernanda, Isabela, Aninha, Simone, Jussara, Andreza, Neali e Lidiane, pela amizade e os bons momentos vividos em Viçosa – MG.

Aos amigos Johnson, Luana, Rafael, Rita, Daniela, Rosana e Fabíola pela alegria do convívio e cumplicidade na busca pela vitória; e a todos os amigos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho e não foram aqui citados, meus sinceros agradecimentos.

*“SABER que se sabe o que se sabe,
e saber que não se sabe o que não se sabe,
eis a verdadeira ciência”.*
(Confúcio)

*“Essa vitória custou- lhe momentos difíceis, noites de dúvidas, intermináveis dias de espera.
Desde os tempos antigos, celebrar um triunfo faz parte do próprio ritual da vida: a
comemoração é um rito de passagem.
Celebrar hoje a sua vitória de ontem, para ter mais forças na batalha de amanhã.”*

*Manual do Guerreiro da Luz
Paulo Coelho*

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
SIMBOLOGIA	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Óleos vegetais.....	5
2.1.1 Natureza e composição dos óleos vegetais.....	5
2.1.2 Características físico-químicas de óleos vegetais.....	6
2.1.2.1 Viscosidade.....	6
2.1.2.2 Acidez.....	6
2.1.2.3 Densidade.....	6
2.1.3 Óleo de macaúba.....	7
2.2 Refino de óleos vegetais.....	8
2.2.1 Refino químico.....	8
2.2.2 Refino físico.....	9
2.3 Extração líquido-líquido (ELL).....	10
2.4 Equilíbrio de fases.....	11
2.5 Energias renováveis.....	13
2.5.1 Biocombustíveis.....	13
2.5.1.1 O bicomustível ao longo da história.....	14
2.6 Biodiesel.....	15
2.6.1 Processos de produção.....	16
3. METODOLOGIA.....	20
3.1 Matéria-prima e equipamentos.....	20
3.2.1 Equipamentos.....	20
3.2 Refino químico de óleo de macaúba.....	20
3.2.1 Degomagem aquosa.....	20
3.2.2 Neutralização.....	21
3.2.3 Secagem com sulfato de sódio.....	21
3.3 Análise físico-químicas para a caracterização de óleos.....	21
3.3.1 Teor de água.....	21
3.3.2 Acidez.....	21

3.3.3 Índice de saponificação.....	22
3.4 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.....	22
3.4.1 Reagentes.....	22
3.4.2 Equipamentos.....	22
3.4.2.1 Célula de equilíbrio.....	23
3.4.3 Procedimento experimental.....	23
3.4.3.1 Determinação dos dados de equilíbrio.....	23
3.4.3.3 Validação dos resultados.....	24
3.5 Produção de biodiesel.....	25
3.5.1 Procedimentos para obtenção com catálise básica.....	25
3.5.1.1 Reação de transesterificação com catálise básica.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) a 25° C.....	27
4.2 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) a 25° C.....	31
4.3 Produção de biodiesel.....	35
5. CONCLUSÃO.....	39
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel.....	16
Tabela 2 – Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.....	28
Tabela 3 – Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.....	33
Tabela 4 – Análises físicas e químicas do óleo bruto de macaúba e dos ésteres derivados...	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de craqueamento (i) e transesterificação (ii), mostrando que os processos e os produtos dos dois são diferentes.....	2
Figura 2 - Macaúba. da esquerda para direita: cacho; fruto; fruto como coletado.....	8
Figura 3 - Esquema simplificado da operação de extração líquido-líquido com fluxos de solvente e alimentação em contracorrente.....	11
Figura 4 - Esquema da Célula de Equilíbrio.....	23
Figura 5 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) a 25°C.....	29
Figura 6 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água a 4% (5) a 25°C.....	29
Figura 7 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 25°C.....	30
Figura 8 - Diagrama de distribuição a 25°C para sistemas de óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5): (■) etanol anidro; (●) 4% etanol hidratado; (▲) 5,8% etanol hidratado.....	301
Figura 9 - Coeficiente de distribuição (■) e seletividade (●) para sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.....	32
Figura 10 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (3) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 5°C.....	34
Figura 11 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água a 4% (5) a 25°C.....	34
Figura 12 - Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 25°C.....	35
Figura 13 - Diagrama de distribuição a 25°C para sistemas de óleo de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5): (■) etanol anidro; (●) 4% etanol hidratado; (▲) 5,8% etanol hidratado.....	35
Figura 14 - Coeficiente de distribuição (■) e seletividade (●) para sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.....	36
Figura 15 - Taxa de conversão em ésteres metílicos para o óleo de macaúba submetido a diversos tratamentos.....	38

SIMBOLOGIA

ELL	Extração Líquido-Líquido
y_a	Concentração do componente a no extrato [ML^{-3}]
x_a	Concentração do componente a no refinado [ML^{-3}]
K	Coefficiente de distribuição
$S_{a/b}$	Seletividade do solvente em relação aos componentes
k_a	Coefficiente de distribuição do componente a
k_b	Coefficiente de distribuição do componente b
m^{OC}	Massa da composição global [M]
m^{OP}	Massa da fase oleosa [M]
m^{AP}	Massa da fase alcoólica [M]
w_i^{OP}	Frações mássicas do componente i na fase oleosa
w_i^{AP}	Frações mássicas do componente i na fase alcoólica
$w_{i,N}^{OC}$	Fração mássica do componente i associada a massa da composição global
$ER_{i,N}$	Erro relativo do componente i na linha N
KOH	Hidróxido de potássio
R^2	Coefficiente de determinação

RESUMO

REZENDE RIBEIRO, J. **DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MACAÚBA POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO, PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.** Itapetinga-BA; UESB-2009. 61p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Alimentos - Engenharia de Processos de Alimentos).

O objetivo deste trabalho foi avaliar vários aspectos da operação unitária de extração líquido-líquido (ELL) como uma rota alternativa para a desacidificação de óleos vegetais. O conhecimento de dados de equilíbrio de fases é essencial para o bom planejamento e projetos de equipamentos de extração líquida. Portanto neste trabalho são apresentados dados de equilíbrio para sistemas compostos por óleo de macaúba, ácidos graxos e solventes (etanol contendo diferentes teores de água, até 5,8% em massa), visando reduzir a perda de óleo neutro sem afetar de forma significativa o coeficiente de distribuição do ácido graxo. O aumento da quantidade de água nos sistemas resultou na diminuição do coeficiente de distribuição do soluto, demonstrando menor capacidade de extração de ácidos graxos livres pelo solvente; e, na elevação da seletividade, indicando menor perda de óleo neutro. Por fim, avaliou-se, o processo de desacidificação do óleo de macaúba por extração líquido-líquido, em batelada, utilizando condições previamente definidas com os dados de equilíbrio. Os resultados demonstraram que é possível obter um óleo de macaúba refinado, com baixo teor de acidez, que quando submetido à reação de transesterificação apresenta características dentro dos padrões da ANP quanto aos valores de densidade, viscosidade, teor de água e acidez; e, valores de taxa de conversão em ésteres semelhante aos obtidos para o óleo submetido ao refino químico.

ABSTRACT

REZENDE RIBEIRO, J. **DESACIDIFICATION OF MACAUBA OIL USING LIQUID-LIQUID EXTRACTION**. Itapetinga-BA: UESB-2009. 61p. (Master Science Thesis - Food Engineer– Food Engineer Process).

This work reports experimental liquid-liquid equilibrium data, at 298.2 K, for systems composed by macauba refined oil + linoleic acid + ethanol + water and macauba refined oil + oleic acid + ethanol + water. The water contents in the solvent varied from 0 to 5.8 mass % aiming the reduction of the neutral oil loss without affects the coefficient of distribution of the fatty acid. The increase of the water contents in the systems resulted in decrease of the distribution coefficients, meaning smaller capacity of extraction of the free fatty acid, and the increase of the selective. Finally, the desacidification process of macauba oil using liquid-liquid extraction was evaluated, using the conditions obtained using the experimental equilibrium data.

1. INTRODUÇÃO

A busca de métodos e técnicas para a produção de energia e a escassez de fontes de materiais não renováveis para este fim resumem um dos principais desafios hoje estabelecidos pelas diversas áreas da ciência e tecnologia (LIMA et al., 2004; MA & HANNA, 1999), acionando grupos de pesquisa nas ciências puras e aplicadas a fim de encontrar soluções que satisfaçam as situações socioeconômicas atuais. Em virtude disso, a atenção das comunidades científicas cada vez mais se volta para o uso energético dos recursos naturais renováveis até então esquecidos - como os vegetais. Percebe-se que trabalhos que se dedicam a estudar e melhorar o aproveitamento da imensa riqueza vegetal disponível em diversas regiões do planeta é de grande importância, não só pelo ponto de vista econômico como também pelo ponto de vista ambiental (LIMA et al., 2004; MA & HANNA 1999). Processos químicos de produção geralmente estão suscetíveis à utilização de materiais que melhorem o desempenho das mesmas e/ou viabilize novas rotas produtivas. Assim o estudo dedicado ao processamento de biomassa é relevante no sentido de aumentar o leque de aproveitamento energético disponível por diversos recursos naturais de acordo com cada região do planeta (LIMA et al., 2004; SUAREZ et al., 2002). A idéia do uso de óleos vegetais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. Neste sentido, cabe salientar que Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e o óleo de amendoim (SUAREZ et al., 2002). No entanto, a alta disponibilidade e baixo custo do petróleo nessa época o consagraram como principal fonte de combustíveis líquidos. Apesar de não haver preocupações ambientais internacionais ao longo das primeiras décadas do último século, quanto ao uso de biomassa para fins energéticos, há registros do uso de óleos vegetais utilizado como combustível nesta época (OTTO, 1945).

Atualmente, no Brasil, vê-se o incentivo do governo quanto a implementação de novas fontes de óleos para a conversão em combustível (biodiesel), que caracteriza a tendência do aproveitamento de recursos naturais.

Desde tempos atrás, estudos para aproveitamento de óleos vegetais vêm sendo direcionados seguindo três estratégias: (a) o seu uso direto em motores (SUAREZ et al., 2002; MELLDE et al., 1989); (b) a sua transesterificação (MA & HANNA, 1999) e (c) o seu craqueamento (GUSMÃO, 1989). Por exemplo, na China, o óleo de tungue na década de 1940, foi usado para o craqueamento e utilização como combustível. Já o óleo de canola tem sido amplamente explorado como matéria-prima para o craqueamento e transesterificação na Europa (IDEM et al., 1996), bem como outras fontes oleaginosas em vários países.

Relativamente ao biodiesel este pode ser preparado por duas rotas:

- Reação de transesterificação – consiste numa reação entre óleo e um álcool, na presença de um catalisador. Os catalisadores podem ser do tipo enzimático, alcalino ou ácido, em sistemas homogêneos ou heterogêneos (MA & HANNA, 1999; GRYGLEWICZ, 1999; FUKUDA et al., 2001; HATTORI, 2001; DEMIRBAS, 2003; ONO, 2003; SUPPES et al., 2004; BOURNAY et al., 2005; MEHER et al., 2006).
- Craqueamento térmico catalítico ou não catalítico – este processo consiste em reações químicas promovidas por energia térmica, na presença ou ausência de catalisador.

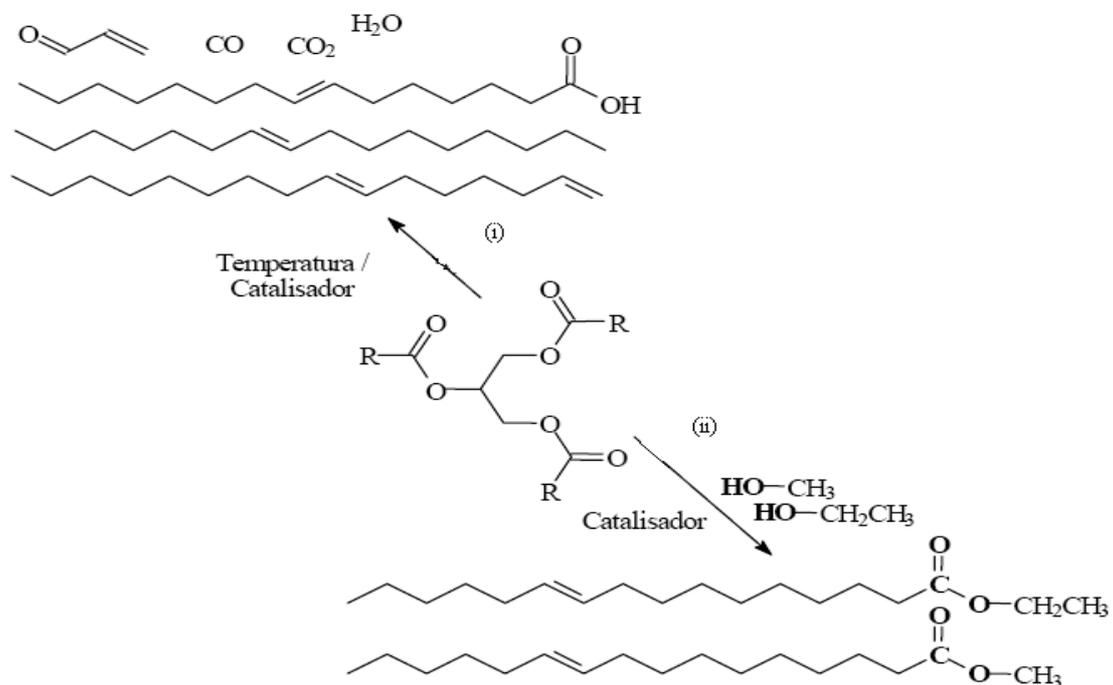


Figura 1. Reação de craqueamento (i) e transesterificação (ii), mostrando que os processos e os produtos dos dois são diferentes.

