

RODRIGO RIBEIRO DA SILVA CAMARGOS

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE SE
PRODUZIR BIODIESEL ATRAVÉS DA
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE GRÃOS
DE CAFÉ DEFEITUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Adriana Silva França

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte

Abril de 2005

AGRADECIMENTOS

À Adriana Silva França pela excelente orientação, paciência e pelos empurrões mais que necessários.

À Leandro Soares de Oliveira pelas contribuições valiosas e pelos vários CD's, DVD's, VHS emprestados.

À Vany Ferraz, pela contribuição indispensável em cromatografia e termogravimetria, e pela paciência e disponibilidade demonstradas ao longo desse projeto.

À Juliana Capanema, pela ajuda, paciência, prontidão e disponibilidade durante toda a realização dessa dissertação, e principalmente, pela amizade inquestionável e pelos vários bons momentos compartilhados.

À Anna Luiza Sampaio, pela companhia nas “saídas” e pelas conversas descontraídas.

À Milvia Oliveira dos Reis, pela ajuda e pela vontade de ajudar na parte experimental desse trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química pelas análises de poder calorífico superior e densidade.

Ao Professor Marcelo Cardoso por ter disponibilizado o viscosímetro.

Ao CETEC, na pessoa de Lincoln Cambraia, por permitir o uso do extrator sohxlet utilizado na obtenção do óleo.

À Felipe Nonaka, pelo auxílio indispensável na montagem e operação do extrator.

À todas as pessoas que não foram citadas mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
2. Revisão Bibliográfica.....	16
2.1 O Café.....	16
2.1.2 Grãos Defeituosos.....	16
2.1.3 Composição Química do café.....	18
2.2 Óleo do café.....	21
2.2.1 Determinação do Conteúdo de Óleo.....	21
2.2.2 Composição e Análise.....	24
2.2.3 Comparação entre Óleos Vegetais.....	26
2.3 Biodiesel.....	31
2.3.1 O Biodiesel no Brasil.....	35
2.3.2 Aspectos Econômicos da Produção de Biodiesel.....	36
2.3.3 A Influência dos Ácidos Graxos no Biodiesel.....	39
2.3.4 Emissões e Desempenho do Motor.....	41
2.3.5 O Processo de Produção de Biodiesel.....	43
2.3.5.1 A Transesterificação.....	44
3 Materiais e Métodos.....	48
3.1 Materiais.....	48
3.2 Métodos.....	48
3.2.1 Caracterização da Mistura PVA.....	48
3.2.2 Obtenção dos Óleos Vegetais.....	48
3.2.3 Determinação de Acidez.....	50
3.2.4 Determinação de Umidade.....	51
3.2.5 Termogravimetria.....	51
3.2.6 Reações de transesterificação.....	51
3.2.5.1 Avaliação da Cinética das Reações.....	52
3.2.5.2 Otimização de Parâmetros que Influenciam na Reação de Transesterificação.....	54
3.2.5.3 Dosagem de Ésteres de Ácidos Graxos.....	55
3.2.6 Tratamento ácido.....	57
3.2.7 Determinação da Viscosidade Cinemática.....	58
3.2.8 Determinação do Poder Calorífico Superior.....	58
3.2.9 Determinação da Densidade.....	59
4. Resultados e Discussão.....	60
4.1 Obtenção dos Óleos vegetais.....	60
4.1.1 Caracterização dos Grãos da Mistura PVA.....	60
4.1.2 Análise Granulométrica dos Grãos Moídos.....	61
4.1.3 Extração do Óleo de Café.....	62
4.2 Determinação da Acidez.....	63
4.3 Determinação de Umidade.....	63
4.4 Termogravimetria.....	64
4.5 Avaliação da Cinética das Reações.....	66
4.5.1 Óleo de Soja na Presença de Catalisador Básico e Ácido.....	66

4.5.2 Óleo de Grãos de Café Sadio na Presença de Ácido Sulfúrico	70
4.5.3 Óleo de Café Sadio na Presença de Catalisador Básico	73
4.5.4 Óleo da mistura PVA na Presença de Catalisador Ácido	75
4.6 Otimização de Parâmetros	78
4.6.1 Óleo de soja	78
4.6.2 Óleo de Café Sadio	80
4.6.3 Óleo da Mistura PVA	84
4.7 Características do Combustível	86
4.7.1 Viscosidade.....	86
4.7.2 Densidade	88
4.7.3 Poder Calorífico Superior.....	89
4.7.4 Avaliação Segundo Norma Técnica	90
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	91
6. Bibliografia.....	93
ANEXO A	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Transesterificação de triglicerídeo com álcool. (a) Equação genérica; (b) três reações consecutivas e reversíveis. R_1 , R_2 , R_3 e R' representam grupos alquila (FUKUDA et al., 2001).....	45
Figura 2: Fluxograma de planta produtora de biodiesel por catálise básica (ZAPPI, 2003).	47
Figura 3: Extrator soxhlet utilizado na obtenção do óleo.....	49
Figura 4: Evaporador rotativo utilizado na separação do solvente e óleo.....	50
Figura 5: Representação esquemática da montagem utilizada nas reações de transesterificação.....	52
Figura 6: Disposição das fases nos Eppendorfs. A – ésteres metílicos; B – glicerol; e C – mistura sólido/líquido.....	56
Figura 7: Representação esquemática da montagem utilizada no tratamento ácido.....	58
Figura 8: Quantidade de grãos defeituosos (% em massa) na mistura PVA safra 2004/2005.	60
Figura 9: Quantidade de grãos defeituosos (% em massa) na mistura PVA safras 2001/2002 (A) e 2003/2004 (B).	61
Figura 10: Distribuição, em massa, das partículas de grãos da mistura PVA moídos.....	61
Figura 11: Distribuição, em massa, das partículas de grãos de café sadio moídos.....	62
Figura 12: Curvas obtidas por termogravimetria para óleo de mistura PVA. (A) Perda de massa com a temperatura e (B) Primeira derivada da curva de perda de massa.....	64
Figura 13: Curvas obtidas por termogravimetria para óleo de grãos de café sadio. (A) Perda de massa com a temperatura e (B) Primeira derivada da curva de perda de massa.....	65
Figura 14: Separação de fases observada para a transesterificação do óleo de soja na presença de catalisador básico.....	67
Figura 15: Separação de fases observada para a transesterificação do óleo de soja na presença de catalisador ácido.....	67
Figura 16: Cromatograma obtidos para óleo de soja transesterificado na presença de catalisador básico.....	68
Figura 17: Cromatograma obtidos para óleo de soja transesterificado na presença de catalisador ácido.....	69
Figura 18: Variação da conversão de triglicerídeos de soja em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e ácido sulfúrico.....	69
Figura 19: Variação da conversão de triglicerídeos de soja em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e metóxido de sódio.....	70
Figura 20: Borra resultante da transesterificação de óleo de café sadio na presença de catalisador ácido.....	71
Figura 21: Produto da transesterificação de óleo de café sadio na presença de catalisador ácido.....	71
Figura 22: Cromatograma obtidos para óleo de café sadio transesterificado na presença de catalisador ácido.....	72
Figura 23: Variação da conversão de triglicerídeos de grãos de café sadios em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e ácido sulfúrico.....	73
Figura 24: Separação de fases observada após transesterificação de óleo de grãos de café sadios na presença de catalisador básico.....	74

Figura 25: Cromatograma obtido para óleo de café sadio transesterificado na presença de catalisador básico.....	75
Figura 27: Produto da reação de transesterificação de óleo da mistura PVA na presença de catalisador básico.....	76
Figura 28: Cromatograma obtido para óleo da mistura PVA transesterificado na presença de catalisador básico.....	76
Figura 29: Variação da conversão de triglicerídeos de grãos da mistura PVA em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e metóxido de sódio.....	77
Figura 30: Cromatograma obtido para amostra de óleo de café sadio na presença de etanol (EtOH 55 °C 1 h).	82
Figura 31: Cromatograma obtido para amostra de biodiesel produzido com óleo da mistura PVA.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de óleo em café brasileiro obtido por três métodos distintos.	22
Tabela 2: Massa de café, óleo e rendimento de extração de óleo de café a frio por prensagem.	23
Tabela 3: Principais classes de lipídios no café	25
Tabela 4: Composição em ácido graxo de óleos de cafés crus e torrados.	26
Tabela 5: Principais fontes vegetais oleaginosas e seus conteúdos de óleo.	27
Tabela 6: Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais.	28
Tabela 7: Composição de ácido graxo (% em massa) das amostras de óleo de café.	30
Tabela 8: Propriedades de biodiesel de diversas fontes.	41
Tabela 9: Tipos de óleo e parâmetros utilizados nas reações de transesterificação para o acompanhamento cinético da reação.	53
Tabela 10: Amostragem realizada durante reações de transesterificações para análise da cinética da reação.	54
Tabela 11: Experimentos realizados com o objetivo de determinar a conversão final para os três tipos de óleo.	55
Tabela 12: Padrões de ésteres metílicos utilizados em cromatografia gasosa.	57
Tabela 13: Amostras submetidas à análise de poder calorífico superior.	59
Tabela 14: Teor de óleo em cada tipo de grão de café utilizado.	62
Tabela 15: Teor de ácidos graxos livres em amostras de óleo de soja, café sadio e café defeituoso.	63
Tabela 16: Teor de umidade nos óleos vegetais.	63
Tabela 17: Perda de massa para e temperaturas em que ocorrem para óleo da mistura PVA e de grãos sadios de café.	66
Tabela 18: Fração de solvente presente na fase éster para cada amostra produzida com óleo de soja.	78
Tabela 19: Rendimento da reação de transesterificação para cada amostra produzida com óleo de soja.	79
Tabela 20: Condição das separações de fases observadas para amostras produzidas com óleo de grãos de café sadios.	81
Tabela 21: Conversão das reações de transesterificação realizadas em amostras de óleo de café sadio.	83
Tabela 22: Rendimento das reações de transesterificação realizadas com óleo da mistura PVA em diversas condições.	85
Tabela 23: Viscosidade do óleo de soja e das amostras de ésteres alquila produzidas.	87
Tabela 24: Viscosidade do óleo de café de grãos sadios e das amostras de ésteres alquila produzidas.	87
Tabela 25: Viscosidade do óleo da mistura PVA das amostras de ésteres alquila produzidas.	88
Tabela 26: Densidade de óleos e biodiesel produzidos.	89
Tabela 27: Poder Calorífico Superior (PCS) para óleos vegetais e biodiesel produzidos.	89
Tabela 28: Comparação entre diferentes biodiesel e Diesel No 2 (adaptado de USTA, 2005).	90

ABSTRACT

The present work general objective was the study of the feasibility of producing biodiesel from defective coffee beans, as an alternative for removing those defective beans from the international market. Soybean oil and coffee oil from both defective and healthy beans were used to produce biodiesel. Coffee oils were obtained by solvent (hexane) extraction in an industrial Soxhlet apparatus with an extraction capacity of 20 kg of beans per batch. The soybean oil was acquired from local markets. All oils had its acidity determined. The transesterification reactions were performed in a stirred reactor, heated by a hot water jacket. The temperature of the water in the jacket was controlled by a thermostatic water bath. Two alcohols were employed, methanol and ethanol, in the presence of both basic (sodium methoxide) and acid (sulfuric acid) catalysts. Biodiesel samples produced were analyzed by gas chromatography in order to determine reaction conversion. Density, viscosity and heat of combustion of the biodiesel produced were also determined. Coffee oil from defective beans presented the greatest acidity. Reactions performed with oil from healthy coffee beans in the presence of basic catalyst presented complete phase separation at the end of the reaction. The product of the transesterification reaction using oil from defective coffee beans gelified completely due to large amounts of free fatty acids present in the oil. Phase separation in reaction product using acid catalyst was observed only for soybean oil. Removing excess alcohol from product reactions for both healthy coffee bean oil and defective coffee bean oil resulted in complete sample gelification. However, phase separation was observed after treating samples with acid. Biodiesel samples produced with soybean oil presented the greatest yields. The presence of impurities and free fatty acids in both coffee oils explain such difference in yields. Viscosity reduction was observed for all samples after transesterification. Samples produced from healthy coffee bean oil and soybean oil showed reduction in density and those produced using defective coffee bean oil presented an increase in viscosity. Heat of combustion increased for biodiesel produced from soybean oil and defective coffee oil when compared to crude oil. Heat of combustion for biodiesel from healthy coffee oil was similar to that of the crude oil. Differences in the nature of impurities present in both coffee oils can explain such behavior. All characteristics determined for biodiesel samples attended European standards. When

compared to Diesel No.2 fuel, all samples presented greater density and viscosity and lower heat of combustion. Regarding the results obtained in this work it is possible to conclude that the production of biodiesel from defective coffee beans is feasible.

Keywords: Coffee oil, defective beans, transesterification, biodiesel, viscosity, density, heat of combustion.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo geral o estudo da viabilidade de se produzir biodiesel a partir de grãos defeituosos de café, como alternativa à remoção de grãos defeituosos do mercado. Utilizou-se na produção de biodiesel óleo de café proveniente de grãos sadios, de uma mistura de grãos defeituosos dos tipos preto, verde e ardido (mistura PVA) e óleo de soja refinado. Determinou-se a acidez dos óleos utilizados. Realizaram-se as reações de transesterificação em reator encamisado com agitação mecânica. Testaram-se dois álcoois, metanol e etanol, na presença de catalisador básico (metóxido de sódio) e ácido (ácido sulfúrico). Analisaram-se amostras dos biodiesel produzidos através de cromatografia gasosa para se determinar a conversão das reações. Determinou-se a densidade, viscosidade e o poder calorífico das amostras. Observou-se que a acidez do óleo obtido a partir dos grãos de café defeituosos é superior. As reações efetuadas na presença de catalisador básico apresentaram duas fases após o término da reação para de café sadio. Para óleo de grãos defeituosos de café, os produtos da reação gelificaram devido à grande quantidade de ácidos graxos livres saponificados. Observou-se separação de fases após catálise ácida somente para o óleo de soja. Após a remoção do álcool observou-se gelificação das amostras de biodiesel obtido a partir de óleo de café, tanto para grãos sadios quanto para grãos defeituosos. No entanto, foi observada separação de fases (biodiesel e glicerina) após tratamento ácido e centrifugação das amostras. Observou-se um maior rendimento para as reações realizadas com óleo de soja. A presença de impurezas e ácidos graxos livres nos óleos de café explica essa diferença. A transesterificação do óleo provocou redução significativa da viscosidade em todos os casos. A densidade do biodiesel produzido é menor que do óleo, para óleo de soja e de grãos de café sadios. Houve ligeiro aumento da densidade para biodiesel produzido com óleo da mistura PVA. O poder calorífico superior aumentou, comparando-se o óleo com o biodiesel, para soja e para a mistura PVA. Não houve alteração entre óleo e biodiesel de grãos de café sadio. Diferenças nas impurezas presentes nos óleos podem explicar tais comportamentos. O biodiesel obtido para as três fontes está dentro dos limites estabelecidos por norma européia, considerando-se apenas densidade, viscosidade e poder calorífico superior. Todas as amostras, quando comparadas com diesel comum, apresentaram valores de densidade e viscosidade

ligeiramente superior e valores de poder calorífico ligeiramente inferiores. Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a produção de biodiesel a partir de óleo de café de grãos defeituosos é viável.

Palavras-chave: óleo de café, grãos defeituosos, transesterificação, biodiesel, viscosidade, densidade, poder calorífico superior.