Na reação de transesterificação, o óleo vegetal é misturado ao metanol ou etanol; e, na presença de um catalisador dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Essa mistura é o que hoje se conhece como biodiesel. Como subproduto desta reação forma-se glicerina. A reação de transesterificação é bem estudada e estabelecida principalmente utilizando, se catalisadores ácidos ou básicos (SUAREZ et al., 2004). Artigos científicos relatam inúmeros estudos sobre a reação de transesterificação com diferentes triacilglicerídeos (MA & HANNA, 1999; PINTO et al., 2005; LANG et al., 2001). O uso de catalisadores básicos apresenta a saponificação quando o óleo, ou gordura, possui alto teor de ácidos graxos livres ou

há presença de água no meio reacional, causando a hidrólise dos triacilglicerídeos. A formação de sabões, além de consumir parte do catalisador, forma emulsões dificultando a separação dos produtos finais (ésteres e glicerina) (MA et al., 1998). Apesar deste complicador, a indústria que opta por utilizar este tipo de catalisador básico acrescenta outras etapas no processamento. Este tipo de catalisador é usado por apresentar uma atividade catalítica de até 4.000 vezes maior do que quando são utilizados ácidos minerais (FREEDMAN et al., 1984).

Os óleos vegetais são substâncias que, em seu estado bruto, consistem predominantemente de triacilgliceróis, apresentando também em menor nível mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres (AGL), pigmentos (carotenóides e clorofilas), esteróis, tocoferóis, fosfolipídeos e proteínas.

A desacidificação é uma das etapas mais importantes no processo de refino de óleos, pois, nessa operação pode ocorrer também o arraste de óleo neutro, reduzindo a quantidade de óleo disponível e necessário para dar continuidade ao processamento do óleo. (HAMM, 1983). Posto que, em alguns casos, a elevada acidez do óleo bruto interfere no rendimento da etapa de refino pelos métodos tradicionais, refino químico e refino físico, devido a já citada perdas de óleo neutro e de compostos nutracêuticos no processo, é importante o desenvolvimento de um processo alternativo para a desacidificação desses óleos.

A técnica de desacidificação do óleo bruto através da extração líquido-líquido (ELL) tem despertado interesse devido às vantagens que traz em relação aos refinamentos físico e químico. Como a ELL é conduzida a temperaturas próximas à do ambiente, reduz o consumo energético e submete o óleo a tratamentos mais brandos, permitindo a preservação dos compostos nutracêuticos. Adicionalmente, a ELL tem a vantagem de evitar a produção de poluentes e reduzir as perdas de óleo neutro.

A desacidificação de óleos é importante não somente para a aceitação do consumidor, para o prolongamento da estabilidade oxidativa do óleo, mas também pelo fato da perda de óleo neutro nesta etapa ter um impacto econômico máximo na produção.

Industrialmente, o método mais comumente utilizado para desacidificação do óleo é o refino químico. Consiste na aplicação de hidróxido de sódio para neutralização dos AGL na etapa de desacidificação do óleo. A adição de uma solução alcalina ao óleo bruto ocasiona uma série de reações, tais como a formação de sabão, degradação da cor, entre outras (O'BRIEN, 1998).

O refino físico consiste na remoção dos ácidos graxos livres (AGL) por dessorção sob vácuo com injeção direta de vapor d' água. O método se baseia na diferença entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a

remoção dos ácidos graxos (HARTMAN, 1971). Este tipo de refino não apresenta as desvantagens do refino químico, tais como a grande perda de óleo neutro na “borra” e o grande consumo de água na lavagem. Mas não é aplicável a todos os óleos, pois para alguns as condições extremas de operação como, alta temperatura e baixa pressão, têm um impacto negativo na qualidade do produto final (ANTONIASSI et al., 1998).

Óleos com grande teor de fosfatídeos, tais como o óleo de soja, não devem ser purificados por este método. A decomposição térmica desses compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA et al., 1992; ANTONIASSI et al., 1998).

Além dos processos industriais, a extração líquido-líquido (ELL) oferece uma alternativa potencial para a desacidificação do óleo bruto quando o conteúdo de AGL é relativamente alto, ou quando, as altas temperaturas de desodorização são inaceitáveis. A principal vantagem deste tipo de processo, quando comparado ao refino alcalino, reside na redução de perdas de óleo neutro. Para a extração de AGL do óleo, os solventes usuais são álcoois de cadeia curta, nos quais, uma baixa solubilidade dos triacilgliceróis no solvente, pode ser ajustada pela adição de água (HAMM, 1992).

De acordo com HAMM (1983), a desacidificação por ELL requer investimento na planta e o custo operacional pode ser alto, em decorrência dos custos com energia para recuperação do solvente. No entanto, o processo pode ser viável com a redução de perdas de óleo neutro.

No refino químico, durante a etapa de neutralização dos AGL com hidróxido de sódio, uma quantidade considerável de óleo neutro é saponificada e arrastada com a formação de sabão. Este óleo quando recuperado, é utilizado como subproduto mas representa prejuízo no processo de refino do óleo. A perda de óleo neutro nesta etapa depende da quantidade e do tipo de impurezas tais como gomas e ceras no óleo bruto. Como exemplo, pode-se citar que a perda de óleo neutro no refino do óleo de soja é raramente inferior a 3 vezes o conteúdo de ácidos graxos, mesmo quando o óleo está relativamente livre de impurezas. Para um processo em batelada, geralmente a perda de óleo neutro no refino de óleos vegetais de baixa acidez, como o óleo de soja com cerca de 2% de acidez, é de 5 a 10 vezes maior que o conteúdo de ácidos graxos livres (HUI, 1996).

Portanto neste trabalho foram avaliados algumas características da operação unitária de extração líquido-líquido, visando propor uma rota alternativa para a desacidificação de óleo bruto de macaúba. O conhecimento do equilíbrio de fases do sistema óleo de macaúba + ácido graxo livre + solvente é essencial para o projeto de equipamentos de extração líquido-líquido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos vegetais

2.1.1 Natureza e composição dos óleos vegetais

Os óleos vegetais são substâncias líquidas insolúveis em água, e que em seu estado bruto consistem predominantemente de triacilgliceróis e ácidos graxos livres.

Quimicamente, óleos e gorduras são uma combinação de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, possuindo mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas em menor quantidade (LAWSON, 1985). Possuem grande importância na nutrição humana, por se mostrarem como as maiores fontes de energia (9 kcal/g). Além disso, são componentes vitais de muitos constituintes celulares e atuam como agentes transportadores de vitaminas lipossolúveis (SALUNKHE et al., 1992; LAWSON, 1995).

Fisicamente, óleos e gorduras diferem no fato de gorduras encontrarem-se no estado sólido, à temperatura ambiente; enquanto que os óleos encontram-se no estado líquido. As propriedades são, em sua maioria, determinadas pela composição em ácidos graxos e pela extensão da saturação ou insaturação presente. Estes aspectos são identificados pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das duplas ligações (O'BRIEN, 1998).

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, gerando três moléculas de água e a molécula de triacilglicerol. Qualquer ácido graxo não ligado a uma molécula de glicerol é dito ácido graxo livre (LAWSON, 1985).

Além de triacilgliceróis e ácidos graxos livres, presentes em menor quantidade, todos os óleos contêm uma pequena percentagem de mono e diacilgliceróis, pigmentos, esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e proteínas. Segundo SWERN et al. (1964), nos óleos vegetais brutos, esses componentes representam menos que 5% da composição total, e nos óleos vegetais refinados, menos que 2%. Portanto, os óleos vegetais refinados podem ser considerados por uma mistura de triacilgliceróis.

Nos alimentos, as gorduras exercem ação lubrificante, contribuem na ação de leveza pelo aprisionamento de ar em massas e sorvetes, atuam como agente transportador de calor no caso de frituras e, principalmente, contribuem no paladar e na saciedade (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

As maiores fontes de óleos vegetais, dentre outras, são os grãos de plantas como soja, algodão, amendoim, girassol, milho e canola, que podem apresentar também elevado conteúdo protéico. Outra fonte de óleos vegetais são frutas e amêndoas como coco, palma e oliva (O'BRIEN, 1998).

2.1.2 Características físico-químicas de óleos vegetais

2.1.2.1 Viscosidade

A viscosidade aumenta com o incremento do tamanho das cadeias dos ácidos graxos e diminui com a elevação do número de insaturações. Essa grandeza expressa a resistência de um fluido ao escoamento e está diretamente ligada com as interações intermoleculares presentes.

2.1.2.2 Acidez

Essa característica está relacionada à quantidade de AGL presentes no óleo. É geralmente medida por um índice, que expressa a massa de NaOH (mg) necessária para a neutralização da acidez de 1 grama do produto. A acidez decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, podendo variar conforme o grau de maturação e condição de armazenamento das sementes ou frutos usados para extrair o óleo com a temperatura e com tempo de processo de extração bem como com as condições armazenagem do óleo. Tal característica, que não é considerada uma constante do óleo vegetal, é necessária para a rotulação da qualidade de um óleo. Como há presença de fosfatídeos no óleo, sua acidez pode aumentar devido à possibilidade da liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato.

2.1.2.3 Densidade

Essa grandeza é menor que a unidade reafirmando que óleos são menos densos que a água. A variação é pequena, mas vale ressaltar que a densidade de ácidos graxos cresce com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e reduz com o número de insaturações.

2.1.3 Óleo de macaúba

A espécie *Acrocomia aculeata* é conhecida popularmente por macaúba. Trata-se de uma palmeira arborescente, monocaula, perenefólia, pertencente à família Palmae, que pode atingir acima de 15 m de altura, apresentando muitos espinhos no estipe e nas folhas (LORENZI,

1992). Macaubais apresentam ampla distribuição, ocorrendo desde o sul do México até ao sul do Brasil, Paraguai e Argentina (MORCOTE-RIOS & BERNAL, 2001). No Brasil são encontrados nos estados do Ceará, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (SCARIOT et al., 1995).

O Brasil possui uma grande variedade de plantas oleaginosas, nativas ou exóticas, que podem ser adaptadas ao processo. Entre essas espécies, a macaúba (*Acrocomia acuelata*) se destaca por ser uma palmeira altamente produtiva e nativa de regiões áridas e semiáridas, podendo ser recomendada seu plantio aos agricultores dessas regiões. É comum a ocorrência de grandes populações de macaúba no Norte de Minas Gerais. A espécie é a segunda oleaginosa mais produtiva, com produção de 1500 a 5000 kg/ha, só ficando atrás de outra palmeira, o dendê (*Elaeis guinnensis*).

O fruto é esférico, ligeiramente achatado, com diâmetro de 3,5 cm a 5 cm. A casca do epicarpo é de cor marrom claro, tendendo ao amarelo, e tem espessura de 1 a 2 mm, sendo rígida, mas quebradiça. Sob a casca encontra-se o mesocarpo ou polpa, amarelada, comestível, adocicada, rica em lipídeos e glicerídeos.

A polpa envolve todo o endocarpo, que é marrom, duro e formado principalmente por lignina e holocelulose. Por sua vez o endocarpo envolve o albúmem, ou amêndoa, e tem elevado teor de óleo e proteína.

No Brasil, a macaúba é uma das principais fontes de óleo vegetal com potencial para produção de biodiesel. É uma espécie endêmica, espontânea e perene, com benefícios para o manejo e a conservação de solo, pois uma vez plantada sua vida útil econômica excede 50 anos (CESAR, 2003). Projetos já vêm sendo implantados, no país, para produção de biodiesel, incentivando o plantio de oleaginosas e favorecendo o pequeno agricultor (DINIZ, 2005). Dada a distribuição generalizada da macaúba no Brasil e ao seu potencial para produção de biodiesel, alguns estudos se fazem necessários.



Figura 2. Macaúba, da esquerda para direita: cacho; fruto; fruto como coletado.