1. Introdução

O Brasil é o maior produtor de café do mundo, sendo responsável por 40 % de todo o café comercializado no mercado internacional (incluindo mercados interno e externo). No ano de 2004, o Brasil exportou 23,51 milhões de sacas de 60 kg, o que equivale a 28,77 % de todo café exportado no mundo. O segundo país que mais exporta café após o Brasil é o Vietnã, que responde por 15,68 % das exportações mundiais (MAPA, 2004; ICO, 2005).

Apesar de ser o maior produtor mundial, o Brasil vem continuamente perdendo parte de seu mercado externo em função de praticar uma política unilateral de valorização de preço do produto e também devido à regulamentação do mercado durante a vigência dos Acordos Internacionais do Café (CAIXETA et al., 2000). Um outro fator que contribuiu para o declínio da parcela de mercado do Brasil é o fato de a cultura de café ter se estendido por muitos outros países, e dos mesmos terem investido maciçamente, desde o início, em qualidade e marketing. Além disso, vale destacar que na última década surgiu um novo produtor de café no mundo, o Vietnã. Apesar de ser essencialmente produtor de café robusta (tido como um produto de qualidade inferior), o Vietnã conseguiu incrementar suas exportações, o que contribuiu para um desequilíbrio entre oferta e demanda. As exportações do Vietnã saltaram de 3,7 milhões de sacas de 60 kg em 1996 para cerca de 11,2 milhões de sacas em 2003 (ABIC, 2004). A combinação de oferta mundial elevada e do baixo crescimento do consumo exerceram pressão nos estoques mundiais e derrubaram os preços do café, que, em 2000, iniciaram uma trajetória de queda e somente em 2004 esboçaram uma recuperação (APF, 2004).

Independentemente dos procedimentos de cultivo, de colheita e de beneficiamento pós-colheita, grãos de café defeituosos estarão sempre presentes, por serem gerados, em sua maior parte, por fatores de natureza intrínseca, não controláveis. Dentre estes, se destacam a fermentação do grão no pé ou após a colheita (grãos pretos e ardidos) e a presença de grãos que ainda não atingiram o estágio de maturação adequado (grãos verdes ou imaturos). Os grãos de café defeituosos são mecanicamente separados dos não defeituosos nas próprias fazendas produtoras, ou cooperativas, por máquinas que empregam diferentes princípios físicos de separação (pneumático, gravimétrico, colorimétrico, etc). Justamente

por serem grãos defeituosos, não há mercado externo para os mesmos, sendo que todo o consumo desses grãos é interno. Os grãos defeituosos separados são ensacados e comercializados para as indústrias de torrefação no Brasil, que os utilizam em misturas com grãos não defeituosos na torrefação, gerando produtos finais de consumo de qualidade inferior (Oliveira et al., 2005).

A exigência de um café de qualidade (cafés especiais, tipo gourmet), imposta pelo mercado externo, aliada à consciência dos produtores e industriários de café, está causando uma pressão interna no sentido de se modificar a cultura de consumo de café no Brasil, de forma que os consumidores saibam diferenciar e apreciar cafés com relação à qualidade dos mesmos. Entretanto, no mercado interno, há uma série de fatores que inibem o crescimento do consumo destes cafés especiais (SEBRAE, 2001): (i) o desconhecimento dos consumidores brasileiros com relação à existência de cafés diferenciados, causada pela política de tabelamento de preços, que refletia uma imagem de que todos os cafés eram similares; (ii) a não consolidação da indústria de torrefação, que insiste na utilização de misturas de cafés com grãos defeituosos e contaminantes; e (iii) as políticas de concorrências utilizadas pelos supermercados, que tendem a valorizar os preços baixos.

Neste sentido, uma série de medidas estão sendo tomadas pelos setores produtivo e industrial de forma que parte destes fatores sejam sobrepujados. A Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), através do Programa de Qualidade do Café, pretende estimular os produtores a não apenas apresentar um produto melhor, mas também, assegurar esta qualidade ao longo do tempo e garantir a repetibilidade deste padrão de qualidade em todos os lotes produzidos (ABIC, 2004).

Os grãos defeituosos representam, atualmente, em torno de 20 % do total de café produzido no Estado de Minas Gerais, que é responsável por aproximadamente 49 % da produção brasileira (MAPA, 2005). Portanto, ao abandonar o emprego de misturas com grãos defeituosos, em favor de um produto de melhor qualidade, as torrefadoras estarão deixando de comprar dos produtores e cooperativas todo o volume de grãos defeituosos, para os quais ainda não se encontrou uma forma alternativa de utilização, que seja rentável aos produtores. Além da influência benéfica sobre a qualidade do café consumido internamente no Brasil, a retirada dos grãos de café defeituosos dos mercados externo e interno tem sido proposta como forma de regular a oferta do produto, permitindo, desta

forma, a redução de estoques excedentes e a regularização de preços do produto (OLIVEIRA et al., 2005).

Ao mesmo tempo em que o mercado de café passa por uma crise, com a diminuição do preço e o aumento da oferta de grãos, o mundo discute alternativas para os combustíveis fósseis que são fontes não renováveis de energia. É aceito atualmente que o aquecimento global é causado por emissões de gases do efeito estufa provocados pela humanidade, que grande parte das emissões de CO₂ são provenientes da produção de energia a partir de combustíveis fósseis, e que essas emissões tendem a aumentar. O uso sustentável de energia renovável tem um grande potencial para reduzir o aquecimento global. Por esses motivos, combustíveis alternativos para motores a diesel têm se tornado cada vez mais importantes. devido principalmente ao esgotamento das reservas de petróleo e às conseqüências das emissões de gases de motores movidos a derivados de petróleo (SCHARMER, 1999; VICENTE et al., 2004).

Triglicerídeos têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (FUKUDA et al. 2001). Fontes comuns de triglicerídeos incluem óleos vegetais e gorduras animais. Entretanto, o uso direto de óleos vegetais e/ou mistura de óleos vegetais com diesel é impraticável, principalmente pelo fato dos mesmos apresentarem alta viscosidade, alta acidez e altos índices de ácidos graxos livres. Formação de goma devido à oxidação do óleo, polimerização durante combustão e estoque, depósito de carbono e espessamento do óleo lubrificante do motor também estão entre os problemas mais comuns (FUKUDA et al. 2001). Como solução para esses problemas, derivados dos triglicerídeos de óleos vegetais, especificamente os ésteres dos ácidos graxos, ou biodiesel, passaram a ser utilizados (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; ZHANG et al., 2003; CARDONE et al., 2003).

O biodiesel possui características similares ao diesel de petróleo, com a vantagem de apresentar emissões reduzidas de material particulado, compostos com enxofre e dióxido de carbono (MONYEM e VAN GERPEN, 2001; AL-WIDYAN et al., 2002). Diversos testes com biodiesel já foram e são realizados em motores à diesel sem modificação em diversas partes do mundo (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001). As conclusões indicaram que não há efeitos indesejáveis nesses motores para uma mistura de 20 % de biodiesel com diesel comum (B20). Estudos também mostraram que a produção de

biodiesel proveniente de óleos vegetais em comunidades pequenas e/ou cooperativas é viável economicamente e pode resultar na diminuição de custos envolvidos no cultivo de oleaginosas se o combustível for utilizado em máquinas e equipamentos envolvidos nesse cultivo (BENDER, 1999). No caso do óleo de grãos defeituosos de café, a produção de biodiesel permitiria ganhos de dois modos. Primeiramente, a remoção desses grãos defeituosos do mercado diminuiria a oferta de café provocando um aumento de seu preço no mercado internacional. Em segundo lugar, o custo de produção do café seria reduzido se o biodiesel produzido fosse utilizado na própria fazenda, evitando-se assim, custos com a compra de diesel de petróleo.

Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da viabilidade de se produzir biodiesel a partir de grãos defeituosos de café, como alternativa para remoção dos grãos defeituosos do mercado. Os objetivos específicos desse trabalho são:

1. avaliação e otimização de condições para reações de transesterificação de triglicerídeos de óleo de café e purificação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel);
2. estudo comparativo de desempenho de álcoois (metanol e etanol) e catalisadores (ácidos e bases) nas reações de transesterificação; e
3. utilização de metodologia de Cromatografia Gasosa para determinar os perfis e teores de ésteres de ácidos graxos como indicadores de eficiência das reações de transesterificação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O Café

O cafeeiro pertence à família Rubiaceae e gênero *Coffea*, sendo que as duas espécies de maior relevância econômica são a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*, conhecidas como arábica e robusta, respectivamente. A espécie arábica é a mais apreciada, pois é reconhecida por produzir uma bebida de melhor qualidade. O *Coffea arabica* representa cerca de dois terços da produção mundial, enquanto o terço restante é de *Coffea canephora* (ILLY, 2002).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo. Desde 1820, o café passou gradativamente a ser o principal produto brasileiro de exportação, superando o algodão, o açúcar e outros produtos agrícolas. Originalmente cultivados no Estado do Rio de Janeiro, os cafezais se espalharam, alcançando terras paulistas ao longo do vale do rio Paraíba. Em 1836, São Paulo já respondia por 25 % de toda a produção cafeeira do Brasil e, em 1850, o café representava quase metade de todas as exportações brasileiras. Logo, o ciclo de produção do café é responsável por uma importante movimentação financeira que afeta diversos setores da economia em todo o país. Atualmente, o maior produtor nacional de café é o Estado de Minas Gerais, com produção de 18,77 milhões de sacas de um total nacional de 38,77 milhões de sacas na safra de 2003/2004 (MAPA, 2005).

2.1.2 Grãos Defeituosos

Os grãos de café são classificados de acordo com os resultados de avaliações da qualidade da bebida e de características físicas como forma, tamanho, cor e uniformidade. No Brasil, o café é classificado quanto à qualidade, de acordo com a bebida, tamanho da peneira e tipo (SINDICAFÉ, 2003). A caracterização dos grãos quanto ao tipo está associada à quantidade de defeitos. A classificação por tipos estipula 7 valores (2 a 8, em que 2 é o melhor tipo), segundo normas estabelecidas na “Tabela Oficial Brasileira de Classificação”. Cada tipo é caracterizado pelo número de defeitos, que podem ser tanto impurezas quanto grãos defeituosos, presente em uma amostra (300 g) dos grãos a serem classificados.

Os defeitos apresentados pelo café podem ser classificados de acordo com sua origem. São denominados intrínsecos quando os defeitos são grãos pretos, verdes e ardidos (também conhecidos como PVA), chochos, mal granados, quebrados e brocados. Os defeitos de natureza extrínseca são compostos por corpos estranhos ao grão de café, como paus, pedras, cascas, etc. (FRANÇA et al., 2005).

O defeito preto é considerado pelos classificadores como defeito capital, pois é o que tem maior influência na qualidade dos aspectos físicos e sensoriais da bebida. Na terminologia brasileira de café há dois tipos de grãos pretos. O primeiro é o grão de café que cai naturalmente no solo pela ação da chuva ou da própria colheita e, estando em contato com o solo, pode favorecer a fermentação (MAZZAFERA, 1999). O segundo se refere a grãos não maduros que sofrem fermentação. No entanto, estes estão num estágio anterior de maturação em relação ao denominado café verde. Estes grãos não maduros podem ser diferenciados dos fermentados no solo pelo brilho e película prateada aderida à superfície. No Brasil, estes são chamados grãos verde-preto ou ardidos (MAZZAFERA, 1999). O defeito ardido também pode ser proveniente de frutos caídos no chão que começam a deteriorar. Segundo ILLY e VIANI (1995), grãos ardidos são grãos maduros que foram provavelmente danificados durante o beneficiamento ou foram infectados por fungos.

O defeito verde pode ser identificado pela presença de grãos que apresentam uma película prateada ligada ao endosperma que confere coloração verde. Este defeito está geralmente associado a grãos de café imaturos, pois quando analisados microscopicamente, mostram-se com amadurecimento incompleto, possuindo membranas celulares mais finas (baixo teor de celulose). Possuem sabor adstringente, reduzido conteúdo de lipídios e de ácido oléico (ILLY e VIANI, 1995).

A formação de grãos de café defeituosos é atribuída a diversos fatores, como condições deficientes de cultivo e procedimentos inadequados de colheita e pós-colheita. A fase de pré-colheita, que inclui as operações de preparo da lavoura e a manutenção dos equipamentos, também é relevante (BÁRTHOLO e GUIMARÃES, 1997).

O estágio de maturação do fruto na época de colheita é um dos fatores que mais influenciam a qualidade do grão (COELHO, 2000). O fruto ideal para ser colhido deve estar no estágio correto de maturação fisiológica (fruto cereja). O cafeeiro, como grande

parte dos vegetais, apresenta frutos em diversos estádios de maturação já que a planta produz várias florações em intervalos que vão geralmente do final de Setembro até Novembro (BARTHOLO e GUIMARÃES, 1997). Isso faz com que, apesar da maioria dos grãos estarem maduros, a presença de grãos não maduros ou envelhecidos seja significativa.

A técnica de colheita utilizada também influi na quantidade de grãos defeituosos obtidos. Existem duas técnicas principais que são comumente utilizadas. A mais comum no Brasil é a derriça. Essa técnica consiste em retirar todos os frutos dos galhos e jogá-los sobre um pano ou plástico colocado na base do cafeeiro. Com essa técnica, assim como na colheita mecanizada todos os frutos, em diferentes estádios de maturação, são colhidos e processados juntos. A segunda técnica é a colheita por escolha. Neste caso, os grãos maduros são apanhados individualmente, o que praticamente exclui a presença de grãos PVA na colheita.

Apesar de haver poucas informações sobre o que leva à formação de grãos PVA (COELHO, 2000), esses defeitos são considerados graves já que influenciam profundamente a qualidade da bebida produzida com esses grãos (MAZZAFERA, 1999). Mudanças na composição química do café cru, provocadas pela presença de PVA, podem mudar a aceitabilidade do produto final. Além disso, estudos recentes (FRANCA et al., 2005) demonstraram que grãos pretos e ardidos atingem um grau de torração inferior aos de grãos sadios, nas mesmas condições de processamento. Este fator também contribuirá para a depreciação da qualidade sensorial do café.

2.1.3 Composição Química do café

A composição química do grão de café cru depende de vários fatores. Métodos de colheita, processamento e armazenamento dos grãos, assim como características hereditárias e ambientais influenciam em sua composição (LOPES et al., 2000). Nessa seção, apresenta-se uma breve descrição da composição centesimal do café.

Um dos constituintes mais importantes dos grãos de café são os carboidratos, já que representam quase metade da massa do grão cru, em base seca. A proporção de carboidratos em grãos de café é diretamente afetada pela espécie, local de cultivo, estágio

de maturação dos frutos, entre outros. Carboidratos de baixa e alta massa molar são encontrados no café. O principal carboidrato de baixa massa molar presente nos grãos de cafés crus é a sacarose, com valores variando entre 2 e 5 % para a variedade robusta e 5 e 8,5 % para a variedade arábica. Frutose, glicose, manose, arabinose, ramnose, rafinose, galactose e ribose também estão presentes em quantidades inferiores a 1 % da massa do grão, em base seca. A fração de polissacarídeos, ou carboidratos de alta massa molar, presentes no café cru é constituída principalmente de três polímeros: arabinogalactanos, mananos e celulose. Os teores de mananos e celulose nos grãos de cafés crus não variam entre as variedades arábica e robusta e são de 22 e 7 %, respectivamente. Já os arabinogalactanos representam cerca de 14 % do grão, em base seca, de café arábica, e 17 % do grão em café robusta. O teor de celulose varia com a espécie e pode chegar a 7,8 % para arábica ou 8,7 % para robusta (TRUGO, 1985; VARMAN e SUTHERLAND, 1997; BRADBURY, 2001; FERNANDES et al., 2001).