2.2 Refino de óleos vegetais

Refino é um termo genérico para as etapas de purificação dos óleos vegetais brutos. Tem como objetivo remover as impurezas presentes nos óleos, tais como: AGL, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais. Entretanto, nem todas as impurezas são indesejáveis. Os carotenóides e tocoferóis são componentes nutricionalmente valiosos e elevam a estabilidade oxidativa do óleo. Portanto, sua presença é desejável em todos os óleos e gorduras. O mercado desses produtos nutracêuticos vem aumentando, fazendo com que vários processos sejam desenvolvidos visando sua preservação no óleo (TRUJILLO- QUIJANO, 1997).

O processo de refino de óleos vegetais brutos envolve, de maneira geral, as etapas de degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização. A remoção dos AGL (desacidificação) é uma das etapas mais importante do processo de refino, pois nessa operação pode ocorrer o arraste de óleo neutro, resultando em um efeito significativo no custo do processo (HAMM, 1983).

Durante o processo de refino, o teor de AGL deve ser reduzido a um nível aceitável recomendado pela legislação em vigor. AGL ocorrem naturalmente em óleos brutos e seu teor pode ser elevado durante o armazenamento ou a manipulação. Alguns óleos brutos apresentam teores de AGL mais elevados, devido à hidrólise enzimática ou más condições durante transporte e/ou armazenamento dos grãos. O conteúdo de AGL é um bom indicador da qualidade do óleo bruto, bem como do óleo refinado (O'BRIEN, 1998). Os AGL podem ser eliminados tanto quimicamente, quanto fisicamente (DENISE, 1996).

No refino químico pode ser retirado de 10 a 20% dos tocoferóis presentes no óleo. Esta remoção é provavelmente ocasionada pela formação de sabão. A remoção destes compostos através do refino físico depende da severidade do tratamento com relação ao tempo, temperatura e fluxo de vapor. Em condições extremas de tempo e temperatura, tem-se uma redução de cerca de 30 a 60% de tocoferóis em óleos vegetais (O'BRIEN, 1998).

2.2.1 Refino químico

O refino químico consiste na utilização de hidróxido de sódio para neutralização durante a etapa de desacidificação do óleo, ocasionando a conversão de AGL em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. A perda de óleo neutro (principalmente em óleos com alto teor de AGL) devido à saponificação e ao arraste mecânico do mesmo na emulsão é uma das desvantagens encontradas no refino químico. ANTONIASSI et al. (1998), relatam perdas de até 14% de óleo neutro para óleo de milho com 4% de acidez. O óleo refinado quimicamente deve seguir para uma etapa subsequente, denominada de desodorização, onde ocorre a eliminação de odores indesejáveis.

Este processo é aplicável a óleos com um moderado teor de ácidos graxos livres. Para óleos com acidez elevada, o refino químico não é economicamente viável devido às perdas causadas pelo arraste mecânico de óleo neutro. A quantidade de sabões formada, assim como o custo de tratamento deste resíduo também são fatores a serem considerados (HARTMAN, 1971).

Apesar das desvantagens, o refino químico ainda é comercialmente viável devido a redução eficaz de AGL. O refino químico reduz o teor de AGL a um nível aceitável – abaixo de 0,03% – dependendo das características iniciais do óleo vegetal (HODGSON, 1996).

2.2.2 Refino físico

Refino físico é a remoção dos AGL por destilação a vácuo com injeção direta de vapor d'água. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados, sendo que a desodorização ocorre simultaneamente à desacidificação (HARTMAN, 1971).

O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos AGL e dos triglicerídeos à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos livres com uma insignificante perda de óleo (HARTMAN, 1971).

As condições necessárias neste processo (altas temperaturas: 200 - 250°C; e baixas pressões: 5 – 10 mmHg) afetam de maneira significativa a qualidade do produto final. Não se recomenda que óleos com elevado teor de fosfatídeos sejam purificados por este método, pois a decomposição térmica dos fosfatídeos origina um material de cor escura de difícil remoção, prejudicando a aparência e o sabor do produto final (ANTONIASSI et al., 1998). Compostos nutracêuticos, como carotenóides e tocoferóis, são eliminados pelo refino físico (TRUJILLO-QUIJANO, 1994). Além disso, o grau de desacidificação alcançado não é sempre satisfatório (MAZA et al., 1992).

2.3 Extração líquido-líquido (ELL)

Óleos em seu estado bruto contêm uma mistura primária de triacilgliceróis e ácidos graxos, com mono e diacilgliceróis presentes em menor escala. O processo de refino visa a eliminação das impurezas indesejáveis, sendo a remoção dos AGL (desacidificação) a principal etapa, principalmente porque a produção de óleo neutro nesta operação possui um efeito muito significativo nos custos do refino (HAMM, 1983).

A extração líquido-líquido oferece uma alternativa para a desacidificação quando o conteúdo de AGL no óleo bruto é relativamente elevado e quando a temperatura aplicada no refino físico (220-270°C) é inaceitável. A maior vantagem da extração reside na diminuição das

perdas de óleo neutro em relação ao refino químico, além de utilizar valores de temperatura e pressão próximas à do ambiente (HAMM, 1983). A utilização de pressão atmosférica e temperatura ambiente reduzem o consumo de energia do processo, se comparado ao refino físico.

A ELL, também denominada extração por solvente ou extração líquida, consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida através do contato com um outro líquido. Em qualquer operação a solução a ser submetida a extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente (TREYBAL, 1980). Os componentes da solução são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso ideal, o componente a ser extraído da alimentação é solúvel no solvente e os outros componentes são insolúveis; então o soluto é o único componente transferido da alimentação para a fase do solvente. A alimentação passa a ser considerada a fase refinada, a medida que dela se extrai o soluto, enquanto a fase solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe o soluto (FOUST et al., 1982).

A extração por solvente pode ser usada como uma alternativa para separações por destilação ou evaporação. Por exemplo, ácido acético pode ser removido de água por destilação ou por extração por solvente usando um solvente orgânico. A solução solvente orgânico – ácido acético resultante ou extrato, é, então, destilada. A escolha pela operação de destilação ou pela ELL depende dos custos do processo. Em outro exemplo, moléculas de ácidos graxos podem ser separadas dos óleos vegetais por extração com solvente líquido ou por destilação a vácuo, sendo que nesta última os custos são mais elevados (GEANKOPLIS, 2003).

Por ser um método de separação que exige a introdução de uma nova substância, a ELL raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente, do extrato e/ou do refinado. Por isso é aplicada nos casos em que um método direto se apresenta antieconômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (CUSACK & FREMEAUX, 1991).

Inicialmente, a operação de ELL estava restrita a processos que requeriam ou que necessitavam de somente um pequeno número de estágios, devido ao elevado comprimento das colunas operando pela ação da gravidade. Posteriormente, outros projetos, tanto em colunas como em equipamentos tipo misturador-decantador, foram descritos gerando equipamentos mais compactos e tornando a ELL uma alternativa para a destilação de misturas que requerem um grande número de estágios teóricos (LOGSDAIL et al., 1957).

Um esquema simplificado da operação de extração líquido-líquido com fluxos de solvente e alimentação em contra-corrente está apresentado na Figura 3. No presente trabalho, a

alimentação é um óleo do qual deseja-se extrair os ácidos graxos livres. Deste modo, o refinado caracteriza um óleo com baixa acidez.

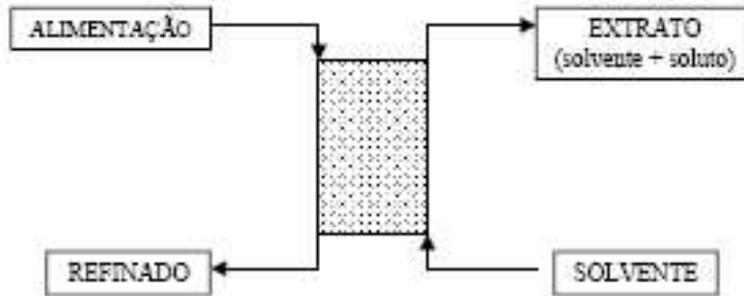


Figura 3. Esquema simplificado da operação de extração líquido-líquido com fluxos de solvente e alimentação em contracorrente.

2.4 Equilíbrio de fases

Devido ao fato de a ELL ser uma operação de transferência de massa, esta é fortemente afetada pelas condições do equilíbrio químico. Um parâmetro de equilíbrio fundamental é o coeficiente de distribuição, ou partição, k (CUSACK & FREMEAUX, 1991):

$$k = \frac{y_a}{x_a} \quad (01)$$

em que y_a = concentração do componente a na fase extrato

x_a = concentração do componente a no refinado uma vez que o equilíbrio tenha sido atingido.

O valor de k não é necessariamente maior que 1,0, embora valores elevados sejam desejáveis, uma vez que uma menor quantidade de solvente será necessária para a extração (PINA, 2001).

Considerando o uso de um solvente em particular para separar os componentes de uma solução binária por ELL, emprega-se o conceito de seletividade $S_{a/b}$, definida como (CUSACK & FREMEAUX, 1991):

$$S_{a/b} = \frac{k_a}{k_b} \quad (02)$$

a que $S_{a/b}$ = seletividade do solvente em relação aos componentes

k_a = coeficiente de distribuição do componente a

k_b = coeficiente de distribuição do componente b

O componente a é considerado o soluto a ser removido da alimentação e o componente b é a substância que permanece no refinado. Para a separação com o uso de um solvente ser possível, $S_{a/b}$ deve ser maior que 1,0. Quanto maior esta seletividade, mais efetiva será a operação (CUSACK & FREMEAUX, 1991).

De modo a obter as concentrações de cada componente do sistema nas fases refinado e extrato a partir de uma melhor visualização, os dados experimentais são dispostos em um diagrama de equilíbrio sob temperatura constante. Segundo RODRIGUES et al. (2004), o diagrama óleo (dilúente) + ácido graxo (soluto) + etanol (solvente) + água pode ser considerado como composto por um par parcialmente miscível (solvente – dilúente) e dois pares completamente miscíveis (soluto – dilúente e soluto – solvente), apresentando, então, uma região de duas fases líquidas em equilíbrio, dependente da concentração de ácido graxo. Neste tipo de sistema, o incremento da concentração do soluto aumenta a miscibilidade mútua entre o óleo e o solvente alcoólico, de modo que os pseudo-componentes formam uma fase homogênea, desde que haja uma quantidade suficiente de ácido graxo no sistema. A nomeação dos componentes graxos como sendo pseudo-componentes é razoável, posto que óleo vegetal é uma substância composta de diversos triacilgliceróis, segundo GONÇALVES & MEIRELLES (2004) um sistema graxo composto por óleo e solvente pode ser tratado como um pseudo-ternário ou pseudo-quaternário, compostos respectivamente por: triacilglicerol – ácido graxo – solvente anidro ou triacilglicerol – ácido graxo – solvente – água. Essa consideração é possível pois os diferentes tipos de triacilgliceróis e de ácidos graxos presentes em óleos vegetais, possuem semelhanças físico-químicas entre si.

Os dados de equilíbrio para um sistema de três componentes são representados em diagramas, usualmente, em coordenadas triangulares retangulares. Neste caso, uma mistura original de composição conhecida é separada em duas fases, sendo que a partir de três pontos traça-se uma linha de amarração. Seguindo o mesmo procedimento obtêm, se várias linhas de amarração até que seja definido o ponto onde as duas fases tenham concentrações idênticas (ponto crítico) e não ocorra mais separação. A região onde se encontram as linhas de amarração até o ponto crítico é caracterizada como a região de duas fases (GEANKOPLIS, 2003).

2.5 Energias renováveis

Desde o início do século XX, o mundo vem sofrendo com a exploração de seus recursos naturais, com a poluição da atmosfera e com a degradação do solo. As necessidades mundiais de

energia são, em sua grande maioria, supridas por fontes petroquímicas, carvão, gás natural e energia nuclear. Segundo o Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia (MME), em 2006 o petróleo e seus derivados representaram 37,6% da matriz energética brasileira, com tendência de decréscimo constatada desde 1998, quando a participação foi de 46,5% (BEB/MME, 2006).

Devido as premências das questões ambientais, as fontes alternativas de energia vem ocupando um espaço cada vez maior em discussões e medidas governamentais. Essas fontes alternativas além de não prejudicarem a natureza, são renováveis. Como exemplos de fontes de energias renováveis podem-se citar a energia solar (painel solar, célula fotovoltaica), a energia eólica (turbina eólica, cata-vento), a energia hídrica (roda d'água, turbina aquática), e a biomassa (matéria de origem vegetal).

O Brasil possui uma propensão notável para a geração de energia por fontes renováveis. As condições de clima e relevo são favoráveis no país, tanto para a energia solar e eólica, quanto para a potência hídrica e para os recursos de biomassa.