Os ácidos orgânicos, que também estão presentes nos grãos de café, são produtos secundários do metabolismo celular e parcialmente responsáveis pela coloração do grão cru. O teor de ácidos no café também é dependente de alguns fatores, como a idade, o tipo de processamento e fermentação. Os principais ácidos encontrados no café são os ácidos clorogênicos e os ácidos quínico, málico, cítrico e fosfórico. Em média, o café arábica (5,5 g/kg) contém mais ácido quínico que o robusta (3,5 g/kg). Para os ácidos málico e cítrico, os teores são superiores em arábica, 5,6 g/kg e 12,3 g/kg, respectivamente, do que em robusta, 3,0 g/kg e 8,6 g/kg. O teor de ácido fosfórico é de 1,3 g/kg em arábica e 1,7 g/kg em robusta. Já a quantidade de ácidos clorogênicos nos grãos de cafés crus varia de 4,0 a 9,0 %, em base seca, para café arábica e de 6,0 a 12,3 % para café robusta, dependendo da técnica utilizada para a determinação dos mesmos (CLIFFORD, 1985; BALZER, 2001).

Os compostos nitrogenados representam uma fração importante da composição do café. Dentro desta classe de compostos, encontram-se a cafeína, a trigonelina, os aminoácidos e as proteínas. A cafeína é a substância do café responsável pelos efeitos estimulantes do sistema nervoso central. Seu teor em grãos de cafés crus varia fortemente com a espécie da planta e é da ordem de 2,2 % para café robusta e 1,2 % para café arábica, em base seca. Fatores ambientais e agrícolas não influenciam de modo significativo na quantidade de cafeína presente em grãos crus. A importância da trigonelina se dá

principalmente pelos produtos de sua degradação durante a torração do café. Cafés arábica e robusta contêm 1,0 % e 0,7 % de trigonelina, em base seca, respectivamente. Assim como a cafeína, o teor de trigonelina varia com a espécie do café e com o método analítico utilizado na sua detecção. As proteínas presentes nos grãos de café encontram-se no citoplasma ou ligadas a polissacarídeos nas paredes celulares. Sua degradação durante a torração é responsável pelo aparecimento de voláteis que atribuirão aroma ao café. A idade da planta e o período de maturação dos frutos influem diretamente no teor de proteínas no grão. Não há evidências de que o teor de proteínas varie de acordo com a espécie de café. Aminoácidos livres também estão presentes, apesar de em pequenas quantidades (0,15 a 0,25 %, em base seca). Em grãos crus, o teor de proteína bruta encontra-se entre 8,7 e 9,7 %, em base seca (MACRAE, 1985).

A presença de cinzas no café também é conhecida. Não há muitas informações na literatura que permitam diferenciar café arábica de café robusta pelo teor de cinzas. A quantidade de cinzas presentes nos grãos de cafés crus é da ordem de 4 % em base seca. Sabe-se que o potássio é o mineral presente em maior quantidade (cerca de 40 % do total) e que cálcio, magnésio, fósforo e enxofre são encontrados em pequenas quantidades. Sabe-se que o teor de cinzas depende do tipo de processamento, das condições do solo e do uso de fertilizantes, especialmente no caso do potássio (CLARKE, 1985).

Os lipídios de grãos de café verde são compostos de óleo de café presentes substancialmente no endosperma do fruto. O teor de óleo do grão de café é de 15 % para arábica e 10 % para robusta. O óleo de café não contém apenas triglicerídeos (75 % em 100 % de óleo de grãos crus de café arábica), mas também vários outros componentes, que são itens importantes e característicos do óleo. A fração de óleo que não contém triglicerídeos (25 %) inclui álcoois diterpenos totais livres e esterificados (19 %), algo em torno de 5 % de esteróis totais livres e esterificados e o restante, pequena quantidade de vários compostos, como o tocoferol (SPEER e KÖLLING-SPEER, 2001). Um maior detalhamento da composição do óleo de café será apresentado na próxima sessão, já que o mesmo é matéria-prima para a produção de biodiesel.

2.2 Óleo do café

Óleos e gorduras apresentam, como componentes, substâncias que podem ser classificadas em dois grupos: glicerídeos e não glicerídeos (que não contém a molécula de glicerol em sua estrutura). Óleos vegetais são geralmente constituídos em mais de 90 % de glicerídeos, sendo a maior parte formada de triglicérides com pequenas frações de mono e diglicérides. Os não-glicerídios de principal ocorrência nos óleos brutos são: fosfatídios, cêras, esteróis, carotenóides, tocoferóis e outros componentes lipossolúveis (MORETTO e FETT, 1998).

A importância do óleo de café se deve a seu elevado valor comercial. O óleo de café verde é um material bastante rico em matéria insaponificável, e os componentes presentes nessa fração, principalmente os esteróis, possuem propriedades cosméticas desejáveis como: retenção de umidade, penetração na pele, aderência, etc., o que garante sua utilização em cremes comerciais (TURATTI, 2001).

No caso de óleo de café torrado, que pode ser obtido por prensagem dos grãos torrados ou pela extração por solvente (hexano) da borra de café solúvel previamente seca, sua utilização é direcionada a produtos alimentícios, como recheios de balas ou realçador do sabor de café no próprio café solúvel. Pode ser utilizado também na fabricação de Café Gelado, Café Enlatado, Cappuccinos, pudins, produtos que utilizam leite, produtos de confeitaria, sobremesas e sorvetes (TURATTI, 2001).

2.2.1 Determinação do Conteúdo de Óleo

A extração do óleo de café é normalmente realizada de duas maneiras: por solvente ou por prensagem.

Extração por Solvente

O conteúdo de óleo de plantas é determinado por extração Soxhlet com a utilização de solvente orgânico, que é evaporado ou recuperado, restando apenas o óleo a ser pesado.

O uso de éter de petróleo é aceito e utilizado na extração de óleo de café. Esse procedimento demora várias horas e alterações no mesmo ocasiona resultados diferentes, especialmente no que diz respeito ao grau de moagem do grão antes da extração. Esse tipo de extração funciona para grãos torrados, crus e borras de café provenientes da preparação da bebida ou da indústria de café solúvel.

No método normativo da CEE (Directive 91/2568/CEE), a extração é conduzida com hexano em Soxhlet por 8 horas, com refluxo de 6 vezes por hora. Em seguida, o extrato é seco com sulfato de sódio anidro e colocado num frasco de 250 mL. Usando um evaporador a vácuo, o solvente é evaporado e o resíduo é seco a 105°C para obter o óleo de café. Óleos de café provenientes de grãos crus e torrados são extraídos da mesma forma (FOLSTAR, 1985).

Um método padronizado para a extração com éter de petróleo é dado pela AOAC (1965). Nele, grãos de café crus são moídos e o passante em peneiras com Mesh número 30 (Tyler) é, em seguida, seco em estufa. A extração Soxhlet é então realizada com uma duração de 16 horas com a temperatura de ebulição de éter de petróleo entre 35 e 50°C.

KROPLIEN (1963) utilizou o método da AOAC para determinar o teor de óleo em 36 amostras de arábica e 7 de robusta, todas de grãos crus. Os resultados obtidos dessas análises apresentaram uma média de $15,5 \pm 1,3$ % em base seca de óleo em café arábica processado a úmido e a seco. Cafés robusta apresentaram $9,1 \pm 1,9$ % de óleo.

Para grãos torrados, a quantidade de óleo extraída foi maior, em base seca, já que o grão perde matéria (mas não lipídios) durante a torração. Para cafés brasileiros, diferentes métodos de extração para determinação do teor de óleos foram comparados (STREULI et al., 1966). Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Teor de óleo em café brasileiro obtido por três métodos distintos.

Grão	Método Oficial Suíço núm. 35 ^a /08 (1973)	Método AOAC núm. 14029 (1965)	Método DGF núm. B-lb (1952)
Cru	15,9	13,6	14,1
Torrado	16,3	15,1	16,4

Fonte: STREULI *et al.* (1966)

Extração por Prensagem

Como método de extração a frio do óleo de café, TURATTI (2001) utilizou prensas contínuas de fabricação nacional de 40 kg/h e 100 kg/h para grãos crus e de 100 kg/h para grãos torrados (nesse caso, os grãos foram pré-aquecidos à temperatura de 40°C) de café arábica. Os rendimentos de cada extração, assim como a massa de café utilizada e a massa de óleo obtida, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Massa de café, óleo e rendimento de extração de óleo de café a frio por prensagem.

Grãos (Prensas)	Massa de café (kg)	Massa de Óleo (kg)	Rendimento
Cru (100kg/h)	1491	50,0	3,35 %
Cru (40 kg/h)	480	14,0	4 %
Torrados (100 kg/h)	485	50,9	10,5 %

Fonte: TURATTI (2001)

Pode-se perceber, pela Tabela 2, que a eficiência de extração do óleo de grãos torrados é quase três vezes superior à eficiência de extração para grãos crus dependendo da prensa utilizada. Isso provavelmente ocorre devido à perda de massa do grão durante a torração, que não altera a quantidade de óleo presente no mesmo, e à quebra da estrutura celular pelo calor da torra, que facilita a liberação do óleo durante a prensagem (TURATTI, 2001; SPEER e KÖLLING-SPEER, 2001).

Extração Industrial

A extração em larga escala do óleo vegetal apresenta diversas etapas. A primeira consiste em preparar o grão que estava armazenado em ambiente seco e a baixas temperaturas. O grão é então quebrado e condicionado com vapor para facilitar a extração. Logo em seguida, é prensado na forma de flocos que são então alimentados em extratores por solvente ou prensagem. Enquanto a prensa permite a obtenção de óleos de várias fontes, o extrator com solvente produz uma quantidade maior de óleo. Na extração com solvente, os

flocos são alimentados em conjunto com hexano, que é repetidamente evaporado e condensado. Após o término da extração, o solvente é removido da torta com o uso de vapor e o óleo é encaminhado a uma unidade de refino (ZAPPI et al., 2003).

No refino, o óleo passa por um processo de degomagem com ácido fosfórico para remover fosfolipídios, que, quando não removidos precipitam e formam uma mistura viscosa de difícil manipulação. As gomas são então removidas com adição de água e centrifugação. Os ácidos graxos livres do óleo são removidos por lavagem com solução diluída de hidróxido de sódio ou potássio e posterior centrifugação. Os ácidos graxos livres podem ser usados na fabricação de sabão ou adicionados novamente na torta. Pigmentos e traços de ácidos graxos livres, gomas e minerais são removidos durante o branqueamento com terras especiais. Essas terras adsorvem os materiais indesejados e são removidas por filtração. O último passo consiste na remoção de ceras que cristalizam com o resfriamento do óleo (ZAPPI et al., 2003).

2.2.2 Composição e Análise

A fração total de lipídios em grãos de café crus é função não só da natureza do grão, mas também das condições de extração, tamanho das partículas do grão, sua área superficial, solvente utilizado e duração da extração. Como mencionado anteriormente, o teor de lipídios é de 15 % em base seca para café arábica e 10 % em base seca para café robusta (SPEER e KÖLLING-SPEER, 2001). Diversas classes de lipídios são encontradas no café. Na Tabela 3, os principais tipos podem ser observados.

Tabela 3: Principais classes de lipídios no café .

Classe de Lipídio	NIKOLOVA-DAMYANOVA <i>et al.</i> , 1998 (% p/p)	FOLSTAR, 1985 (% p/p)	JHAM <i>et al.</i> , 2000 (% p/p)
Ésteres Esteróis	1,2 ± 0,1	3,2 ^a	2,0 – 2,7
Triglicerídeos	75,5 ± 1,7	75,2	72,1 – 75,2
Ésteres Terpenos	15,1 ± 1,2	18,5 ^a	13,1 – 14,8
Esteróis Livres	1,5 ± 0,2	2,2	-
Ácidos Graxos Livres	1,2 ± 0,2	-	1,8 – 2,3
Acilgliceróis parciais	5,5 ± 0,3	-	2,7 – 5,4
Lipídios polares	0,6 ± 0,2	-	-
Não-identificados	1,0 ± 0,1	-	-

^a ésteres de ácidos graxos também incluídos.

Observa-se, da Tabela 3, que os diversos estudos apresentaram resultados similares. A fração dominante, com 75 % da constituição do óleo, é formada por triglicerídeos. Os ésteres terpenos aparecem como o segundo maior constituinte do óleo (15 %), seguido dos acilgliceróis parciais. Ácidos graxos e esteróis livres estão presentes em quantidades pequenas, mas similares. FOLSTAR (1985) apresenta os maiores valores para ésteres de esteróis e ésteres terpenos, 3,2 e 18,5 %, respectivamente. Essa diferença é decorrente do fato de o método analítico utilizado para detecção de ésteres terpenos incluir a fração de ésteres de ácidos graxos.

Em relação aos ácidos graxos, TURATTI (2001), NIKOLOVA-DAMYANOVA *et al.* (1998), FOLSTAR (1985) e SPEER e KÖLLING-SPEER (2001) apresentaram a composição dos mesmos em óleo de cafés crus e torrados da variedade arábica (Tabela 4).

Tabela 4: Composição em ácido graxo de óleos de cafés crus e torrados.

Ácido graxo	TURATTI (2001)		FOLSTAR (1985)	NIKOLOVA- DAMYANOVA et al. (1998)	SPEER e KÖLLING- SPEER (2001)
	Torrado (% p/p)	Cru (% p/p)	Cru (% p/p)	Cru (% p/p)	Cru (% p/p)
Palmítico (16:0)	34,5	33,7	31,1	34,4 ± 0,2	26,6 - 27,8
Esteárico (18:0)	8,9	9,1	9,6	7,9 ± 0,1	5,6 - 6,3
Oléico (18:1)	10,2	10,4	9,6	8,5 ± 0,1	6,7 - 8,2
Linoléico (18:2)	40,3	41,0	43,1	43,6 ± 1,3	52,2 - 54,3
Araquídico (20:0)	4,0	3,9	4,1	3,0 ± 0,1	2,6 - 2,8
Linolênico (18:3)	1,1	1,0	1,8	1,7 ± 0,2	2,2 - 2,6
Mirístico (14:0)	-	-	-	0,1 ± 0,06	-
Palmitoléico (16:1)	-	-	-	0,1 ± 0,05	-
Behênico (22:0)	0,7	0,6	0,9	0,8 ± 0,1	0,5 - 0,6

Nota: Os valores entre parêntesis representam o número de carbonos de cada ácido graxo, seguido do número de ligações duplas (ou insaturações) da molécula.

Observou-se que não há variação no teor de ácidos graxos do óleo de café com a torração. Os valores obtidos das diversas fontes são similares. Pode-se atribuir eventuais diferenças aos métodos analíticos utilizados. Os ácidos palmítico e linoléico foram os ácidos graxos predominantes. O óleo continha quantidade moderada e quase igual de ácidos esteárico e oléico. NIKOLOVA-DAMYANOVA et al. (1998) também detectaram a presença de ácidos mirístico, palmitoléico e behênico, que representavam menos que 1 %. O ácido araquídico representava cerca de 3 a 4 % do total. Também foi encontrado cerca de 1 a 2 % de ácido linolênico (18:3).

2.2.3 Comparação entre Óleos Vegetais

Os teores de óleos vegetais de diversas fontes podem ser vistos na Tabela 5. Observa-se que o café arábica apresenta teor de óleo inferior às sementes oleaginosas. No entanto, o teor está próximo ao da soja, que é considerada uma das principais oleaginosas

no mercado de óleo vegetal. Observa-se ainda que o café possui um teor de óleo em torno de 15 % para arábica e 10 % para robusta. Essa diferença se deve a características fisiológicas de cada espécie da planta do café.

Tabela 5: Principais fontes vegetais oleaginosas e seus conteúdos de óleo.

Fonte de óleo	Conteúdo de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20
Café cru arábica	15
Café cru robusta	10

Adaptado de MORETTO e FETT (1998)

A composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais, assim como do óleo de cafés crus e torrados, é apresentada na Tabela 6. Pode-se observar que há grande variação nas composições dos ácidos graxos dos diversos óleos vegetais. Uma comparação entre os óleos de soja, canola, girassol e café permite perceber que há certa semelhança entre soja e girassol. No caso desses dois óleos, os ácidos graxos estão presentes em quantidades relativas semelhantes, com o ácido linoléico presente em maior quantidade seguido dos ácidos oléico, esteárico, palmítico e linolênico. O óleo de canola se diferencia dos outros três pelo fato de apresentar o ácido oléico como seu maior constituinte. Na produção de biodiesel, a densidade média dos ésteres de ácidos graxos, característica relevante em um combustível, depende da composição em ácidos graxos de cada óleo.

Tabela 6: Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais.

Ácidos Graxos	Saturados		Insaturados		
	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Canola ¹	4%	2%	61%	20%	9%
Amendoim ¹	10%	2%	49%	31%	-
Palma ¹	45%	4%	40%	10%	-
Milho ¹	11%	2%	25%	60%	1%
Oliva ¹	11%	2%	73%	8%	1%
Soja ¹	10%	10%	23%	54%	7%
Girassol ¹	6%	5%	18%	65%	< 1%
Café cru ²	34%	9%	10%	41%	1%
Café torrado ²	35%	9%	10%	40%	1%

Fonte: ¹ACH Food Companies, Inc. (2004); ²TURATTI (2001).

Pode-se observar que não há semelhança na composição em ácidos graxos, em termos quantitativos, do óleo de café com de outros vegetais. O óleo de café possui ainda ácido araquídico em maior quantidade (2,7 %) que qualquer um dos outros óleos vegetais apresentados.

OLIVEIRA et al. (2005) efetuaram um estudo comparativo da composição do óleo obtido de grãos sadios e defeituosos de café. Os grãos sadios apresentaram o maior conteúdo de óleo, seguido dos verdes e dos pretos-ardidos. O teor de matéria não saponificável encontrado no óleo de café é bem mais elevado quando comparado a outros óleos vegetais. O teor de matéria não saponificável em óleos vegetais está ao redor de 1 % (LAGO, 2001). No entanto, o óleo de café apresenta um valor bem mais alto. RAVINDRANATH et al. (1972) citam valores ente 9,0 e 13,0 % e TURATTI (2001) encontrou o valor de 13 % de matéria não saponificável em grãos de café crus. Os principais componentes da fração não saponificável são os álcoois diterpênicos cafestol e caveol (FOLSTAR, 1985). O teor de matéria não saponificável encontrado por OLIVEIRA et al. (2005) no óleo extraído de grãos PVA por prensagem mecânica foi de 12,8 %. Este valor está de acordo com a literatura citada (TURATTI, 2001; RAVINDRANATH et al., 1972).

OLIVEIRA et al. (2005) também observaram que o óleo proveniente da mistura de grãos (PVA), extraído por prensagem mecânica, apresentava um conteúdo de matéria não

saponificável cerca de 1% superior ao que óleos vegetais geralmente apresentam. Isto indica que na extração por prensagem mecânica, outros componentes são retirados junto com a fração lipídica, o que pode tornar necessária uma etapa de limpeza antes da transesterificação do óleo. O óleo proveniente de grãos PVA extraído por prensagem mecânica tem um perfil de ácidos graxos semelhante aos óleos de grãos sadios crus/torrados e verdes crus/torrados, não ocorrendo diferenças significativas entre estes (OLIVEIRA et al., 2005). O perfil de ácidos graxos foi semelhante em todas as amostras, isto é, os ácidos graxos predominantes são o linoléico e o palmítico, seguidos de oléico, esteárico, araquídico, linolênico e behênico, nesta ordem (Tabela 7).

Tabela 7: Composição de ácido graxo (% em massa) das amostras de óleo de café.

Ácido graxo	PVA ^{1,2}	Sadio ¹		Verde ¹		Preto-Ardido ¹	
		Cru	torrado	cru	torrado	cru	torrado
Mirístico	Traços	traços	traços	traços	traços	traços	traços
Palmítico	34,0	34,1	33,0	33,6	33,6	34,4	34,0
Palmitoléico	Traços	traços	traços	traços	traços	traços	traços
Esteárico	7,3	7,4	7,4	7,1	7,0	6,8	6,6
Oléico	9,3	9,1	9,4	8,5	8,4	7,7	8,1
Linoléico	44,0	44,1	45,2	45,2	45,6	45,7	46,0
Linolênico	1,6	1,5	1,4	1,6	1,5	1,5	1,5
Araquídico	3,1	2,7	2,6	2,8	2,7	2,9	2,6
Eicosenóico	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3
Behênico	0,9	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6

BARROS JÚNIOR (2004)

² Óleo proveniente de grãos PVA extraído por prensagem mecânica

2.3 Biodiesel

O uso de fontes renováveis de energia tem sido constantemente promovido. A união europeia estipulou metas que prevêm que 12 % das fontes de energia primária devem ser renováveis até 2010. O uso do etanol como substituinte para a gasolina em motores de ignição interna foi e ainda é estimulado (SCHARMER, 1999). Em 1998, os Estados Unidos adotaram incentivo para produção e utilização de 10 % de etanol proveniente de milho misturado à gasolina, programa esse conhecido como Gasohol. No Brasil, o Proálcool, iniciado no início dos anos 1970, e antes da primeira crise dos combustíveis, possibilitava o uso de 100 % de etanol em motores de combustão interna. Houve grande esforço das montadoras para adaptar seus veículos. Hoje a gasolina vendida em postos de abastecimento é misturada com 25 % de etanol. As fontes renováveis respondem por 43,8 % da matriz energética brasileira, enquanto a média mundial é de 13,6 % e nos países desenvolvidos, de apenas 6 %. Entretanto, combustíveis de fontes renováveis para motores a diesel nunca estiveram disponíveis até o advento do biodiesel (VAN DYNE et al., 1996; SCHARMER, 1999; DA SILVA et al., 2003; VICENTE et al., 2004; MME, 2004).

O óleo vegetal (triglicerídeos) sempre foi considerado como uma opção para a substituição do diesel combustível, já que seu poder calorífico é similar. Entretanto, óleos vegetais não modificados utilizados em motores de compressão interna causam problemas sérios. A alta viscosidade, composição ácida e os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais, assim como a formação de goma devido à oxidação e polimerização durante armazenamento e combustão, depósitos de carbono no motor e nos injetores e problemas com lubrificante são algumas das dificuldades mais comuns. Os altos pesos moleculares e viscosidade (10 vezes superior à viscosidade do diesel) causam uma pobre atomização do combustível (que leva à combustão incompleta), baixa volatilidade e aumento da penetração do spray de combustível. Esse aumento da penetração do spray é considerado parcialmente responsável pelas dificuldades encontradas com os depósitos de carbono e o espessamento do óleo lubrificante. O uso prolongado resulta em eventual falha no motor. Em função destes problemas, surgiu então a necessidade de se modificar os óleos vegetais com o objetivo de reduzir sua viscosidade e sua tendência à polimerização. Diversos processos foram sugeridos e o biodiesel foi então produzido a partir de diferentes óleos vegetais e animais

(KARAOSMANOGLU et al., 1996; MUNIYAPPA et al., 1996; ENCINAR et al., 1999; MA e HANNA, 1999; RANESES, et al., 1999; ALCANTARA et al., 2000; FUKUDA et al., 2001; MONYEM & VAN GERPEN, 2001; ENCINAR et al., 2002; ZHANG et al., 2003; DORADO, et al., 2004; KNOTHE, 2005).

O biodiesel, desde então, vem apresentando crescente importância, devido principalmente às suas características. Ele oferece diversas vantagens ambientais e de segurança quando comparado com o diesel. A densidade é similar, logo, mistura-se de modo excelente com o diesel e não requer novos postos de abastecimento. Ele também apresenta um ponto de fulgor muito mais alto, o que diminui a possibilidade de produzir vapores de ar/combustível. Seu armazenamento e manipulação são, portanto, mais seguros que o do diesel. O biodiesel também é superior ao diesel no que diz respeito à sua natureza não tóxica e ao fato de ser biodegradável. O biodiesel é degradado aproximadamente em 95 % num período de 30 dias, causando poucos problemas em caso de derramamento acidental e para a saúde do trabalhador. Por produzir menor quantidade de gases do efeito estufa por unidade de energia utilizável e pela emissão de CO₂ ser inferior ao limite fixado pelas plantas que originaram o combustível, pode contribuir significativamente para a redução do efeito estufa. O biodiesel apresenta também conteúdo praticamente nulo de enxofre. Entretanto, problemas de compatibilidade entre o biodiesel e alguns materiais foram observados. Tintas, plásticos de baixa qualidade, borrachas e adesivos apresentaram endurecimento ou deterioração (CHOO & MA, 2000). Alguns componentes plásticos dos motores e das linhas de combustível talvez tenham que ser adaptados para a utilização de biodiesel. O biodiesel tende a limpar sujeira e depósitos de carbono no sistema de combustível, o que pode causar entupimento dos filtros (MARTIN et al., 1995; ENCINAR et al., 1999; CHOO & MA, 2000; FUKUDA et al., 2001; LEUNG 2001; BOCKEY, 2002; CARDONE et al., 2003; ZAPPI et al., 2003; BONDIOLI, 2004; VICENTE et al., 2004).

Além das vantagens ambientais, a introdução de um novo mercado de biodiesel no mundo terá grande impacto econômico. Os países produtores serão beneficiados com a redução da dependência de importações de combustíveis fósseis, especialmente para o setor de transportes. Incentivos em impostos são compensados por um retorno de 60 a 70 % através de redução na importação e do surgimento de novos impostos devido a novas atividades industriais. Atividades industriais essas, que também serão responsáveis pela oferta de novas vagas de emprego. Esses são os principais motivos econômicos que levam governos a encorajar a produção de biodiesel (MARTIN et al.,

1995; VAN DYNE et al., 1996; ENCINAR et al., 1999; SCHARMER, 1999; LEUNG, 2001; ANTOLIN et al., 2002; VICENTE et al., 2004; NBB, 2005;).

A produção comercial de biodiesel na Europa se iniciou em 1992. Até 1998 a estrutura da produção de biodiesel avançou vagarosamente, devido principalmente à incertezas no mercado e ao cálculo dos riscos envolvidos. Os altos preços dos combustíveis fósseis em 1999/2000 melhoraram a economia da produção de biodiesel e, em 2003, a produção de biodiesel já era 10 vezes maior do que o patamar de 1997 (BOCKEY, 2002). Atualmente, a União Européia é o maior produtor mundial de biodiesel, com capacidade de produção de 2.246.000 toneladas. O país com maior produção mundial é a Alemanha, com capacidade produtiva em torno de 1,1 milhões de toneladas por ano. A França também apresenta uma grande capacidade produtiva, com 502.000 toneladas (EBB, 2005). Os Estados Unidos possuem veículos movidos a biodiesel, sendo o óleo de soja o mais utilizado como fonte de triglicerídeos (DIESEL FUEL NEWS, 2002). Previsões para a produção de biodiesel indicam que de uma produção de 750.000 toneladas no ano 2000, a produção mundial vai aumentar para quantidade superior a 2.000.000 de toneladas em 2006 (BONDIOLI, 2004; UFOP 2005).

A União Européia definiu que 7 % do total de combustíveis utilizados pelo setor de transporte na Europa seja substituído por biocombustíveis (DA SILVA et al., 2003). Dois fatores contribuíram para isso principalmente: a dependência em um único tipo de combustível e a parcela no consumo final de energia. França é o país da União Européia que está mais avançado na incorporação de biodiesel de colza para área de transportes. Por iniciativa do Ministério da Indústria Francês, o Institut Français du Pétrole desenvolveu e coordenou um programa de teste com o objetivo de comercializar uma mistura de 95 % diesel/5 % Éster metílico de colza nas bombas sem menção de sua composição. Como conseqüência, o biodiesel de colza agora é vendido para o público em geral com teor de até 5 % misturado ao diesel comum (DA SILVA et al., 2003).

Em todo o planeta, vegetais como girassol, canola, soja, colza, mostarda, tabaco, amendoim, algas e algodão estão sendo analisados como opções para produção de biodiesel. Não só o óleo extraído diretamente é utilizado como fonte de triglicerídeos. A utilização de óleos usados em fritura de alimentos e de gordura animal é também bem difundida e apresenta algumas vantagens com relação ao óleo vegetal refinado não utilizado. A quantidade de óleo vegetal usado, e conseqüentemente descartado, é grande e comum em quase todas as regiões do mundo. Na maioria dos países em

desenvolvimento, uma grande fração desse óleo é utilizada e descartada de modo inapropriado. Apenas uma pequena porcentagem é utilizada na produção de sabão. Um dos grandes potenciais para sua utilização é a redução de efluentes líquidos. A reciclagem desses resíduos implica em menores custos para o tratamento de efluentes e manutenção das redes de esgoto das grandes cidades além de ser utilizado na produção de um combustível não fóssil proveniente de fontes renováveis. Outra vantagem de se utilizar óleos vegetais usados é o custo inferior ao de óleos vegetais refinados, que correspondem de 60 % a 75 % do custo do biodiesel (ALCANTARA et al., 2000; ALWIDYAN et al., 2001; FUKUDA et al., 2001; LEUNG, 2001; TOMASEVIC e SILER-MARINKAVIC, 2003; ÇENTIKAYA & KARAOSMANOGLU, 2004).

Apesar de apresentar vantagens técnicas e de desempenho em relação ao diesel de petróleo, o biodiesel tem um custo de produção mais elevado. Sua comercialização só é possível graças a subsídios governamentais que são justificados pela redução das emissões de poluentes em veículos operando com biodiesel. Entretanto, quando todos os custos necessários para se alcançar normas mais exigentes de emissões atmosféricas são consideradas, biodiesel pode ser a opção mais barata. Na França, um programa do governo subsidia até 5 % de biodiesel em diesel comercial. Isenções de impostos existentes na Áustria e Alemanha permitem 100 % de biodiesel em áreas ecologicamente sensíveis. Já na Itália, a comercialização de biodiesel é restrita a 300.000 toneladas por ano. A União Européia tem planos para substituir 5 % de todo o diesel utilizado por biodiesel até 2005 e 20 % até 2020. Analogamente, nos Estados Unidos, o Departamento de Energia estima que 50 % do diesel possa ser eventualmente substituído por biodiesel (AHOUISSOUSI e WETZSTEIN, 1997; ALCANTARA et al., 2000; LEUNG, 2001; CARDONE et al., 2003; ROMANOW, 2003).