O forte crescimento da produção de petróleo, bem como das fontes renováveis, permitiram uma continuada redução da dependência externa de energia que passou de 10,2% para 6,3 % em 2006, uma expressiva redução de quase 2 pontos percentuais, apesar do crescimento da demanda interna de energia de 3,4 %. O Brasil manteve as vantagens comparativas com o resto do mundo em termos de utilização de fontes renováveis de energia. No país, em 2006, 45,1 % da energia utilizada foi de fonte renovável, enquanto que, em 2005, a média foi de 12,7 % (BEB / MME, 2006).

2.5.1 Biocombustíveis

Biocombustíveis são alternativas que podem gerar uma grande quantidade de energia com potencial de produzir menor impacto ambiental. Segundo a Lei Nº 9.478, de 6.8.1997 (ANP, 1997), o biocombustível é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. O biocombustível mais conhecido desenvolvido pelo Brasil, é o álcool extraído da cana, de açúcar. Entretanto, um outro biocombustível que vem despertando crescente interesse e potencial aplicação é o biodiesel, combustível composto de alquiesteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2004).

2.5.1.1 O biocombustível ao longo da história

O primeiro relato do uso de óleos vegetais como combustível alternativo data do ano de 1900, quando Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim em seu motor de compressão (SHAY , 1993). Entretanto, devido ao baixo custo e fácil disponibilidade na época, o petróleo tornou-se fonte de energia dominante e o diesel fóssil foi então o principal combustível desenvolvido para motores de compressão (POUSA et al., 2007). Com o surgimento da crise internacional do petróleo entre os anos de 1970 e 1990, bem como a preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis no mundo e a conscientização ambiental, iniciou-se uma retomada do interesse em buscar fontes renováveis de energia (HILL, 2000; SCHUCHARD et al., 2001; PARENTE, 2003). Durante esta crise do petróleo, no Brasil, a produção de óleos vegetais com o propósito carburante foi autorizada. Era esperado uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivados no diesel mineral e uma substituição integral deste combustível ao longo do tempo (POUSA et al., 2007). Mas infelizmente, depois da queda dos preços do petróleo no mercado internacional, em 1986, este programa foi abandonado.

O governo Brasileiro, ao final do século XX, reiniciou as discussões a respeito do uso dos biocombustíveis e sua inserção na matriz energética do país. Em outubro de 2002, foi lançado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) o PROBIODIESEL, programa de inserção da utilização do biodiesel como fonte de energia renovável no Brasil. Este programa prevê a utilização do biodiesel adicionado ao diesel mineral consumido no Brasil em proporções crescentes ao longo dos anos.

De acordo com estudos da literatura (PARENTE, 2003; SHUCHARD et al., 1998; NBB, 2004; HAAS et al., 2001), é importante ressaltar que o uso dos biocombustíveis não é apenas uma alternativa econômica e segura à utilização de combustíveis fósseis, mas, sobretudo possui aspectos sociais e ambientais bastante favoráveis, tais como:

- Os biocombustíveis são biodegradáveis e inócuos;
- Podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis;
- Etil ou metil ésteres de ácidos graxos não contém compostos sulfurados;
- O uso de biocombustíveis automotor diminui significativamente as emissões poluentes;
- Quantidades equivalentes do CO₂ emitido pela combustão do biodiesel é absorvida durante o cultivo das oleaginosas;
- Não contém nenhuma das substâncias cancerígenas encontradas no óleo diesel;
- Os biocombustíveis não são considerados materiais perigosos;

- Existem inúmeras vantagens sociais e econômicas para o uso do biocombustível, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil;
- O biodiesel representa um emprego adequado do óleo vegetal, servindo como uma ferramenta importante para a regulamentação do seu mercado;
- O uso do biodiesel aumenta o tempo de vida útil do motor devido a sua elevada capacidade de lubrificação.

2.6 Biodiesel

O Biodiesel é um combustível gerado a partir de fonte natural inesgotável, a biomassa, sendo assim um combustível renovável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, cuja estrutura molecular permite uma enorme semelhança físico-química com o diesel fóssil (MEHER et al., 2006; PARENTE, 2003). No entanto, o biodiesel é mais biodegradável, renovável, não tóxico e isento de enxofre, apresentando assim grandes vantagens frente ao combustível mineral.

Mundialmente passou, se a adotar uma nomenclatura para identificar a concentração de biodiesel em mistura com o diesel mineral, BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

O biodiesel é perfeitamente miscível e semelhante do ponto de vista físico-químico ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (HAAS et al., 2006). Trata-se de um combustível “limpo” e menos poluente visto que o seu uso em motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. Estudos na literatura mostram o aumento das emissões de NOx associado ao biodiesel em relação as do diesel de petróleo, entretanto, não é impedimento para a disseminação do biodiesel devido às grandes vantagens em relação aos outros poluentes. É um incremento pequeno quando comparado com as reduções de grande magnitude dos outros poluentes.

Como matérias, primas para a produção de biodiesel, podem-se citar os óleos vegetais ou animais e os óleos residuais (GERPEN, 2005). Na Tabela 1 estão apresentados algumas das matérias, primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Tabela 1. Algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Óleos vegetais	Gorduras animais	Óleos e Gorduras Residuais
Soja	Sebo Bovino	Frituras
Mamona	Gordura Suína	Outros Óleos
Pinhão Manso	Óleos de Peixes	Resíduos de Alimentos
Macaúba	Gordura de aves	
Dendê		
Algodão		

Conjuntamente com o álcool, os óleos vegetais compõem as principais fontes para obtenção de biocombustíveis. A produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel, a partir de óleos vegetais brutos, tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (NAG et al., 1995; STOUHAS et al., 1995; PLANK & LORBEER, 1995; DUNN et al., 1996; PIYAPORN et al., 1996). O Brasil, com mais de 90 milhões de hectares de terras cultiváveis, que podem ser incorporadas ao processo produtivo de maneira sustentável, desponta como um dos países com o maior potencial para a agricultura de energia. Nos próximos anos, apenas na região do Cerrado, mais de 20 milhões de hectares podem ser disponibilizados para plantio de grãos, pela lavoura, pecuária.

No Brasil, cultiva-se um grande número de oleaginosas que podem ser usadas para produzir biodiesel tais como dendê, macaúba, buriti, babaçu, entre outras, podendo vir a ser importante fonte de renda para pequenos produtores. De acordo com estudos realizados pela EMBRAPA (2008), o potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, somente para mamona, existe uma área de mais de 4,5 milhões de hectares aptas ao seu cultivo. Para os pequenos produtores ligados à agricultura familiar, existem, hoje, tecnologias de consorciação com duas oleaginosas, tais como mamona e gergelim; mamona e amendoim; e algodão herbáceo e gergelim, que podem aperfeiçoar a produtividade de óleo, e chegar a mais de 1000 litros de óleo por hectare, em regime de sequeiro.

2.6.1 Processos de produção

Existem quatro maneiras primárias de obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais e sebo animal, seja em escala laboratoriais ou industrial: usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, por técnicas de microemulsões, craqueamento térmico e a

transesterificação (HAAK-JOO et al. , 2004). Dentre estas, a mais usada é a reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com metanol ou etanol.

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação entre um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), triglicerídeo, éster e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para aumentar a taxa de reação. Devido a ser uma reação reversível, um excesso de álcool é usado com o intuito de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos. As condições da reação geralmente envolvem a relação entre o tempo e a temperatura na qual a reação se torna completa; esta relação é o parâmetro mais crítico na obtenção do biodiesel. As maiores dificuldades da obtenção do biocombustível a partir de triglicerídeos é a contaminação por água, ácidos graxos e impurezas no final da produção tais como glicerina, metanol, e sabão (GERPEN, 2005).

No Brasil, atualmente, uma vantagem da transesterificação via rota etílica é a oferta do etanol, em todo o território nacional. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, visto que este último álcool é obtido de derivados do petróleo, e é importante considerar que o etanol pode ser produzido a partir da biomassa. FREEDMAN et al. (1986), demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4, 6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente realizada por simples decantação.

Alguns estudos de produção de biodiesel foram realizados sem o uso de catalisador na reação de transesterificação, entretanto foi preciso o uso de pressões muito elevadas para aumentar a taxa de reação (DASARI et al., 2003; KUSDIANA & SAKA, 2001; SAKA & KUSDIANA, 2001; DIASAKOU & LOULUDI, 1998). DASARI et al., (2003) mediram a taxa de reação sem catalisador com temperatura entre 120°C e 180°C. Tiveram, entretanto, dificuldades para reproduzir os resultados referentes à cinética da reação de outras pesquisas (DIASAKOU & LOULUDI, 1998; SAKA & KUSDIANA, 2001) e atribuíram este fato ao efeito catalítico na reação.

O processo de produção de biodiesel por transesterificação pode ser afetado pelas diversas variáveis que estão associados às condições de reação.

- **Efeito da umidade e dos ácidos graxos livres:** Os ácidos graxos livres e o teor de umidade são parâmetros imprescindíveis na determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Para que seja realizada por completo a reação de transesterificação catalisada por uma base, é necessário que o valor dos ácidos graxos livres seja inferior a 3% (ALBA-RUBIO, 2007). Quanto maior for a acidez do óleo vegetal utilizado na reação, menor será a conversão esperada (MEHER et al., 2006).

Para um óleo vegetal com valor elevado de acidez, o uso de hidróxido de sódio em excesso para compensar a acidez, causa um aumento da viscosidade e favorece a produção de sabão, o que dificulta a separação da glicerina após o término da reação (MEHER et al., 2006). O catalisador empregado (hidróxido de sódio ou potássio para o caso de catálise homogênea) também deve manter-se anidro e deve-se ainda ter muito cuidado com sua manipulação, pois o contato prolongado destes hidróxidos com o ar diminui sua efetividade devido a sua interação com a umidade e o dióxido de carbono do ar.

- **Tipo de álcool e sua relação molar com o óleo vegetal:** Segundo trabalhos da literatura (MEHER et al., 2006; GERPEN, 2005; MA & HANNA, 1999), uma das variáveis que mais afetam o rendimento dos ésteres neste tipo de reação é a relação molar álcool: triglicerídeo. A relação estequiométrica é de 3:1 (três moles de álcool para um mol de triglicerídeo) tendo como produto três moles de ésteres alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerina. Entretanto, sabe-se que a transesterificação é uma reação de equilíbrio e necessita de um excesso de álcool para que seja favorecida a conversão dos triglicerídeos à metilésteres, deve-se usar uma relação molar 6:1 (o dobro da relação estequiométrica). Uma relação molar muito elevada pode vir a aumentar a solubilidade da glicerina, interferindo assim na sua operação.

Um outro problema da metanólise catalisada por uma base é a possível formação de emulsões. No caso da reação de transesterificação com metanol, as emulsões formadas desaparecem fácil e rapidamente para formar uma fase inferior rica em glicerina e uma superior rica em ésteres metílicos. Em se tratando da etanólise, estas emulsões são mais estáveis e mais difíceis de serem separadas, complicando assim a purificação dos ésteres (ZHOU et al., 2003).

- **Tempo e temperatura de reação:** MA & HANNA, (1999) estudaram o efeito do tempo na reação de transesterificação de sebo bovino com metanol. Verificaram que no primeiro minuto a reação se mostrou muito lenta, entretanto até os cinco primeiros minutos da reação, passou a realizar-se rapidamente, alcançando um valor máximo de conversão em 15 minutos.

Vários trabalhos na literatura reportam o estudo da metanólise em diferentes temperaturas de reação (MA & HANNA, 1999; FREEDMAN et al., 1984) e verificaram que a temperatura de reação está diretamente ligada com a conversão de metil ésteres.

- **Velocidade de agitação:** A agitação é um parâmetro muito importante na reação de transesterificação, visto que os óleos vegetais e gorduras animais são imiscíveis com metanol. O efeito da agitação também foi avaliado por MA & HANNA (1999), estes

pesquisadores observaram que o tempo de reação era o fator determinante no rendimento dos ésteres metílicos, porém a agitação é importante para fazer com que haja a mistura entre os triglicerídeos e o álcool transesterificante.

- **Tipo e concentração do catalisador:** As reações de transesterificação, em sua maioria, são catalisadas por processos homogêneos. Os catalisadores mais utilizados para este fim são básicos, ácidos ou enzimáticos. Os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico são usados para catálise ácida (SHIMADA et al., 1999; CATEVON et al., 1997). A lipase também pode ser usada como biocatalisador (WRIGHT et al., 1994). Entretanto, os catalisadores básicos possuem uma maior eficiência frente à catálise ácida (GERPEN, 2005; FANGRUI & MILFORD, 1999) sendo os alcoóxidos os mais eficientes (ALBA-RUBIO, 2007). Trabalhos recentes vêm propondo o uso da catálise heterogênea para a produção de biodiesel (ALBUQUERQUE et al., 2008; LIU et al., 2008; AYHAN, 2007; JITPUTTI et al., 2006; SASIDHARAN & KUMAR, 2004; GRYGLEWICZ, 1999; VICENT et al., 1998) devido sua fácil remoção da mistura da reação, podendo assim realizar um processo de purificação muito mais simples que com a catálise homogênea.

3. METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Operações e Processos e no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, MG.

3.1 Matéria-prima e equipamentos

Foi utilizado óleo bruto da polpa de macaúba no município de Jaboticatubas - MG. O óleo foi armazenado sob refrigeração (Brastemp – Brasil), para evitar a degradação do mesmo até sua utilização.

3.1.1 Equipamentos

Banho termostático (Tecnal, modelo TE184) com uma precisão de $\pm 0,1$ K foi utilizado para manter a temperatura do experimento por meio da circulação de água na célula de equilíbrio. O agitador magnético (Fisatom, modelo 752A) foi utilizado para misturar a solução no interior da célula de equilíbrio.

Para uma maior precisão no preparo das soluções durante o experimento trabalhou-se com os dados em fração mássica. As quantidades dos compostos a serem misturados foram pesadas em uma balança analítica (Denver instruments, modelo M310), de precisão $\pm 0,0001$ g.

Uma bureta digital (Witeg, modelo Titrex 2000), com uma precisão de $\pm 0,01$ mL e um medidor de pH (Marte, modelo MB10), com uma precisão de $\pm 0,01$ foram utilizados para a titulação das soluções na determinação das linhas de amarração.

O teor de água foi obtido por titulação utilizando Karl Fischer (Schott, modelo Tritoline KF), com uma precisão de $\pm 0,001$ mL. O solvente foi evaporado em uma estufa (Fanen, modelo 320SE) à pressão atmosférica e 55°C.

Utilizou-se durante o refino químico do óleo de macaúba uma centrífuga (SIGMA – Modelo 2K15) e um agitador mecânico Fisatom.

3.2 Refino químico do óleo de macaúba

O óleo de macaúba utilizado nos experimentos foi submetido ao refino químico, de acordo com as operações descritas a seguir:

3.2.1 Degomagem aquosa

Este método consiste na adição de 2% de água ao óleo aquecido a 60°C mantido sob agitação durante 30 minutos. O precipitado formado foi removido do óleo por centrifugação a 5000 rpm.

3.2.2 Neutralização

O óleo foi adicionado em um béquer (1 L), que foi imerso em banho termostático e acoplado a um sistema com agitador mecânico. Adicionou-se, uma solução de hidróxido de sódio a 5% aquecido ao óleo, a temperatura ambiente, sem, contudo agitar a mistura. Depois de 15 minutos aqueceu-se a mistura à temperatura apropriada para quebrar a emulsão (70°C) com velocidade do agitador reduzida (30 rpm). Deixou-se em repouso por algumas horas até a separação do sabão formado ou igualmente “borra”. Após a retirada da “borra”, o óleo foi lavado 4 vezes com porções de 10% de água fervente, em relação a massa de óleo, ou até que o óleo chegasse ao pH neutro. A carga foi deixada em repouso por cerca de 30 minutos após cada lavagem.

3.2.3 Secagem com sulfato de sódio

O óleo passou pela operação de filtração em sulfato de sódio anidro, visando a remoção dos traços de água existentes no mesmo.

3.3 Análises físico-químicas para a caracterização da matéria-prima e dos ésteres obtidos

A composição físico-química das amostras do óleo bruto e dos ésteres obtidos, bem como os demais índices de identidade e qualidade foram determinados de acordo com os métodos físico e químicos de análise de alimentos descritos a seguir.

3.3.1 Teor de Água

Esta análise foi realizada pelo método oficial Ca 2e 84 (Karl Fisher) da A.O.C.S. (1988). Este método determina a água contida nas soluções graxas através de titulação com reagente Karl Fischer, o qual reage quantitativamente com a água.

3.3.2 Acidez

Definida como a quantidade (mg) de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 g da amostra. A acidez foi determinada por via titulométrica,

utilizando-se solução de NaOH 0,1 N e o indicador ácido-base fenolftaleína. O resultado foi expresso em porcentagem de ácido graxo livre, tomando como base a massa molar média dos ácidos graxos do óleo avaliado (AOCS, 1988 - método Ca 5-40). A massa molar média dos ácidos graxos pode ser determinada por meio de cromatografia gasosa. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. Pode ser expressa também em mL de solução normal por cento (v/p) ou em g de ácido oléico por cento (m/m).

3.3.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é uma medida da quantidade de álcali (mg KOH) necessário para saponificar um grama de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras (AOCS, 1988).

3.3.4 Densidade

A densidade foi determinada por picnometria usando um picnômetro de 10 mL a 25°C (Método ASTM-D4052).

3.3.5 Viscosidade

Um viscosímetro de Brookfield foi usado para determinar a viscosidade dos óleos e dos ésteres obtidos, a 20°C.

3.4 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido

3.4.1 Reagentes

Óleo de macaúba empregado nos experimentos foi submetido ao refino químico para ser posteriormente utilizado nas análises. Os ácidos graxos usados, ácido oléico e linoléico, foram obtidos da Sigma e o solvente etanol, com grau de pureza 99,5%, da Merck. Água destilada deionizada (Milli Q, Millipore) foi adicionada ao etanol para formar os solventes com diferentes conteúdos de água (4,0 e 5,8%).

3.4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram basicamente: célula de equilíbrio, banho termostático, agitador magnético, balança analítica, bureta digital, Titulador Karl Fisher e estufa de aquecimento.

3.4.2.1 Célula de equilíbrio

Os dados de equilíbrio foram determinados usando células de equilíbrio descritas por Sillva et al. (1997). A célula de equilíbrio é um frasco “encamisado” construído em vidro pyrex, para permitir a visualização das duas fases imiscíveis, conforme a Figura 4. A célula contém coletores laterais (*a* e *b*) para a coleta de amostras das fases alcoólica e oleosa, para não haja perturbação do equilíbrio. Nestes locais são colocados septos de borracha ou silicone, que possibilitam a entrada da agulha da seringa e não permitem a saída do líquido de dentro da célula. A célula também apresenta conexões para a circulação de água pela camisa, representados por *c* e *d*. Esta circulação permitira que a temperatura no interior da célula se mantenha constante.

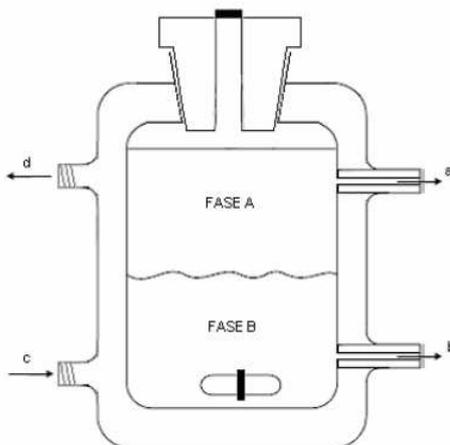


Figura 4. Esquema da célula de equilíbrio.

A célula contém ainda uma tampa de vedação com uma abertura que pode ser utilizada para a introdução de diversos elementos no interior da célula, ou ainda vedada quando não utilizada.

3.4.3 Procedimento experimental

3.4.3.1 Determinação dos dados de equilíbrio

A determinação dos dados de equilíbrio é a etapa principal deste estudo, pois estes serão utilizados na predição dos coeficientes de atividade para o sistema em questão e posterior modelagem.

Para tanto, foram preparadas misturas ternárias com composições pertencentes à região de duas fases com base em estudos da literatura. Caso contrário deve-se construir a curva turbidimétrica para o sistema a ser avaliado.

Alguns pontos na região bifásica foram escolhidos para a representação do ponto de mistura. Imediatamente após a pesagem e adição dos reagentes na célula de equilíbrio, a mesma foi conectada ao banho termostático e a solução foi submetida a agitação magnética vigorosa por 15 minutos para total contato entre os componentes das fases (SENOL, 2006). Logo após, as soluções foram mantidas em repouso, por aproximadamente, 4 horas, tempo suficiente para a separação das fases e para o estabelecimento do equilíbrio, segundo SANAIOTTI (2008).

Ressalta-se que a manutenção do nível da interface no centro da célula auxilia a não perturbação do equilíbrio entre as fases quando da retirada das amostras.

Amostras das duas fases foram coletadas para quantificação dos componentes em cada fase. As amostras foram retiradas, com auxílio de seringas descartáveis de 10 mL e agulhas de 6 cm de comprimento, em uma região distante do centro da parede.

As análises experimentais foram realizadas em triplicata, para maior confiabilidade dos dados.

3.4.3.2 Validação dos resultados

Para a validação dos resultados foi adotado o procedimento desenvolvido MARCILLA et al. (1995). De acordo com essa aproximação, o balanço de massa do componente independente i , pode ser escrito como:

$$M^{OC}(W_i)^{OC} = M^{OP}(W_i)^{OP} + M^{AP}(W_i)^{AP} \quad (03)$$

Em que i representa cada componente do sistema; M^{OC} é a massa da composição global; M^{OP} e M^{AP} são as massas das fases oleosa e alcoólica, respectivamente; W_i^{OP} e W_i^{AP} são as frações mássicas do componente i nas fases oleosa e alcoólica, respectivamente. Com as n equações é possível calcular o valor de M^{OP} e de M^{AP} , para os resultados experimentais de W_i^{OP}

e de W_i^{AP} por ajuste dos mínimos quadrados. Sabendo-se que M é a matriz formada por valores de w_i^{OC} , B é a transformada da matriz (formada por valores de w_i^{OP} e w_i^{AP}), e P é a matriz formada por amostra de cada fase (M^{OP} e M^{AP}), o sistema prévio pode ser escrito como:

$$M = B * P \quad (04)$$

As manipulações matemáticas conduzem ao seguinte cálculo:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (05)$$

onde B^T é a transposta da matriz de B e $(B^T B)^{-1}$ é a inversa da matriz de $B^T B$. Assim, os valores de M^{OP} e M^{AP} (matriz P), com a minimização dos erros iniciais dos sistemas são calculados. A derivação entre a soma ($M^{OP} + M^{AP}$), e M^{OC} calculado de acordo com $([(M^{OP} + M^{AP}) - (M^{OC}/M^{OC})] * 100)$ sendo sempre menor que 0,5%, indicando uma boa representação do experimento.

A fim de testar a qualidade e a precisão dos resultados obtidos, o balanço de massa de cada componente foi também avaliado de acordo com um procedimento modificado de MARCILLA et al. (1995). Neste, o erro relativo ($ER_{i,N}$) do componente i em cada linha N foi calculado de acordo com:

$$Er_{i,N} = \frac{|m_N^{OC}(w_{i,N}^{OC}) - m_N^{OP}(w_{i,N}^{OP}) - m_N^{AP}(w_{i,N}^{AP})|}{m_N^{OC}(w_{i,N}^{OC})} \quad (06)$$

Onde $w_{i,N}^{OC}$ é a fração mássica do componente i associada à massa da composição global m_N^{OC} ; m_N^{AP} e m_N^{OP} são respectivamente as massas das fases alcoólica e oleosa. As massas das fases alcoólica e oleosa foram calculadas; $w_{i,N}^{AP}$ e $w_{i,N}^{OP}$ são frações mássicas do componente i nas fases alcoólica e oleosa, determinado experimentalmente.

3.5 Produção do biodiesel

O biodiesel foi produzido empregando óleo de macaúba bruto, óleo de macaúba desacidificado por ELL e óleo de macaúba submetido ao refino químico.

A seguir são descritas as etapas do processo de produção do biodiesel de óleo de macaúba por transesterificação com catálise básica.

3.5.1 Procedimentos para obtenção de ésteres de ácidos graxos

3.5.1.1 Reação de transesterificação com catálise básica

O álcool metílico foi obtido da Merck, e o hidróxido de potássio (KOH) foi obtido da Vetec. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum processo de purificação prévia.

A reação de transesterificação ocorreu em um reator com capacidade de 250 mL equipado com condensador de refluxo e barra magnética. A reação consistiu na mistura de metanol, óleo de macaúba, em uma razão molar de 6:1, e catalisador básico (KOH), a 1% em relação à massa de óleo. O processo de transesterificação ocorreu à temperatura ambiente (25°C) por um período de 45 minutos. Após a separação das duas fases por decantação, os ésteres obtidos foram purificados através da lavagem ácida, a 90°C e com solução de ácido cítrico 0,5%. Posteriormente, o éster obtido foi submetido a uma operação de filtração em sulfato de sódio anidro, objetivando a eliminação dos traços de água. A fase inferior foi submetida a destilação e o rendimento do processo foi avaliado a partir da quantidade de glicerina formada na reação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C

A tabela 2 apresenta dados da composição global e das concentrações das misturas correspondentes às linhas de amarração para o sistema modelo pseudo-ternário composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4), e pseudo-quaternário, composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água, a 25°C. Todas as concentrações foram expressas em percentagem de massa.

Tabela 2. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C

$100 w_{5s}^a$	<i>Composição Global</i>				<i>Fase Alcoólica</i>				<i>Fase Oleosa</i>			
	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>	<i>100w1</i>	<i>100w2</i>	<i>100w4</i>	<i>100w5</i>
0,00	49,50	0,50	50,00		6,17	0,54	93,35		83,08	0,34	15,16	
	48,76	1,46	49,78		6,63	1,74	91,73		82,39	1,16	16,45	
	49,76	2,42	47,70		7,52	2,80	89,68		80,72	2,07	17,17	
	49,76	3,38	46,86		8,38	3,98	87,63		79,16	2,78	18,05	
	48,28	5,06	46,66		10,26	6,12	83,62		75,35	4,32	20,32	
4,00	49,50	0,50	48,08	1,92	2,08	0,52	93,36	4,07	89,87	0,38	9,55	0,20
	48,76	1,46	47,87	1,91	2,33	1,62	91,87	4,18	88,39	1,33	10,01	0,27
	49,88	2,42	45,87	1,83	2,28	2,65	90,61	4,46	87,59	2,09	10,03	0,29
	49,76	3,38	45,06	1,80	2,71	3,81	88,95	4,53	85,30	3,11	11,22	0,37
	48,28	5,06	44,87	1,79	3,12	5,54	86,75	4,59	83,19	4,57	11,85	0,40
5,80	49,50	0,50	47,26	2,74	1,48	0,43	92,71	5,42	90,05	0,35	9,30	0,30
	48,76	1,46	47,05	2,73	1,49	1,61	91,41	5,49	88,77	1,34	9,55	0,33
	49,88	2,42	45,09	2,61	1,64	2,63	90,19	5,54	87,91	2,42	9,34	0,34
	49,76	3,38	44,29	2,57	1,82	3,80	88,76	5,62	86,55	3,23	9,83	0,39
	48,28	5,06	44,10	2,56	2,09	5,49	86,75	5,66	84,21	4,98	10,33	0,47

w_{5s}^a : fração mássica de água no solvente alcoólico.

As linhas de amarração obtidas a partir dos dados experimentais foram determinadas por regressão linear, usando a concentração da composição global, da fase oleosa e da fase alcoólica. Os coeficientes de determinação maiores que 0,85%, indicam bom ajuste dos dados experimentais.

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam os pontos experimentais e as linhas de amarração obtidas para os sistemas: óleo de macaúba/ ácido oléico/ etanol anidro; óleo de macaúba/ ácido oléico/ etanol hidratado a 4,0% e óleo de macaúba/ ácido oléico/ etanol hidratado a 5,8%, respectivamente. Os diagramas de equilíbrio foram representados em coordenadas triangulares. No sistema pseudo-quartenário os reagentes água + álcool foram considerados como uma mistura, o solvente.

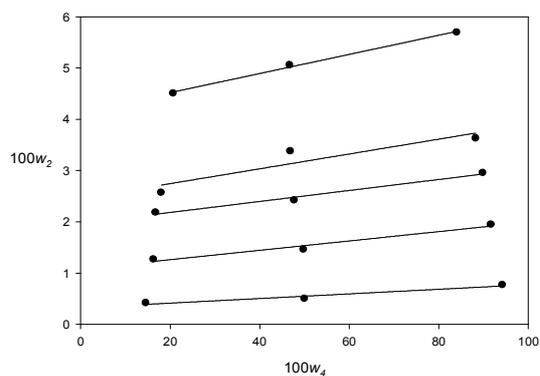


Figura 5. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) a 25°C.

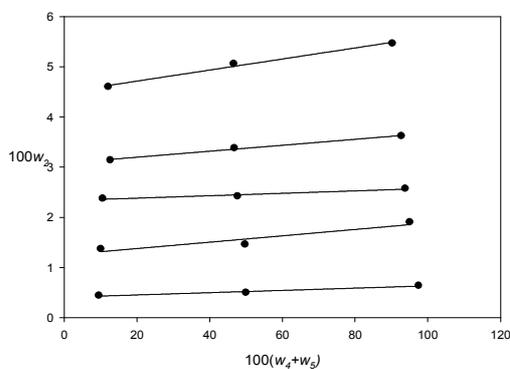


Figura 6. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água a 4% (5) a 25°C.

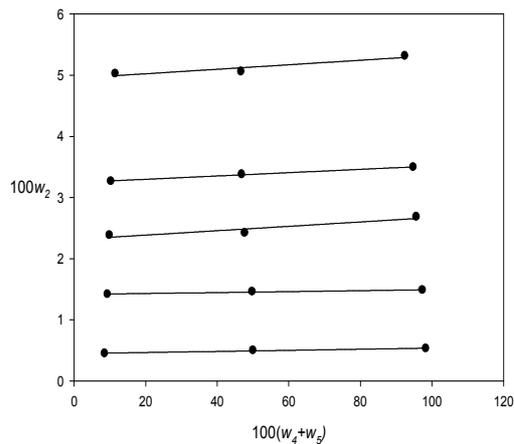


Figura 7. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 25°C.

As medidas dos erros relativos ($Er_{i,N}$) variaram de (0,06 a 0,8) % para o triglicerídeo, de (0,02 a 0,09) % para o ácido oléico, de (0,003 a 0,18) % para o etanol e de (0,92 a 0,95) % para água, sendo os valores mais baixos obtidos para as composições com maior teor de ácido oléico. Os erros relativos tiveram um valor médio de 0,33 %, certificando assim a qualidade dos dados experimentais.

A Figura 8 exhibe a distribuição do ácido oléico nas fases, a 25°C, para os sistemas estudados. O aumento da concentração de água no solvente provoca uma diminuição nos valores dos coeficientes de distribuição, indicando que quanto maior a quantidade de água no etanol, menor é a capacidade do solvente extrair os ácidos graxos livres. O cálculo para a obtenção do coeficiente de distribuição é realizado de acordo com a equação 1.

Para todos os sistemas estudados no presente trabalho os coeficientes de distribuição apresentaram valores maiores que 1. Segundo GONÇALVES & MEIRELLES (2004), os coeficientes de distribuição não precisam ser necessariamente maiores que 1, apesar de valores altos serem desejáveis, desde que também uma pequena quantidade de solvente ou um número não muito elevado de estágios de equilíbrio possam ser usados para a extração.

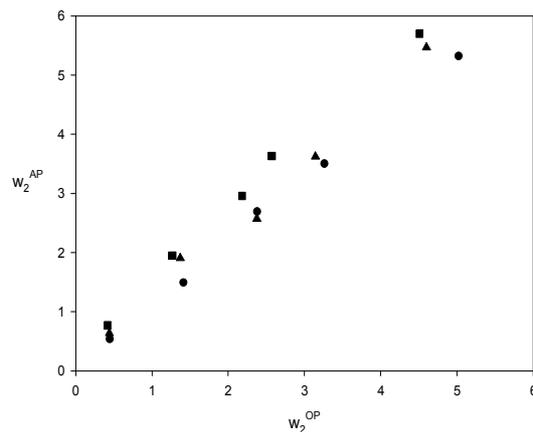


Figura 8. Diagrama de distribuição a 25°C para sistemas de óleo de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5): (■) etanol anidro; (●) 4% etanol hidratado; (▲) 5,8% etanol hidratado.

A Figura 9 apresenta os coeficientes de partição e seletividades determinados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente, sendo os valores calculados para os sistemas contendo 1,46% em massa de ácido oléico e diferentes concentrações de solvente, fixando a razão de óleo e solvente em 1:1.

Posto que a seletividade é calculada pela razão entre os coeficientes de distribuição do ácido e do óleo (equação 2), observa-se que com o aumento da concentração de água no sistema, menores quantidades de óleo são detectadas na fase alcoólica, de forma que os sistemas com elevado conteúdo em água tendem a ter um coeficiente de distribuição do óleo próximo de zero e, deste modo, resultados de seletividade extremamente elevados. Além disso, nestes casos pequenas variações no resultado da concentração de óleo na composição da fase alcoólica causam grande influência na seletividade. Assim, a seletividade tende a aumentar com a maior concentração de água no solvente, e quanto maior a seletividade ($S_{2/1}$), menor é a perda de óleo neutro. A presença da água no solvente, possivelmente, aumenta a polaridade do solvente com repulsão das moléculas de triacilgliceróis, causando menor arraste de óleo para a fase alcoólica.

Para ter uma perspicácia melhor sobre a influência do conteúdo de água no desempenho do solvente, estão dispostos na Figura 9 apresentam os coeficientes de partição e seletividades obtidas experimentalmente nos sistemas compostos por óleo de macaúba + ácido oléico + etanol + água. Estes dados foram calculados de acordo com as equações 1 e 2. Neste caso os cálculos foram realizados para os sistemas contendo 1,46% em massa de ácido oléico e diferentes concentrações de solvente, fixando a razão de óleo e solvente em 1:1.

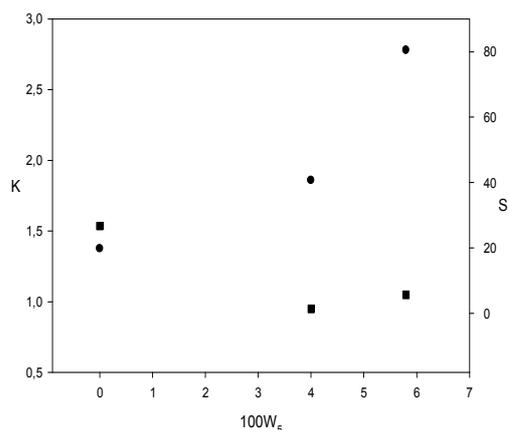


Figura 9. Coeficiente de distribuição (■) e seletividade (●) para sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido oléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.

Diante de todas as considerações, o solvente ideal combina um alto coeficiente de distribuição com uma alta seletividade. Assim, ponderando estes fatores, o etanol hidratado a 4% em massa foi escolhido como o solvente mais adequado, com boa capacidade para extrair os ácidos graxos livres (ácido oléico) do óleo de macaúba e baixa perda de óleo neutro.

4.2 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) a 25°C

A Tabela 3 apresenta os dados experimentais da composição global experimental e das concentrações das misturas correspondentes às linhas de amarração para o sistema modelo pseudo-ternário composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4), e pseudo-quaternário, compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água, a 25°C. Todas as concentrações foram expressas em percentagem de massa.

As linhas de amarração obtidas a partir dos dados experimentais foram determinadas por regressão linear, usando a concentração da composição global, da fase oleosa e da fase alcoólica. Os coeficientes de determinação, superiores a 0,81% foram obtidos através das linhas de amarração, indicando bom ajuste entre os dados experimentais, em relação a concentração da composição global e da concentração das fases.

Tabela 3. Dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.

$100 w_{5s^a}$	Composição Global				Fase Alcoólica				Fase Oleosa			
	100w1	100w2	100w4	100w5	100w1	100w2	100w4	100w5	100w1	100w2	100w4	100w5
0,00	49,50	0,50	50,00		5,01	0,77	91,67		84,99	0,42	14,59	
	48,76	1,46	49,78		6,39	1,95	89,84		82,47	1,27	16,26	
	49,76	2,42	47,70		7,20	2,96	88,25		81,06	2,18	16,76	
	49,76	3,38	46,86		8,12	3,63	84,02		79,44	2,57	17,99	
	48,28	5,06	46,66		10,28	5,70	93,15		74,80	4,51	20,69	
4,00	49,50	0,50	48,08	1,92	1,86	0,64	90,71	4,34	89,96	0,44	9,36	0,24
	48,76	1,46	47,87	1,91	3,02	1,90	89,35	4,37	88,52	1,37	9,83	0,28
	49,88	2,42	45,87	1,83	3,61	2,57	87,99	4,46	87,01	2,38	10,33	0,29
	49,76	3,38	45,06	1,80	3,64	3,62	85,49	4,75	84,14	3,14	12,43	0,29
	48,28	5,06	44,87	1,79	4,25	5,47	91,82	4,79	83,25	4,60	11,86	0,30
5,80	49,50	0,50	47,26	2,74	1,16	0,53	90,83	6,49	90,99	0,45	8,27	0,29
	48,76	1,46	47,05	2,73	1,16	1,49	89,14	6,52	89,26	1,42	8,99	0,33
	49,88	2,42	45,09	2,61	1,66	2,68	87,87	6,52	87,74	2,38	9,52	0,35
	49,76	3,38	44,29	2,57	1,73	3,50	85,26	6,90	86,43	3,27	9,91	0,39
	48,28	5,06	50,00	2,56	2,26	5,32	91,67	7,16	83,45	5,03	14,59	0,42

w_{5s^a} : fração mássica de água no solvente alcoólico.