Atenção especial deve ser dada aos parâmetros, estipulados por normas técnicas, que permitem a utilização segura de ésteres de ácidos graxos como combustíveis. A pureza do biodiesel influencia fortemente em suas características. A presença de glicerídeos e triglicerídeos, devido à transesterificação incompleta do óleo e purificação insuficiente, pode causar sérios problemas em motores. De acordo com normas européias, o biodiesel deve estar com pelo menos 96,5% de pureza com relação à presença de glicerol, metanol, água e ácidos graxos livres. A presença desses compostos pode levar a problemas nos motores e nas emissões. Entretanto, é importante ressaltar que mesmo em pequenos sistemas de produção, as características necessárias para a

aceitação do biodiesel no mercado podem ser alcançadas (PLANK & LORBEER, 1995; KARAOSMANAGLU et al., 1996; BOCKEY, 2002).

2.3.1 O Biodiesel no Brasil

O Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível a partir de 1980. No ano de 2004, o Governo Federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), definiu todos os parâmetros necessários à produção e utilização do biodiesel no país. Os aspectos relativos à cadeia produtiva, às linhas de financiamento e à estrutura da base tecnológica foram estabelecidos. O marco regulatório que autoriza o uso comercial do biodiesel no Brasil considera principalmente a competitividade frente aos demais combustíveis e uma política de inclusão social. A produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas são permitidas, o que possibilita a participação do agronegócio e da agricultura familiar (MME, 2004).

A adição inicial de biodiesel será de 2 % (B2) e os motores que passarem a utilizar o combustível misturado ao diesel nesta proporção terão a garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). A mistura ao diesel de petróleo e a distribuição do biodiesel será feita de forma centralizada pelas distribuidoras de combustíveis e pelas refinarias, que posteriormente, entregarão o B2 às distribuidoras. A regulamentação permite usos específicos do biodiesel, com misturas superiores à estabelecida, desde que autorizadas e acompanhadas pela ANP, com o intuito de coletar dados para o aumento do percentual de biodiesel no diesel de petróleo. O novo combustível também poderá ser utilizado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas, principalmente na região Norte, substituindo o óleo diesel em usinas termelétricas (MME, 2004).

As pesquisas com biodiesel no Brasil estão concentradas principalmente nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. Na Universidade Estadual de São Paulo (USP) de Ribeirão Preto, o Ladetel (Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas) promove pesquisas na produção de biodiesel, envolvendo diversas oleaginosas, matérias-primas e qualidade dos produtos (biodiesel e glicerol). Na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o Laboratório de Tecnologias Verdes

realiza pesquisas em processos de produção de biodiesel e, recentemente, patenteou processo, aplicado na produção de biodiesel de palma no Estado do Pará. No Estado de Minas Gerais, as pesquisas em biodiesel estão centradas na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) e na Universidade Federal de Minas Gerais. No CETEC, que desenvolveu pesquisas em biodiesel ainda na década de 1980, o foco é desenvolver um processo de produção contínua de biodiesel, utilizando óleos vegetais não comestíveis.

Os trabalhos de pesquisa da UFMG são vinculados à Comissão Permanente para Assuntos de Biocombustíveis da Escola de Engenharia da UFMG. As atividades de pesquisa em biodiesel deste grupo se iniciaram em 2001, fundamentadas em trabalhos de Iniciação Científica, nos quais se estudava a viabilidade de produção de biodiesel utilizando o óleo de café como matéria prima (OLIVEIRA et al., 2003). Na seqüência, iniciou-se o presente trabalho, referente ao estudo de viabilidade de produzir biodiesel a partir de óleos de grãos defeituosos de café, como alternativa de utilização para os mesmos de forma a favorecer a retirada destes do mercado de torrefação de café, e melhorando, portanto, a qualidade do café consumido no mercado interno brasileiro. Iniciou-se em 2005 um estudo referente a produção de biodiesel a partir de óleos residuais de frituras.

2.3.2 Aspectos Econômicos da Produção de Biodiesel

A viabilidade econômica da indústria do biodiesel atualmente é extremamente sensível ao preço dos subprodutos. Os dois principais subprodutos da produção de biodiesel são a torta remanescente da extração do óleo e o glicerol. No caso de algumas oleaginosas, como a soja, o mercado para essas tortas está em crescimento já que a demanda por novas fontes de proteínas para consumo animal e humano também aumentou. Com a produção de torta, a produção de óleo de soja superou a demanda, criando uma situação favorável à produção de biodiesel (queda do preço do óleo) (ZAPPI, et al., 2003).

O glicerol é extremamente versátil e possui uma grande variedade de usos que estão sempre em modificação devido à evolução tecnológica. Os usos mais comuns no ramo alimentício incluem: bebidas, balas, doces, bolos e comida desidratada para animais. Como intermediário, também é utilizado na produção de margarinas,

sobremesas congeladas e revestimento para alimentos. No ramo farmacêutico, é amplamente utilizado em cápsulas, supositórios, medicamentos para infecção de ouvido, anestésicos, medicamentos para tosse, emoliente para pele e como veículo para antibióticos e anti-sépticos. A indústria de cosméticos aproveita a não toxicidade, a capacidade de não provocar irritações e o fato de não possuir odor, e utiliza o glicerol como agente umedecedor e emoliente em pasta de dente, cremes e loções para a pele, creme de barbear, desodorante e maquiagem. É utilizado também para manter o tabaco úmido e macio durante o processamento para impedir a quebra de suas folhas, assim como para adicionar sabor em tabaco de cachimbo e na produção dos filtros de cigarros. Na indústria de papéis, ele é utilizado para reduzir o encolhimento durante a produção do mesmo, além de ser aplicado na produção de papéis à prova de graxa, embalagem para alimentos e na fabricação de tintas para impressoras. A produção de dinamite, componentes de rádios e néon e lubrificantes para máquinas de processamento de alimentos também fazem uso do glicerol. Espera-se com a produção de biodiesel que a oferta de glicerol aumente. Dependendo da pureza, o preço do glicerol varia de US\$1,58 a US\$2,24 o quilo (NBB, 1996; RANESES et al., 1999; ZAPPI et al., 2003; BONDIOLI, 2004; BUNGAY, 2004).

Uma alternativa para agregar valor ao biodiesel é a síntese de outros produtos. Além do uso como combustível, a produção de biodiesel pode atender a diversos mercados. Os ésteres metílicos são usados diretamente no enrolamento de alumínio e como flavorizantes em alimentos além de compostos intermediários na produção de álcoois graxos, que, por sua vez, são aplicados na manufatura de plastificantes, lubrificantes, produtos químicos para agricultura, detergentes, emulsificantes, antioxidantes, cosméticos e produtos farmacêuticos. Outros intermediários produzidos a partir dos ésteres são utilizados na produção de sabões de todos os tipos, xampus, germicidas, emolientes, agentes para reduzir colesterol no plasma e gorduras dietéticas não calóricas (NBB, 1996; ZAPPI et al., 2003).

Nos Estados Unidos, nos últimos anos, o preço do diesel de petróleo oscilou entre US\$0,50 e US\$ 1,40 o galão. O preço final para o consumidor do biodiesel geralmente se encontra entre US\$1,50 e US\$3,00. Cerca de 80 % desse valor é atribuído ao custo do óleo vegetal. O biodiesel começará a ser competitivo com o diesel de petróleo quando o custo do quilo de óleo chegar a US\$0,20 e a produção atingir um patamar de 10 milhões de galões anuais (ZAPPI et al., 2003). No momento, o óleo de soja, oleaginosa mais barata do mercado, custa cerca de US\$0,40. A única matéria-

prima que atende a esse pré-requisito é a gordura animal. Outra maneira de se reduzir o custo de produção do biodiesel em até 30 % é investir em economia de escala. Para se construir uma planta com capacidade para 3 milhões de galões anuais, espera-se um investimento em torno de 2 a 3 dólares por galão. Já uma planta com capacidade para 30 milhões de galões anuais, esse valor cairia para US\$0,50 o galão. O resultado no preço final do biodiesel nesse caso, seria uma redução de US\$0,40 por galão (ZAPPI et al., 2003).

Avanços tecnológicos na agricultura (maior produção por acre plantado e menor custo da lavoura), eficiência na extração do óleo, custos de processamento reduzidos e novas matérias primas (gordura animal) melhoraram o cenário para a produção de biodiesel. Entretanto, a preocupação dos consumidores com o desempenho dos motores, o alto custo e baixa oferta das matérias primas e um mercado lucrativo para o glicerol produzido tem impedido uma evolução mais rápida do mercado de biodiesel nos Estados Unidos. De qualquer forma, com o aumento do preço do petróleo e com incentivo governamental o crescimento da indústria de biodiesel deve continuar pelo menos na mesma velocidade (ZAPPI, 2003).

É interessante notar que o preconceito que usuários, tanto empresas quanto pessoas, têm em relação ao uso do biodiesel está mudando. Pesquisa de opinião realizada pela ASG Renaissance a pedido da National Biodiesel Board (NBB) dos Estados Unidos, concluiu que:

- a grande maioria (91 %) das frotas pesquisadas mostrou uma atitude positiva com relação ao biodiesel;
- metade está utilizando biodiesel como mistura B20;
- mais da metade (51 %) disse que o apoio para o uso do biodiesel proveniente de fabricantes de equipamentos e motores influenciariam nas decisões de compras no futuro;
- 96 % recomendariam o uso do biodiesel em outras frotas; e
- 71 % não precisaram fazer modificações nos procedimentos de armazenamento ou manutenção.

A pesquisa atuou em empresas que operam 50.821 veículos com frota média de 550 veículos. Esse resultado confirma a aceitação do biodiesel no meio de transporte de cargas além de encorajar a produção do mesmo e o maior apoio dos fabricantes de peças e motores. Grandes corporações estão sempre procurando métodos para mostrarem sua

preocupação com o ambiente, e nesse aspecto, o biodiesel possui uma boa relação custo benefício (ASG RENAISSANCE, 2004).

2.3.3 A Influência dos Ácidos Graxos no Biodiesel

Muitas das propriedades do biodiesel têm origem nas estruturas dos ácidos graxos originais e do álcool utilizado. As características do biodiesel que são determinadas pela composição dos ésteres de ácidos graxos incluem qualidade da ignição, calor de combustão, escoamento a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubrificidade. O número de cetano, que representa a qualidade da ignição, é um dos indicadores mais importantes da qualidade do combustível para motores de compressão interna. Seu valor representa relativamente o intervalo de tempo entre a injeção do combustível e sua ignição. Quanto menor esse intervalo, maior o número de cetano. O número de cetano decresce com a diminuição da cadeia (CH_2 interruptos) dos ácidos graxos, com a diminuição das insaturações e com o aumento da ramificação. Entretanto, cadeias longas são suficientes para ocasionar um grande número de cetano mesmo que o álcool utilizado na esterificação seja ramificado. Essa característica é interessante, já que ésteres produzidos com álcoois ramificados apresentam melhores propriedades de escoamento a baixas temperaturas. O número de cetano, entretanto, não pode ser muito elevado nem muito baixo. Biodiesel muito rico em ácidos graxos saturados pode apresentar problema na queima do combustível (KNOTHE, 2005; ZAPPI et al., 2003).

As emissões de NO_x , que nos motores a diesel estão relacionadas com baixos números de cetano, são mais elevadas quando biodiesel é utilizado, apesar de ésteres de ácidos graxos apresentarem valores relativamente altos de número de cetano. As emissões de NO_x crescem com o aumento da insaturação dos ésteres e com a diminuição das cadeias, o que as relaciona com o número de cetano. Não há dados que mostram a influência dos ácidos graxos nas emissões de material particulado. O calor de combustão também aumenta com o comprimento da cadeia (KNOTHE, 2005).

Um dos maiores problemas com a utilização do biodiesel são suas propriedades de escoamento a baixas temperaturas, indicadas pelos pontos de fluidez (PP) e ponto de nuvem (CP). O ponto de nuvem é a temperatura na qual o material graxo se torna nebuloso devido à formação de cristais e a solidificação de saturados. Sólidos e cristais crescem rapidamente e se aglomeram, entupindo filtros e linhas de combustíveis e

causando problemas de operações nos motores. Com a diminuição da temperatura, mais sólidos são formados e o líquido se aproxima do seu ponto de fluidez, temperatura mais baixa na qual ele ainda escoar. Compostos graxos saturados têm pontos de fusão mais alto que os insaturados e na mistura eles cristalizam a temperaturas mais elevadas. Biodiesel com quantidades significativas de ésteres de ácidos graxos saturados apresentarão PP e CP mais altos e serão menos indicados para climas frios. Ésteres de álcoois ramificados apresentam menores CP e PP, mas seu uso é limitado pelo custo envolvido na utilização dos mesmos (KNOTHE, 2005).

A estabilidade oxidativa está relacionada principalmente com a fase de armazenamento do biodiesel. Apesar de diversos fatores influenciarem na oxidação do biodiesel, entre eles, presença de ar, calor, luz, traços de metais, antioxidantes, peróxidos e a natureza do tanque de armazenamento, o principal é sem dúvida o número de duplas ligações. Os grupos metílicos adjacentes às duplas ligações são susceptíveis a ataques de radicais livres. Ligações duplas múltiplas em uma mesma cadeia de ácido graxo são atacadas mais facilmente que o número de duplas ligações por si só indica. As espécies formadas durante o processo de oxidação levam, eventualmente, à deterioração do combustível (MONYEM e VAN GERPEN, 2001; DORADO et al., 2004; KNOTHE, 2005).

A viscosidade é um dos fatores mais importantes no que diz respeito ao funcionamento correto de motores à diesel. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia (número de átomos de carbono) e com a saturação. Essa característica também é válida para os álcoois, ou seja, quanto maior a cadeia do álcool utilizado na esterificação, maior a viscosidade do produto. Logo, ésteres etílicos são mais viscosos que ésteres metílicos. Ramificações não influenciam na viscosidade. A configuração das duplas ligações (*cis* ou *trans*) tem uma certa influência, sendo a *trans* mais viscosa. O número de duplas ligações não interfere na viscosidade (KNOTHE, 2005).

A lubrificidade tem um efeito positivo na durabilidade do motor, mas passou a ser um problema com os níveis cada vez mais reduzidos de enxofre. Compostos polares (fenóis e poliaromáticos) responsáveis pela lubrificidade do diesel são removidos juntamente com os compostos de enxofre no processo de remoção do mesmo do óleo diesel. A adição de 1 a 2 % de biodiesel restaura a lubrificidade original do diesel sem enxofre. O biodiesel é superior aos aditivos utilizados já que possui propriedades similares às do diesel de petróleo. Os ácidos graxos não interferem na lubrificidade do

biodiesel, mas sabe-se que ésteres etílicos possuem maior lubrificidade que ésteres metílicos (ZAPPI et al., 2003; KNOTHE, 2005; BOEHMAN, 2004).

Apresenta-se na Tabela 8 uma comparação de propriedades entre biodiesel de diversas fontes e o diesel convencional. Como dito anteriormente, a viscosidade cinemática é importante pois é seu valor que determina com que facilidade o combustível será bombeado até a câmara de combustão, assim como a uniformidade da queima do mesmo. Ou seja, a densidade também influi no bombeamento do combustível. O número de cetano representa a eficiência térmica do combustível, quanto maior seu valor mais eficiente é o mesmo.

Tabela 8: Propriedades de biodiesel de diversas fontes.

Éster Metílico de Óleo Vegetal	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Número de Cetano	Densidade (g/L)
Amendoim	4,9 (37,8°C)	54	0,883
Soja	4,5 (37,8°C)	45	0,885
Babassu	3,6 (37,8°C)	63	0,879
Girassol	4,6 (37,8°C)	64,3-70	0,860
Canola	4,2 (40°C)	51-59,7	0,882
Diesel Combustível	1,2-3,5 (40°C)	51	0,830-0,840 (15°C)

FUKUDA et al. 2001

2.3.4 Emissões e Desempenho do Motor

No geral, a maioria dos resultados obtidos com biodiesel mostra redução substancial nas emissões de particulados, poluidores gasosos, hidrocarbonetos aromáticos, e SO₂. Entretanto, emissões de NO_x aumentaram ou diminuíram, dependendo do ciclo de serviço ou dos métodos utilizados no teste com motores. É consenso que a opacidade das emissões sofre redução quando biodiesel é utilizado tanto puro quanto misturado ao diesel. Há também resultados em que pouca diferença é percebida entre as emissões de monóxido de carbono, dióxido de carbono e NO_x para o diesel comum e biodiesel de girassol. Testes experimentais mostraram uma perda de potência e um aumento nas emissões de particulados quando óleo de girassol puro foi utilizado como combustível. Entretanto, a potência e as emissões características de ésteres metílicos de ácidos graxos de girassol foram similares àquelas obtidas para

diesel. Houve diminuição da opacidade das emissões, das emissões de CO e um pequeno aumento das emissões de NOx. Para motores funcionando com B100 de soja, observou-se redução de 47 % nas emissões de materiais particulados, 78 % na emissão líquida de gás carbônico em comparação com o diesel de petróleo e nenhuma emissão de enxofre. Materiais particulados estão sendo reconhecidos como grandes colaboradores para o aquecimento global, além de contribuírem para a piora da saúde humana, principalmente em crianças e asmáticos. As reduções nas emissões nocivas obtidas com a queima de biodiesel são favoráveis à sua utilização em áreas sensíveis, como cidades e minas (MARTIN et al., 1995; ENCINAR et al., 1999; LEUNG, 2001; ANTOLIN et al., 2002; DA SILVA, 2003; NBB, 2004; VICENTE et al., 2004).

Testes realizados com metil éster de óleo de colza mostraram uma pequena redução na potência, um pequeno acréscimo no consumo, uma redução na opacidade da fumaça, nas emissões de SO₂ e um pequeno aumento nas emissões de NOx. O Institut Français du Pétrole realizou diversos testes com ambos os biodiesel de girassol e de colza e, para uma proporção de 30 % biodiesel/70 % diesel, observou-se uma redução das emissões específicas de CO e da opacidade dos gases de exaustão e um aumento nas emissões específicas de NOx. DA SILVA et al., (2003) realizaram testes com motor de ônibus em bancada com misturas de 5 e 30 % de biodiesel de girassol. Não foram observadas reduções no desempenho do motor, mas houve uma pequena redução no valor do torque. O consumo específico de combustível não sofreu modificação em base volumétrica. LEUNG (2001) realizou 3 testes com motores a diesel operando com misturas de biodiesel. O primeiro teste foi realizado em caminhão de 5 toneladas com mistura B10. A 2500 rpm, as emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos reduziram de 33 e 44 %, respectivamente. Testes com geradores a diesel mostraram uma redução nas emissões de monóxido de carbono, enquanto as emissões de NOx aumentaram ligeiramente. Foi observado também um pequeno aumento no consumo de combustível com o aumento da fração de biodiesel na mistura. MONYEM & VAN GERPEN (2001) realizaram um estudo sobre as emissões de um motor diesel rodando com várias concentrações de biodiesel (de B0 a B100) e concluíram que o mesmo possui características similares ao diesel No. 2, com quase a mesma eficiência térmica. Os autores também observaram que as emissões de CO₂ caíram 28 %, as de hidrocarbonetos caíram 51 % e as de fumaça reduziram significativamente. As emissões de NOx podem ser controladas pela regulação do motor ou pelo uso de catalisadores no

escapamento (CHOO & MA, 2000; LEUNG, 2001; MOYEM & VAN GERPEN, 2001; ANTOLIN et al., 2002; DA SILVA et al., 2003).

LEUNG (2001) também realizou testes com motor em bancada, utilizando mistura B15. Uma redução de 7 % da opacidade da fumaça foi observada para mistura B15 sem afetar a potência, torque ou consumo do motor. DA SILVA et al., (2003) relataram que o uso do biodiesel não afetou o desempenho do motor e reduziu o impacto ambiental de sua operação. CHOO e MA (2001) relataram que vários testes com motores rodando com biodiesel apresentaram pequena queda de potência e aumento do consumo, mas espera-se que esse impacto seja reduzido já que o conteúdo energético do biodiesel é apenas 10 % inferior ao diesel comum. A maioria das diferenças relatadas se deve a atrasos na ignição e condições de cargas diferentes entre os dois combustíveis. Uma frota de três ônibus rodou cerca de 200.000 km e nenhum problema com manutenção dos motores ou desempenho foi percebido. ANTOLIN et al. (2002) relataram que o poder calorífico do biodiesel de girassol é 12 % inferior ao do diesel, mas a diferença é compensada, em base volumétrica, pela alta densidade dos metil ésteres, fazendo com que a diferença final seja de 6 % de perda (CHOO e MA, 2000; LEUNG, 2001; DA SILVA et al., 2003; DORADO et al., 2004).

2.3.5 O Processo de Produção de Biodiesel

Existem três maneiras de se produzir biodiesel a partir de óleo vegetal como fonte de triglicerídeos: pirólise, micro-emulsão e transesterificação.

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com a fonte do óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas, resíduos de carbono e ponto de orvalho (MA e HANNA, 1999).

Micro-emulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais ambifílicos iônicos ou não iônicos. A micro-emulsão de óleo vegetal com

solventes como etanol, metanol e 1-butanol foi estudada e apresentou resultados satisfatórios no conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizou a sua utilização (MA e HANNA,1999).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, provoca a diminuição da viscosidade do óleo vegetal assim como melhora o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. Atualmente, o biodiesel é obtido através de reações de transesterificação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Metanol supercrítico também foi utilizado na tentativa de se excluir os catalisadores da reação, mas a grande quantidade de solvente utilizado (razão molar 42:1) inviabilizou economicamente o processo (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; ZHANG et al., 2003).

2.3.5.1 A Transesterificação

A transesterificação com um álcool consiste em número de reações consecutivas e reversíveis. No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto na Figura 1.

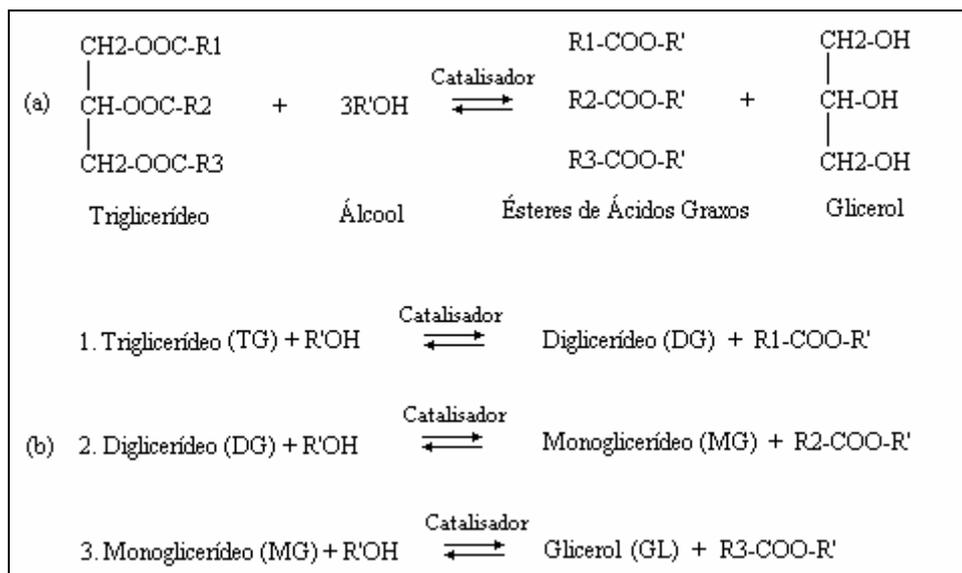


Figura 1: Transesterificação de triglicerídeo com álcool. (a) Equação genérica; (b) três reações consecutivas e reversíveis. R₁, R₂, R₃ e R' representam grupos alquila (FUKUDA et al., 2001)

Os catalisadores utilizados são de natureza química e podem ser ácidos ou básicos. Catalisadores ácidos comumente utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônicos orgânicos. A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para mesma quantidade de catalisador, mas é indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA et al. 2001; MA e HANNA, 1999).

Álcalis utilizados como catalisadores na transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Devido às suas maiores eficiências como catalisador são mais utilizados comercialmente em comparação aos catalisadores ácidos. Catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são altos, acima de 1 % e 0,5 % respectivamente. Alta umidade provoca reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5 %, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; ZAPPI et al., 2003).

O uso de catalisadores como NaOH e KOH provocam a produção de água quando esses reagem com o álcool. Logo, metóxido de sódio e similares são preferidos,

mas apresentam maior custo, o que pode inviabilizar sua utilização comercial. Com relação à razão molar, estudos indicam que a razão ideal para catalisadores básicos é de 6 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, ou seja, 100 % de excesso quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1). Para catalisadores ácidos a razão molar é de 30:1. A quantidade de catalisador utilizada normalmente não ultrapassa 1 % da massa de óleo (FUKUDA et al. 2001; MA e HANNA, 1999).

O tempo de reação varia com o catalisador e com a temperatura. Para uma razão molar de 6:1 entre metanol e óleo e 0,5 % de metóxido de sódio, a conversão para óleos de soja, coco, amendoim e girassol atingiu 98 % após uma hora de reação a 60°C.

Uma transesterificação realizada em óleo de soja refinado com 1 % de NaOH e razão molar (6:1) em três diferentes temperaturas (60, 45, 32°C) apresentou os seguintes rendimentos após 6 minutos de reação: 94, 87 e 64 % respectivamente, demonstrando que a conversão é dependente da temperatura na qual a reação é realizada (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001).

O processo de obtenção do biodiesel por catálise básica pode ser observado na Figura 2. O primeiro passo do processo é a mistura do álcool com o catalisador e posterior mistura com o óleo vegetal no reator. O reator é então pré-aquecido até uma temperatura ligeiramente inferior ao ponto de ebulição do álcool utilizado, quando a reação não é realizada à temperatura ambiente. Após a reação, os produtos são separados por decantação, ficando os ésteres na fase superior e o glicerol na fase inferior. Uma etapa de lavagem é necessária para remover impurezas na fase rica em ésteres. Essa etapa depende principalmente da qualidade do óleo utilizado. Óleos refinados produzirão biodiesel com menor teor de impurezas em comparação com óleos usados. Após a lavagem, o biodiesel é aquecido para remover qualquer traço de água ou álcool remanescente. O glicerol obtido é separado e purificado por destilação. Esse tipo de processo usualmente obtém 95 % de conversão (ZAPPI et al., 2003).

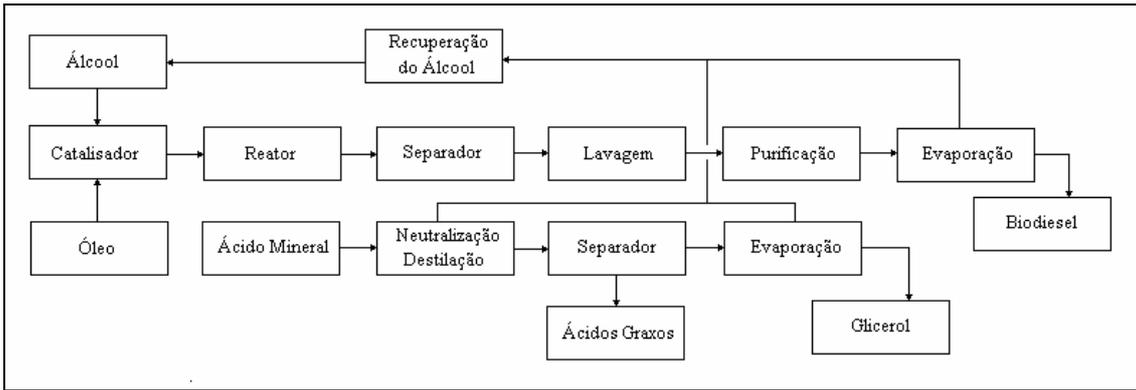


Figura 2: Fluxograma de planta produtora de biodiesel por catálise básica (ZAPPI et al., 2003).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Grãos de café crus sadios (safra 2003/2004) e rejeitados pela máquina de separação por cor (safra 2004/2005) da variedade arábica, foram adquiridos da Associação de Produtores de Café Santo Antonio Estate Coffee (Santo Antônio do Amparo, MG). Os grãos rejeitados pela máquina de separação por cor, serão aqui denominados de mistura PVA.

Os reagentes utilizados nas extrações, reações e análises são de grau P.A., exceto pelas análises de cromatografia, para as quais utilizaram-se reagentes de grau apropriado.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da Mistura PVA

Duas amostras de aproximadamente 300 g cada foram separadas da mistura PVA. Os grãos defeituosos (preto, verde, ardido) e não defeituosos foram manualmente separados e pesados para avaliação da composição em massa de grãos na mistura PVA.

3.2.2 Obtenção dos Óleos Vegetais

Como preparação para a extração, os grãos foram moídos (20 quilos de cada tipo) em moinho de facas Rotatec. A granulometria foi determinada para amostras de aproximadamente 100 gramas. As amostras foram secas a 105°C em estufa convectiva durante 20 horas para retirada da umidade com o objetivo de facilitar o peneiramento. Peneirador Belter foi utilizado com peneiras de números 14, 20, 24, 28, 32 e 35 na escala Mesh (série Tyler) e o peneiramento foi realizado durante 30 minutos. As massas retidas em cada peneira e a massa de finos passante na peneira número 35 foram pesadas. Os grãos moídos foram então colocados em sacos de algodão branqueados com capacidade para 20 quilos.

O extrator Soxhlet utilizado, produzido pela Sociedade Fabbe Ltda, tem capacidade para 25 quilos e foi cedido pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Uma representação esquemática do extrator pode ser observada na Figura 3. O compartimento “A” é preenchido com o saco de algodão contendo os grãos moídos. O compartimento “C” é destinado ao aquecimento do solvente, que evapora e é condensado em “B” para retornar a “A”, onde atravessa o saco com os grãos, e promove a extração do óleo. O solvente com óleo é transferido novamente para “C” por sifonação através de “E”. Foram utilizados 40 litros de hexano para cada saco de 20 kg de grãos de café moídos. Esse processo foi repetido por 16 horas, para cada tipo de café, a uma temperatura de 80 °C regulada no termostato “D”. Após o término da extração, todo o solvente e óleo extraído foram descarregados pelas válvulas de esfera “F” e “G”.