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os pontos experimentais e as linhas de amarração obtidas para os sistemas, óleo de macaúba/ ácido linoléico/ etanol anidro; óleo de macaúba/ ácido linoléico/ etanol hidratado a 4% e óleo de macaúba/ ácido linoléico/ etanol hidratado a 5,8%, respectivamente. Os diagramas de equilíbrio foram representados em coordenadas triangulares. No sistema pseudo-quartenário os compostos água + álcool foram considerados como uma mistura, solvente.

As medidas dos erros relativos ($Er_{i,N}$) variaram de (0,08 a 0,78) % para o triglicerídeo, de (0,03 a 0,08) % para o ácido linoléico, de (0,001 a 0,95) % para o etanol e de (0,93 a 0,95) % para água, sendo os valores mais altos obtidos para as composições com menor teor de ácido linoléico. Os erros relativos tiveram um valor médio de 0,32%, certificando assim a qualidade dos dados experimentais.

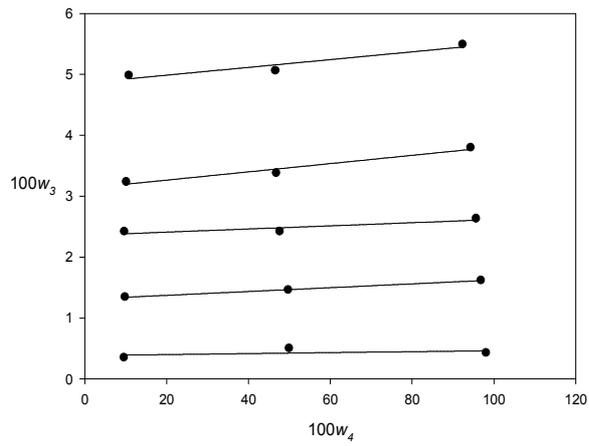


Figura 10. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (3) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 25°C.

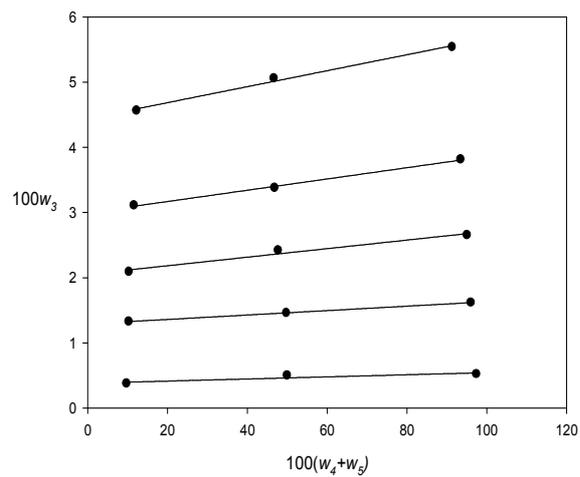


Figura 11. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água a 4% (5) a 25°C.

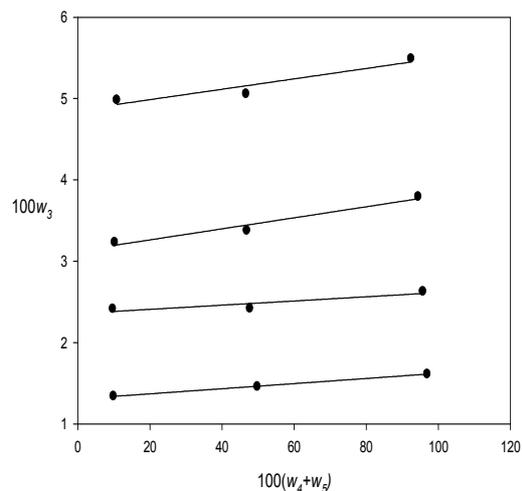


Figura 12. Sistema composto por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água a 5,8% (5) a 25°C.

A Figura 13 apresenta o coeficiente de distribuição a 25°C dos sistemas graxos estudados neste trabalho. Ela mostra que a adição de água no solvente diminui os coeficientes de distribuição de ácidos graxos, calculados de acordo com a equação 1. Adicionalmente, convém referir que os ácidos graxos são distribuídos em uma maneira muito semelhante entre as fases. As curvas para os sistemas com etanol anidro, 4,0% e 5,80% de água em etanol apresentam o coeficiente de distribuição para estes sistemas maior que 1.

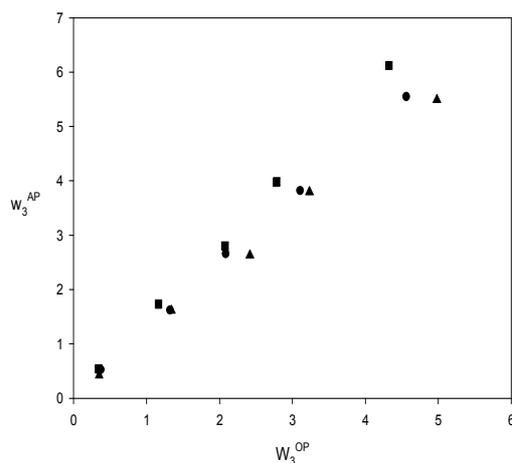


Figura 13. Diagrama de distribuição a 25°C para sistemas de óleo de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5): (■) etanol anidro; (●) 4% etanol hidratado; (▲) 5,8% etanol hidratado.

Por outro lado, a seletividade tende a aumentar com a maior concentração de água no solvente, como mostra a Figura 14, e quanto maior a seletividade ($S_{2/1}$), menor é a perda de óleo neutro.

Para maior compreensão sobre a influência do conteúdo de água no desempenho do solvente, estão apresentados na Figura 14 os coeficientes de distribuição e seletividades obtidas experimentalmente nos sistemas compostos por óleo de macaúba + ácido linoléico + etanol + água. Estes dados foram calculados de acordo com as equações 1 e 2. Neste caso os cálculos foram realizados para os sistemas contendo 1,46% em massa de ácido oléico e diferentes concentrações de solvente, fixando a razão de óleo e solvente em 1:1.

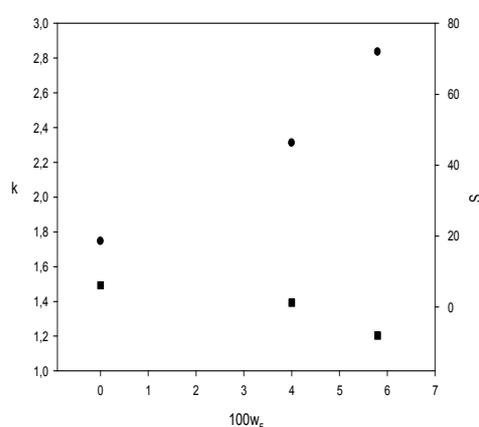


Figura 14. Coeficiente de distribuição (■) e seletividade (●) para sistemas compostos por óleo refinado de macaúba (1) + ácido linoléico (2) + etanol (4) + água (5) a 25°C.

Diante de todas as considerações, o solvente ideal combina um alto coeficiente de distribuição com uma alta seletividade. Assim, apesar de todos os solventes terem apresentado um comportamento satisfatório em relação a extração de AGL, o etanol hidratado a 4% em massa mostrou-se como um solvente mais adequado, com boa capacidade para extrair os ácidos graxos livres (ácido linoléico) do óleo de macaúba e baixa perda de óleo neutro.

4.3 Produção do biodiesel

Os resultados obtidos com a reação de transesterificação por catálise básica empregando óleo de macaúba bruto, óleo de macaúba desacidificado por ELL e óleo de macaúba submetido ao refino químico são descritos abaixo.

O valor do índice de acidez do óleo bruto da polpa de macaúba foi de 1,64%, sendo este óleo adequado, a priori, para a produção de biodiesel utilizando a rota de transesterificação alcalina.

Os biocombustíveis obtidos apresentaram elevadas taxa de conversão em ésteres em todos os tratamentos utilizados. Enfatiza-se que para o óleo submetido a desacidificação por ELL, uma maior taxa de conversão em ésteres foi observada, com 96,08% de rendimento. Possivelmente esse resultado está relacionado ao contato prévio do óleo com um álcool de cadeia curta (etanol) durante o processo de desacidificação, tendo a reação iniciada desde então sem a presença do catalizador, resultando no aumento dos valores do rendimento obtido.

Índices de rendimento de 84,15% e de 94,34% foram obtidos para o óleo de macaúba bruto e para o óleo de macaúba submetido ao refino químico, respectivamente. O fato do biodiesel oriundo do óleo bruto ter exibido menor taxa de conversão quando comparado aos demais tratamentos, pode estar relacionado com a presença de ácidos graxos livres no óleo bruto em maior quantidade que nos demais. Segundo MEHER et al. (2006), quanto maior a acidez do óleo vegetal utilizado na reação, menor será a taxa de conversão em ésteres, pois ocorre o consumo de catalisador da reação para alcalinizar o meio, logo a catálise da reação fica desfavorecida.

Estes resultados podem ser conferidos na Figura 15, onde está ilustrado a relação entre as taxas de conversão em ésteres metílicos para o óleo de macaúba submetido aos diversos tratamentos.

Pôde-se observar neste estudo, que a temperatura de 25°C, utilizada no experimento, mostrou-se adequada para a reação de transesterificação em todas as condições utilizadas no processo, apresentando taxa de conversão em éster satisfatória para a produção de biodiesel. Verificou-se também a separação das fases em todos os experimentos.

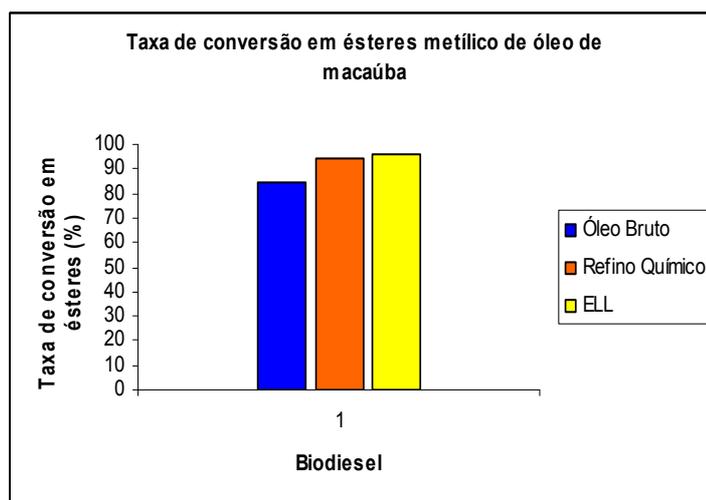


Figura 15. Taxa de conversão em ésteres metílicos para o óleo de macaúba submetido a diversos tratamentos.

Os ésteres metílicos obtidos do óleo de macaúba submetido aos diferentes tratamentos, apresentaram poucas diferenças entre seus parâmetros físico-químicos.

O índice de ácidos graxos livres do biodiesel obtido do óleo bruto apresentou valores dentro do padrão exigido pela ANP. Para o fator viscosidade, os resultados foram relativamente altos, fato esse, devido ao elevado índice de acidez do óleo bruto, e a formação de sabão ocorrida em decorrência a este fator. Para os demais tratamentos os resultados encontram-se dentro dos padrões exigidos pela ANP.

O teor de água mostra que somente o biodiesel obtido de óleo de macaúba bruto ficou fora dos padrões da ANP, apresentando um valor de 0,159% de água, fato este explicado devido à formação de sabão ocorrida durante a transesterificação do mesmo.

A massa específica de todos os ésteres obtidos ficou dentro dos padrões exigidos pela ANP. Os resultados obtidos para análises físicas e químicas da matéria-prima e dos ésteres e dos óleos brutos de macaúba estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 . Análises físicas e químicas do óleo bruto de macaúba e dos ésteres derivados

	ÁGL do óleo (%)	AGL do biodiesel (%)	Viscosidade (mm.s ²)	Água (%)	Índice de Saponificação (mg KOH/g de óleo)	Massa específica (Kg.m ³)
Matéria-prima	1,64	-		0,16	105,54	910,9
Bruto	1,64	0,46	11,32	0,159	-	884,78
Refino Químico	0,04	0,02	4,6	0,063	-	884,66
ELL	0,23	0,07	3,8	0,017	-	884,19
Especificações para o Biodiesel (ANP)	NC	<0,5	Max 6,0	<0,05	-	875 a 900

*repetições analisados em triplicata

5. CONCLUSÃO

Os dados de equilíbrio para sistemas compostos por óleo de macaúba + ácido oléico / linoléico + etanol + água foram determinados a 25°C. A adição de água ao solvente causou considerável aumento na seletividade e um decréscimo no coeficiente distribuição do ácido graxo.