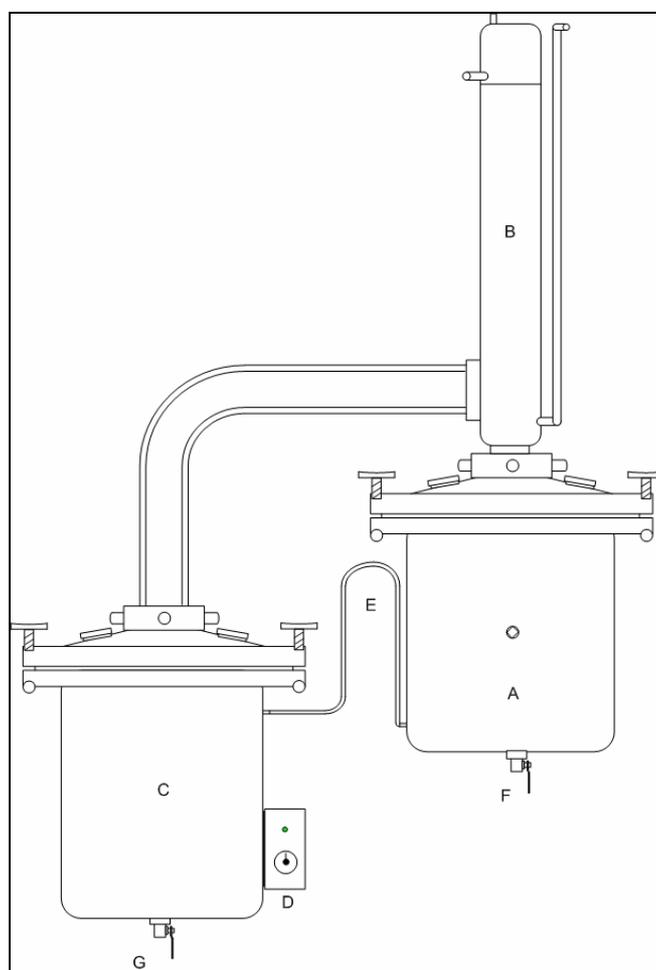


Figura 3: Extrator soxhlet utilizado na obtenção do óleo.

A separação da mistura óleo/hexano foi realizada em evaporador rotativo Fisatom modelo 5502 na presença de vácuo a 70 °C (Figura 4).

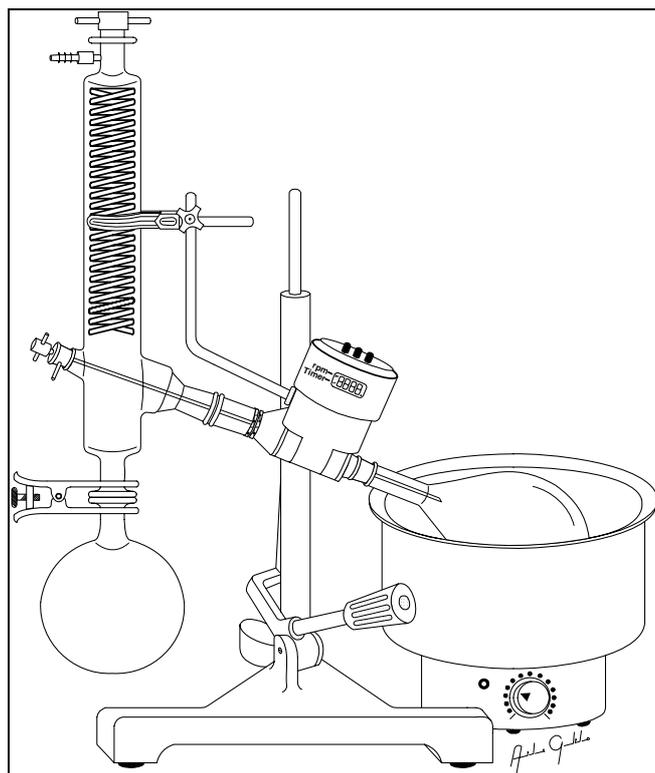


Figura 4: Evaporador rotativo utilizado na separação do solvente e óleo.

O óleo vegetal refinado de soja da marca Liza foi adquirido no mercado como óleo comestível.

3.2.3 Determinação de Acidez

A determinação de acidez dos óleos vegetais de cafés sadio e de mistura PVA e de soja foi efetuada para conhecer o teor de ácidos graxos livres nos mesmos. Uma massa de aproximadamente 2 g do óleo foi pesada e transferida para frasco Erlenmeyer juntamente com 25 mL de uma solução 2:1 de álcool isopropílico e éter etílico e duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. A titulação foi realizada em triplicata com solução de hidróxido de sódio 0,9 N. A padronização da solução de NaOH foi realizada com a titulação de 1,25 gramas de bftalato de potássio em 250 mL de água, também em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.2.4 Determinação de Umidade

A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas por dessecação em estufa. 5 gramas de cada óleo foram pesados em cadinhos de porcelana e aquecidos a 105 °C durante uma hora em estufa convectiva Nova Ética. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Foram então pesados novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.2.5 Termogravimetria

Análises termogravimétricas foram realizadas em amostras dos óleos da mistura PVA e de grãos de café sadios com o objetivo de determinar o teor de triglicerídeos das mesmas. As condições utilizadas foram: temperatura inicial de 25 °C com taxa de 10 °C por minuto até a temperatura final de 300 °C.

3.2.6 Reações de transesterificação

A transesterificação direta de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais foi realizada com a finalidade de se produzir ésteres alquila dos ácidos graxos (biodiesel) de tais moléculas. As reações foram realizadas em amostras de óleos de soja e de café provenientes de grãos sadios e de grãos defeituosos (PVA). Dois grupos de amostras foram elaborados. O primeiro foi utilizado com o intuito de acompanhar a conversão da reação de transesterificação com o tempo. O segundo grupo de amostras produzido tinha como finalidade avaliar a influência da temperatura, do tipo de álcool, e do tempo na conversão final da reação.

As reações de transesterificação foram realizadas em reator de vidro encamisado com três conexões (A) e capacidade interna para 500 mL (Figura 5). Na conexão central encaixou-se um agitador mecânico (B) com o auxílio de uma rolha de alumínio e de rolamento (G). Em uma das conexões laterais, um termômetro (D) foi conectado utilizando rolha plástica perfurada. Na terceira conexão, um condensador de bolas

resfriado a água (C) foi encaixado também com o uso de rolha perfurada. O controle de temperatura foi realizado por banho ultratermostato criostato Nova Ética série 521 (E) que recirculou água pela camisa do reator. Na Figura 5, é mostrada a representação esquemática da montagem.

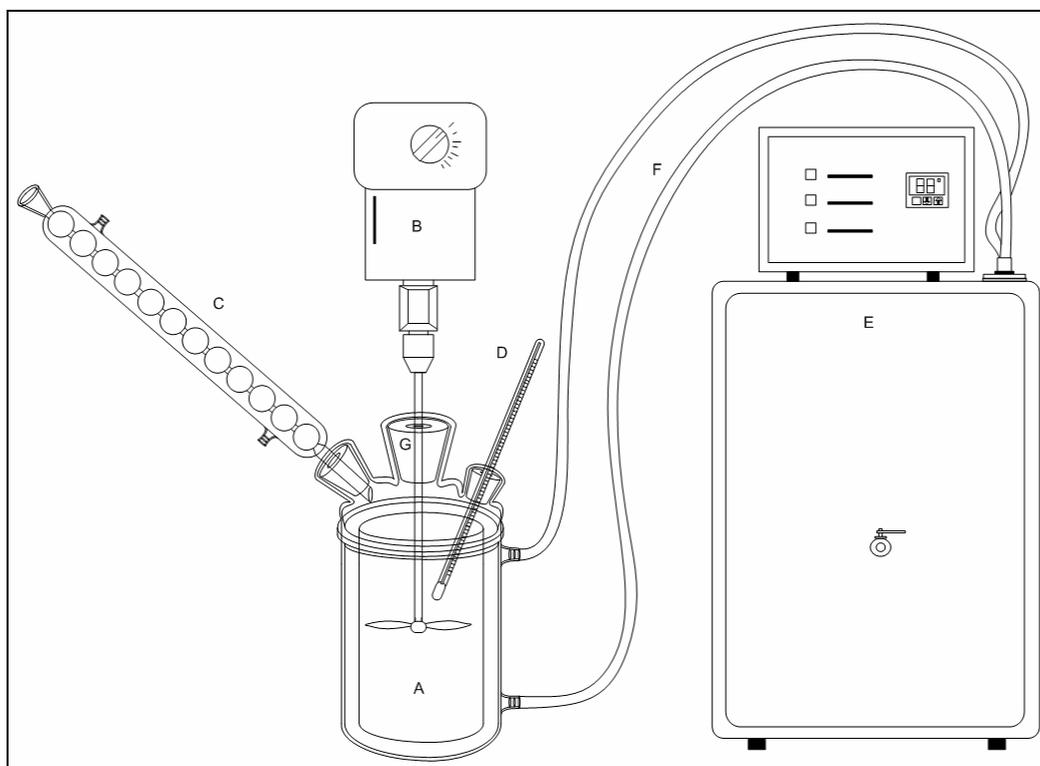


Figura 5: Representação esquemática da montagem utilizada nas reações de transesterificação.

3.2.5.1 Avaliação da Cinética das Reações

As quantidades de óleo, assim como os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 9. Dois catalisadores foram usados inicialmente. Metóxido de sódio (MeONa) foi o catalisador básico escolhido por apresentar os melhores resultados na literatura e por não liberar íons hidroxila durante a reação, o que poderia contribuir para a saponificação dos triglicerídeos (MA e HANNA, 1999; FUKUDA et al. 2001; ZAPPI et al., 2003). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) também é relatado na literatura como o catalisador ácido mais eficiente e por isso foi selecionado (AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002). Em todas as reações, o álcool utilizado foi metanol. A mistura álcool/metanol foi pré-

aquecida até a temperatura da reação antes de ser adicionada ao reator contendo o óleo também pré-aquecido.

Tabela 9: Tipos de óleo e parâmetros utilizados nas reações de transesterificação para o acompanhamento cinético da reação.

Óleo	Massa (g)	Catalisador	Massa (g)	Massa de Metanol (g)	Temp. (°C)	Tempo (h)
Soja Refinado	371,53	MeONa	12,43	84,27	64	1,5
Soja Refinado	373,06	H ₂ SO ₄	23,41	83,92	72	5
Café Sadio	357,4	MeONa	11,91	79,13	64	1,5
Café Sadio	359,49	H ₂ SO ₄	22,21	79,6	72	5
Café PVA	362,11	MeONa	12,07	81,18	64	1,5

O volume de óleo utilizado foi definido como sendo de 400 mL, já que tal volume, após convertido em ésteres alquila, permitira a determinação, segundo normas técnicas, de características pertinentes à utilização de tais ésteres como combustível. A quantidade de catalisador foi estabelecida como 1 % da massa de óleo, para o caso de catalisador básico, e para catalisador ácido foi estabelecido que a concentração de ácido sulfúrico no volume de metanol deveria ser de 2,25 M, como descrito na literatura (AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002). A massa de álcool foi calculada para corresponder a um excesso de 100 % em mols (razão molar 6:1) em relação ao óleo, considerando que o óleo é composto única e exclusivamente por triglicerídeos. A temperatura de reação foi definida como a temperatura de ebulição da mistura catalisador/óleo/álcool. Após o fim da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e descansou durante 24 horas. As fases foram então separadas e pesadas.

Diversas alíquotas foram retiradas do reator em intervalos de tempo estipulados como mostrado na Tabela 10. As alíquotas de 1 mL eram retiradas com o uso de pipeta volumétrica, inserida na boca do reator reservada ao termômetro, e transferidas para Eppendorfs de 1,5 mL. Nos casos em que metóxido de sódio (catalisador básico) foi utilizado, ácido clorídrico era adicionado ao Eppendorf para neutralizar o catalisador e interromper a reação. A quantidade de ácido clorídrico 35 % adicionada em cada Eppendorf era de 0,25 g. Reações que utilizaram catalisadores ácidos não tiveram os mesmos neutralizados durante amostragem (AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002).

Tabela 10: Amostragem realizada durante reações de transesterificações para análise da cinética da reação.

Catalisador	Tempo de reação	Catalisador	Tempo de reação
Metóxido de Sódio	1,5 minuto	Ácido Sulfúrico	30 minutos
	2,5 minutos		60 minutos
	3,5 minutos		90 minutos
	5 minutos		120 minutos
	10 minutos		150 minutos
	15 minutos		180 minutos
	20 minutos		210 minutos
	25 minutos		240 minutos
	30 minutos		270 minutos
	45 minutos		300 minutos
	60 minutos		-
	75 minutos		-
	90 minutos		-

3.2.5.2 Otimização de Parâmetros que Influenciam na Reação de Transesterificação.

O segundo grupo de amostras foi produzido de acordo com a Tabela 11 para testar fatores como tipo de álcool, temperatura de reação e duração da reação. Dois álcoois foram utilizados, o álcool metílico e etílico absoluto, em ambos os casos a razão molar álcool/óleo foi a mesma, 6:1. Em todos os casos, o catalisador utilizado foi metóxido de sódio na proporção de 1 % da massa de óleo para os óleos de soja e de grãos de café sadios. Para óleo de grãos de café defeituosos, a massa de catalisador foi calculada em 1 % da massa de óleo mais o necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no mesmo. Duas temperaturas diferentes foram estudadas para cada álcool, temperatura ambiente (25°C) e uma temperatura 10°C abaixo do ponto de ebulição do álcool (55 °C para metanol e 60 °C para etanol) (USTA, 2005).

Tabela 11: Experimentos realizados com o objetivo de determinar a conversão final para os três tipos de óleo.

Óleo de Soja Refinado					
Massa de óleo (g)	Álcool	Massa(g)	Massa de Catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
80,38	MetOH	18,52	2,69	25	1
80,34		18,46	2,78	25	2
80,50		18,26	2,7	55	0,5
81,22		18,66	2,72	55	1
80,46	EtOH	26,76	2,69	25	1
80,53		26,26	2,71	25	2
80,60		26,22	2,75	60	0,5
81,62		26,58	2,8	60	1
		Óleo de Grãos de Café Sadios			
Massa de óleo (g)	Álcool	Massa(g)	Massa de Catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
80,11	MetOH	17,75	2,67	25	1
80,20		17,86	2,73	25	2
80,18		17,85	2,77	55	0,5
80,10		17,79	2,8	55	1
80,10	EtOH	25,55	2,73	25	1
80,58		25,68	2,69	25	2
80,41		25,7	2,75	60	0,5
80,13		25,55	2,68	60	1
Óleo de Grãos de Café Defeituosos					
Massa de óleo (g)	Álcool	Massa(g)	Massa de Catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
80,16	MetOH	18,1	7,75	25	1
80,40		17,88	7,87	25	2
80,15		17,83	7,78	55	0,5
80,04		17,87	7,79	55	1
80,62	EtOH	25,75	7,73	25	1
80,26		25,59	7,7	25	2
80,33		25,58	8,67	60	0,5
80,20		25,65	8,23	60	1

Terminada a reação, as amostras foram transferidas para funis de separação e descansaram por 24 horas. Após esse período, as fases foram separadas e pesadas. Uma amostra de 1 mL foi então retirada da fase superior, rica em ésteres, para ser analisada por cromatografia gasosa com a finalidade de se determinar a conversão da reação.

A fase superior foi levada ao evaporador rotativo para remover o excesso de álcool utilizado na reação.