A baixa incerteza dos dados experimentais e os baixos erros verificados no balanço de massa indicaram a boa qualidade dos dados obtidos para os dados de equilíbrio para óleo de macaúba.

Os resultados indicaram que é possível obter um óleo de macaúba refinado utilizando o método de ELL, e que quando submetido a reação de transesterificação apresenta dados superiores aos demais tratamentos, tanto na taxa de conversão em ésteres quanto nas análises de qualidade.

6. BIBLIOGRÁFICAS

ALBA-RUBIO, A.C. Preparación de Catalizadores Sólidos Básicos Activos en la Transesterificación de Triglicéridos. **Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Málaga, ES, 2007**

ALBUQUERQUE, M.C.G.; JIMÉNEZ, URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA, GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA, ROBLES, J.M.; MORENO, TOST, R.; RODRÍGUEZ, CASTELLÓN, E.; JIMENÉZ, LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.; MAIRELES, TORRES, P. CAO Supported on Mesoporous Sílicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions Applied. **Catalysis A: General** 334 (2008) 35, 43.

ANP, Lei Nº 9.478, de 6.8.1997.

ANP, 2004. Agência Nacional de Petróleo. Resolução ANP nº 42, 24 de novembro de 2004. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>> em abril de 2007.

ANTONIASSI, R., ESTEVES, W., MEIRELLES, A.J.A. Pretreatment of corn oil for physical refining. **J. Am Oil Chem. Soc.**, v.75, p. 1411-1415, 1998.

AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 3rd ed.; AOCS Press: Champaign, IL, **1988**.

AYHAN, D.; Biodiesel from Sunflower Oil in Supercritical Methanol with Calcium Oxide. **Energy Conversion and Management**, 48 (2007) 937, 941.

BEB/MME, 2006. Balanço Energético Brasileiro 2006: Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=10646>, acessado em dezembro de 2006.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve The Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants. **Catalysis Today**. 106, 2005, 190, 192.

CESAR, E. Biodiesel no tanque. Pesquisa Fapesp, São Paulo, 94 ed., dez. 2003.

CUSACK, R. W.; FREMEAUX, P. A Fresh Look at Liquid, Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor. **Chemical Engineering**, v. 98 (3), p. 132, 138, 1991

DASARI, M.A.; GOFF, M.J.; SUPPES, G.J. Non, catalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. **Journal Am. Oil Chem Soc.** 80 (2003) 189, 192.

DEMIRBAS, A. Biodiesel Fuels from Vegetables oils via catalytic and non, catalytic Supercritical Alcohol Transesterification and Other Methods: a Survey. **Energy Convers. Manage** 44, 2003, 2093, 2109.

DENISE, J. Fats Refining. In: Karleskind, A.; Wolff, J.P. Oils & Fats Manual. Paris: **Lavoisier Publishing**, cap. 10, p. 807-895, 1996.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A. N. Papayannakos, Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, **Fuel**. 77 (1998) 1297, 1302.

DUNN, R.O.; SHOCKLEY, M. W.; BAGBY, M.O.; mproving the low, temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil, derived methyl esters. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 73 (1996) 1719, 1728.

EMBRAPA Algodão, disponível em <http://www.cnpa.embrapa.br>, acessado em Março, 2008.

FANGRUI, M.; MILFORD, A.H. Biodiesel Production: a Review. **Bioresource Technology** 70 (1999) 1, 15.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1984, 6, 1638.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O. E.H. Pryde, transesterification Kinetics of soybean Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 63 (1986) 1375, 1380.

FUKUDA, H.; KONDO, A. NODA, H.; Review: Biodiesel Fuel Production. By Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. 92, 2001,405, 416.

HAK, JOO, K.; BO, SEUNG, K.; MIN, JU, YOUNG, K.; DEOG, KEUN, M.P. K.; JIN, SUK, L.; KWAN, YOUNG, L. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalys. **Catalysis Today** 93, 95 (2004) 315, 320.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Processes Principles (includes unit operations)**. 4.ed. Upper Saddle Rider, NJ: Prentice Hall PTR, 2003.

GERPEN, J.V. **Biodiesel Processing and Production, Fuel processing Technology**. 86 1097, 1107, (2005)

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A.. Liquid, liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**. 2004.

GRYGLEWICZ, S.; Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. **Bioresource Technology**. 70, 1999, 249, 253.

GUSMÃO, J. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel. **Catal. Today**. v. 5, n. 4, p. 533-534, 1989.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L.; **Energy Fuels**, 15 (5): 1207, 2001.

HAAS, M.J.; MCALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA, T.A. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. **Bioresour: Technol**. 97 (2006) 671, 678.

HAMM, W. Liquid, liquid extraction in the food industry. In: Lo, T.C., Baird, M.H., Hanson, C. **Handbook of Solvent Extraction**, p.593, 597, John Wiley and Sons, New York, 1983.

HAMM, W. **Liquid-Liquid Extraction in the Food Processing**. In: Thornton, J. D. Science and Practice of Liquid-Liquid Extractions. Oxford: Clarendon Press, vol. 2, p.309-326, 1992.

HARTMAN, L. **Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais**. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. Série Tecnologia Agroindustrial**, v. 13, 169 p. São Paulo, 1982.

HASS, M.J.; SCOTT, K.M.; ALLEMAN, T.L.; MCCORMICK, R.L. Engine Performance of Biodiesel fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced From a Waste Feedstock. **Energy and Fuel** 15 (2001) 1207, 1212.

HATTORI, H. **Solid Base Catalyst: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis**. Applied Catalysis A: General. 222, 2001, 247, 259.

HILL, K. **Fats and oils as oleochemical raw materials**. Pure Appl. Chem. 72, 1255-1264, 2000.

HODGSON, A. S. **Refining and bleaching**. In Y. H. Hui (Ed.), Bailey's industrial oil and fat products (5th ed., vol 4, pp.157-212). New York, USA, John Wiley & Sons, 1996).

HUI, Y. H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5.ed. Volume 1: Edible Oil and Fat Products: General Applications. New York: John Wiley & Sons, 1996.

IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N.; **Energy & Fuels**, 1996, 10, 1150.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 166 (2006) 61, 66.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol**, **Fuel**. 80 (2001) 693, 698.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B.; **Bioresour. Technol.** 2001, 80, 62.

LAWSON, H.W. **Standards for Fats and Oils**. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LAWSON, H. **Food Oils and Fats: Technology, Utilization, and Nutrition**. New York: Chapman & Hall, 1995. 339 p.

LIMA, D. G.; SOARES, V.C.D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, É.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A.; **Journal of analytical and Applied Pyrolysis** 2004, 71, 987.

LIU, X., HE., WANG, Y., ZHU, S. & PIAO, X., **Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst**. **Fuel**, 87 (2), p. 216-221, 2008.

LOGSDAIL, D. H.; THORNTON, J. D.; PRATT, H. R. C. Liquid, Liquid Extraction Part XII: Flooding Rates and Performance Data for a Rotary Disc Contactor. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 35, p. 301, 315. 1957.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum, 1992. 352 p.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; **Ind. Eng. Chem. Res.** 1998, 37, 3768.

MA, F.; HANNA M. **Biodiesel Production: A Review**. **Bioresource Technology**, vol. 70 p.1, 15, 1999.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid, Liquid, Solid Equilibria of Quaternary System Water, Ethanol, Acetone, Sodium Chloride at 25°C. **Fluid phase Equilib.** 1995, 112, 273, 289.

MAZA, A.; ORMSBEE, R. A.; STRCKER, L. R. Effects of Deodorization and Steam-Refining Parameters on Finished Oil Quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69 (10), p. 1003-1008, 1992.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. **Technical Aspects of Biodiesel Production by transesterification , A Review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (2006) 248, 268.

MELLDE, R. W.; MAASING, I. M.; JOHANSSON, T. B.; **Annu. Rev. Energy**. 1989, 14, 425.

MORCOTE-RIOS, G. & BERNAL, R. **Remains of palms (Palmae) at archaeological sites in the New World: a review**. The Botanical Review, New York, v.67, n.3, p.309-350, 2001.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New Utilization of Vegetable Oils. **Journal of Am. Oil Chem. Soc.** 72 (1995) 1591, 1593.

NBB, 2004. National Biodiesel Board. Biodiesel fact sheets. Disponível em <http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets>, acessado em Março de 2008.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. Pennsylvania: Economic**. Publishing Company, 1998.

ONO, Y.; Solid Base Catalyst for the Synthesis of chemicals **Journal of Catalysis**. 216, 003, 406, 415.

OTTO, R.B. **Gasolina derivada dos óleos vegetais**. Bol. Div. Inst. Óleos. 3, 91-99, 1945.

PARENTE, E.J.S.; **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**, 1ª Edição, Unigráfica, Fortaleza – CE, Brasil, 2003.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono, di, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. **J. Chromatogr.** 697 (1995) 461, 468.

PINA, C. G. **Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho**. 115p, Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; DE ANDRADE, J. B.; **J. Braz. Chem. Soc.** 2005, 16, 1313

PIYAPORN, I.K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels **Am. Oil Chem. Soc.** 73 (1996) 471, 474.

POUSA GPAG, SANTOS ALF, SUAREZ PAZ. History and Policy of Biodiesel in Brazil. **Energy Policy**; 2007.

RAMOS , L.P.; KUCEK, K.; DOMINGOS, A.K.; WILHEM, H.M. BIODIESEL: **Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio, Ambiental para o Brasil. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento.** 31, 2003, 28, 37.

Resolução anp nº 42, de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada DOU 19.4.2005.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES A. J. A. Phase Equilibrium for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water + γ -Oryzanol + Tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216 (2), p. 271-283, 2004.

SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; ADSULE, R. N.; KADAM, S. S. **World Oilseeds: Chemistry, Technology, and Utilization.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 554 p.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, fuel 80,** (2001) 225, 231.

SANAIOTTI, G.; COIMBRA, J. S. R.; GOMES, J. C.; MINIM, L. A.; Liquid-Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7 and 298.2) K. **J. Chem. Eng. Data**, 2008, 53 (7), 1492-1497.

SASIDHARAN, M.; KUMAR, R.; Transesterification over Various Zeolites under Liquid, phase Conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 210 (2004) 93, 98.

SCARIOT, A.; LLEARAS, E.; HAY, J.D. **Flowering and fruiting phenologies of the pal Acromia aculeata: patterns and consequences.** Biotropica, Washington, v. 27. n. 2, p. 168, 173, 1995.

SCHUCHARDT, U. SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetale Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** 9, 1998, 199, 210.

SENOL, A., Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v.243, p. 51-56, 2006.

SHAY, E. G. Diesel Fuel from Vegetable, Oils – Status and Opportunities. **Biomass Bioenergy.** 4, 1993, 227, 242.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SAMUKAWA, T.; SUGIHARA, A.; NODA, H.; FUKUDA, H.; Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase **Am. Oil Chem. Soc.** 76 (1999) 789, 793.

SHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A.R. A Indústria Petroquímica no Próximo Século: como Substituir o Petróleo como Matéria-Prima. **Química Nova**, 24, 2001, 247, 251.

SILVA, L. H. M.; COIMBRA, J. S. R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Phase Behavior of Poly(ethylene glycol). Potassium Phosphate. Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. **J. Chem. Eng. Data** 1997, 42, 398, 401.

STOUMAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of Fatty Acid Derivatives on the Ignition Quality and Cold Flow of Diesel Fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 72 (1995) 433, 437.

SUAREZ, P. A. Z. ; LIMA, D.G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C. J. **Pyrolysis. Anal. Appl.** 2004, 71, 989.

SUAREZ, P. A. Z. ; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C. PL **BR 0.204.019**, 0, 2002.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J. Transesterification of Soybean Oil With Zeolite and Metal Catalyst. **Applied Catalysis A: General.** 257, 2004, 213, 223.

SWERN, D. MATTIL, K.F. NORRIS, F.A. AND STIRTON, A. **Industrial Oil and Fat Products.** J. Bailey's 3rd Ed. pp. 208, 1964.

TREYBAL, R. E. **Mass, Transfer Operations.** 3.ed. New York: Mc Graw, Hill, 1980. 784 p.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. **Aproveitamento Integral do Óleo de Palma.** Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A. Óleo de Palma: Um Produto Natural. **Revista Óleos & Grãos**, p.19-23, Mar/Abr 1997.

VICENT, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; **Application of Factorial desing of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production, Industrial Crops and Products** 8 (1998) 29, 35.

WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBURN, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N. **A Report on Ester Interchange, Oils and Soap.** 21 (1994) 145, 148.

ZHOU,W.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D. G.V. Ethyl Esters from the Single, Phase Base, Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 80 (2003) 367, 371.