3.2.5.3 Dosagem de Ésteres de Ácidos Graxos

As alíquotas recolhidas durante a reação de transesterificação foram posteriormente injetadas em cromatógrafo a gás. 25 µL da amostra foram pesados e

diluídos em 1 mL de metanol. Algumas amostras apresentaram separação em duas fases líquidas (uma fase rica em ésteres metílicos e outra rica em glicerol) tiveram apenas a fase superior (ésteres metílicos) injetada (Figura 6A), enquanto que as amostras que apresentaram fase sólida e líquida tiveram apenas a fase líquida injetada (Figura 6C). Essa separação em fases era esperada, já que no momento que a alíquota foi retirada a mistura no interior do reator estava sob agitação. É necessário enfatizar que apesar da existência de duas fases, a separação entre ambas não era “clara”. As amostras com fase sólida foram provenientes das reações de óleo de café sadio com catalisador ácido e de óleo de café PVA com catalisador básico.

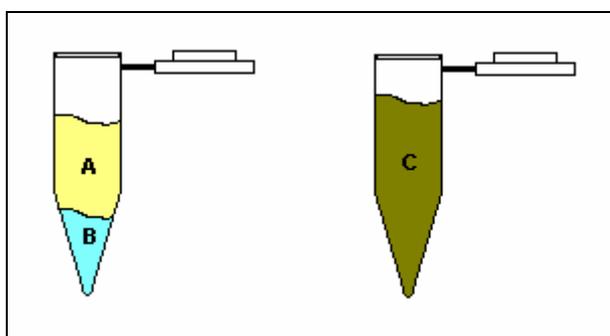


Figura 6: Disposição das fases nos Eppendorfs. A – ésteres metílicos; B – glicerol; e C – mistura sólido/líquido.

Os metil-ésteres dos ácidos graxos foram injetados através de uma seringa de 10 μL no Cromatógrafo a gás Varian 3380, equipado com detector de ionização de chamas nas seguintes condições de análise: temperatura inicial de 200°C, aumento de temperatura à taxa de 10°C por minuto até 240°C, utilizando-se coluna capilar Carbon Wax 20M e detector FID. O tempo médio de duração da análise foi de 10 minutos. A identificação dos metil-ésteres de ácidos graxos foi realizada através de tempos de retenção conhecidos, determinados através de padrões. Todas as amostras tiveram uma alíquota de 2 μL injetadas no cromatógrafo.

Seis padrões foram produzidos para construir curvas de calibração que permitiram determinar as concentrações dos ésteres metílicos nas amostras obtidas anteriormente. Quatro misturas, simulando a composição em ácidos graxos presentes em maior quantidade no óleo de café, foram criadas de acordo com a Tabela 12 e diluídas em 1 μL de metanol. Posteriormente, cada mistura foi esterificada com BF₃-metanol e injetada (2 μL) em cromatógrafo a gás.

Tabela 12: Padrões de ésteres metílicos utilizados em cromatografia gasosa.

Ácido graxo	Níveis (mg/mL)					
	1	2	3	4	5	6
C16:0	2,00	4,01	6,01	8,02	11,92	15,93
C18:0	0,58	1,15	1,68	2,20	3,36	4,41
C18:1	0,94	1,89	2,83	3,67	5,56	7,35
C18:2	2,68	5,36	7,98	10,71	15,96	21,32

3.2.6 Tratamento ácido

O tratamento ácido das amostras após a transesterificação foi realizado para neutralizar os sabões formados durante a reação e convertê-los novamente em ácidos graxos livres, permitindo assim a separação de fases no caso das amostras produzidas com óleo de grãos de café defeituosos e impedindo a gelificação nas amostras produzidas com óleo de café sadio. O tratamento ácido não foi necessário para as amostras de óleo de soja. A montagem utilizada pode ser observada na representação esquemática da Figura 7. Nesse processo, para ésteres de café sadio, 25 mL de álcool, do mesmo tipo que o utilizado durante a transesterificação, era adicionado às amostras (D) e a mistura era agitada a 125 rpm com agitador mecânico (C) e aquecida pela chapa de um agitador magnético com aquecimento Fisatom (E). A seguir, ácido sulfúrico concentrado (98 %) era adicionado até que o pH da mistura atingisse o valor 5. O pH da mistura era acompanhado com a utilização de Phmetro modelo B474 Micronal (A e B). Para o produto da reação com óleo de grãos de café defeituosos, o mesmo procedimento foi realizado, com a diferença que 50 mL de álcool foi adicionado. Esse acréscimo na quantidade de álcool é justificado pela maior quantidade de matéria na mistura, já que não houve separação de fases para nenhuma transesterificação realizada com óleo de grãos de café defeituosos.

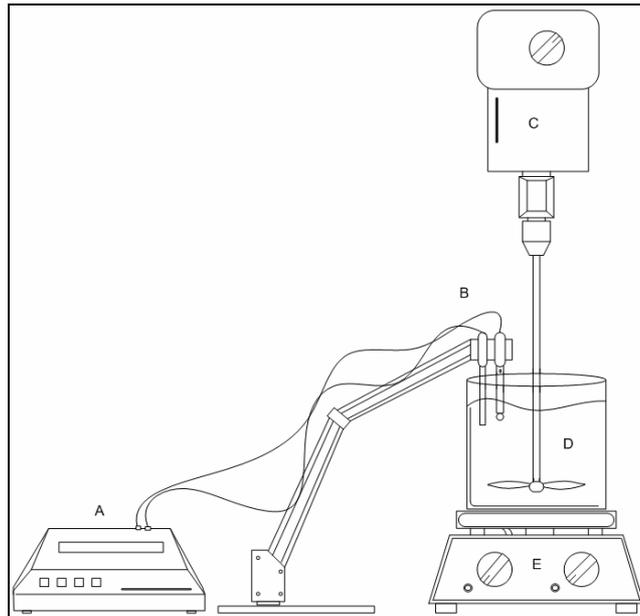


Figura 7: Representação esquemática da montagem utilizada no tratamento ácido.

Após o tratamento ácido, as fases foram separadas em centrífuga Celm a 2700 rpm durante 30 minutos. A fase superior, novamente a fase rica em ésteres, foi então transferida mais uma vez para balões, o excesso de álcool foi removido em evaporador rotativo e as amostras foram pesadas. Os ésteres foram transferidos para béquer e outra amostra de 1 mL foi retirada e transferida para Eppendorf de 1,5 mL para ser analisada por cromatografia gasosa nas mesmas condições utilizadas anteriormente.

3.2.7 Determinação da Viscosidade Cinemática

Para a determinação da viscosidade cinemática das amostras de biodiesel produzidas (Tabela 11), foi utilizado viscosímetro rotacional Cole-Parmer modelo 98936-00 com adaptadores para pequenas amostras e baixas viscosidades. A temperatura das amostras foi medida e a viscosidade determinada.

3.2.8 Determinação do Poder Calorífico Superior

O poder calorífico superior foi determinado com calorímetro de bomba de oxigênio Parr modelo 1341 de acordo com manual de instruções do aparelho. Amostras de 2 gramas aproximadamente eram pesadas e colocadas na bomba calorimétrica com

pavio e com pressão de 15 atm. A bomba foi então mergulhada em 2 litros de água. Após a estabilização da temperatura, a amostra e o oxigênio pressurizado eram queimados com auxílio de uma unidade de ignição. A temperatura da água aumentava e a diferença entre as temperaturas final e inicial era utilizada para calcular o poder calorífico. Os experimentos foram realizados com réplica. As amostras analisadas podem ser observadas na Tabela 13.

Tabela 13: Amostras submetidas à análise de poder calorífico superior.

Amostra
Óleo de Soja
Soja Metanol 55 °C 1h
Soja Etanol 60 °C 1h
Óleo Café Sadio
Café Sadio Metanol 55 °C 1h
Café Sadio Etanol 60 °C 1h
Óleo Café PVA
Café PVA Metanol 55 °C 1h
Café PVA Etanol 60 °C 1h

3.2.9 Determinação da Densidade

A densidade das amostras (Tabela 11) foi determinada utilizando picnômetros. Os picnômetros foram calibrados com água e posteriormente utilizados na determinação das densidades das amostras de biodiesel. As determinações de densidade foram realizadas com réplica.

4. Resultados e Discussão

4.1 Obtenção dos Óleos vegetais

4.1.1 Caracterização dos Grãos da Mistura PVA

A caracterização dos grãos da mistura PVA, em valores médios, pode ser observada na Figura 8. Percebe-se que grande parte da mistura é composta de grãos de café sadio (68 %). O total de grãos defeituosos (32 %) é inferior à massa de grãos sadios apesar da separação dos mesmos ser realizada por máquina de separação por cor. Comparando com duas safras anteriores (Figura 9), observa-se que a mistura utilizada tem um teor de grãos sadios bem superior (27 % safra 2001/2002 e 41 % safra 2003/2004).

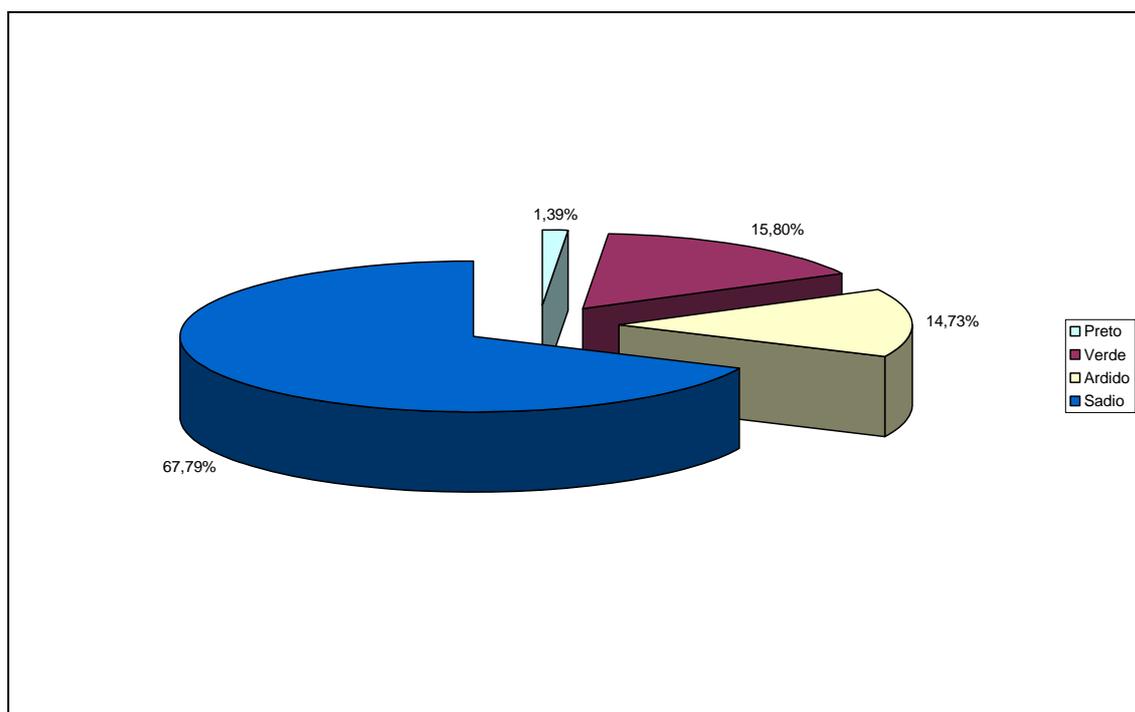


Figura 8: Quantidade de grãos defeituosos (% em massa) na mistura PVA safra 2004/2005.

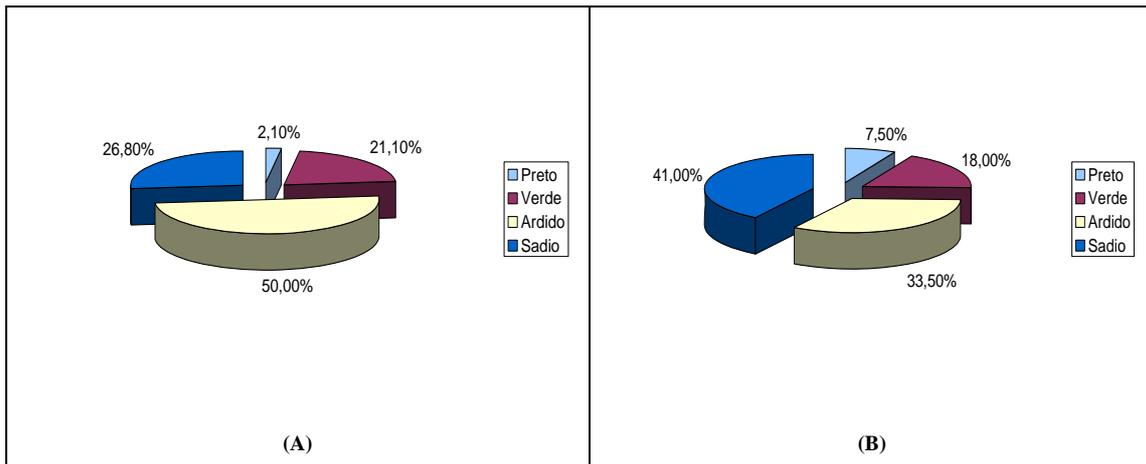


Figura 9: Quantidade de grãos defeituosos (% em massa) na mistura PVA safras 2001/2002 (A) e 2003/2004 (B).

4.1.2 Análise Granulométrica dos Grãos Moídos

O resultado da análise granulométrica para grãos da mistura PVA moídos pode ser observado na Figura 10. A grande maioria das partículas (81 %, em massa) fica retida acima da peneira #24 (diâmetro de abertura de 0,71 mm). Na Figura 11, o mesmo resultado para grãos de café sadio moído é mostrado. A distribuição é bastante similar e do mesmo modo 84 % das partículas, em massa, fica retida acima da peneira #24. Desse modo, não se espera influência significativa do tamanho das partículas no rendimento da extração do óleo.

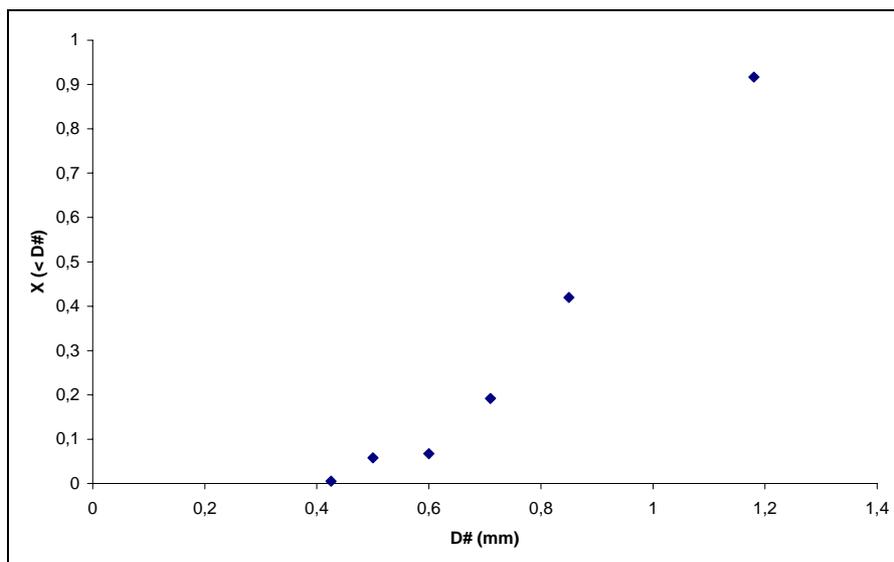


Figura 10: Distribuição, em massa, das partículas de grãos da mistura PVA moídos.

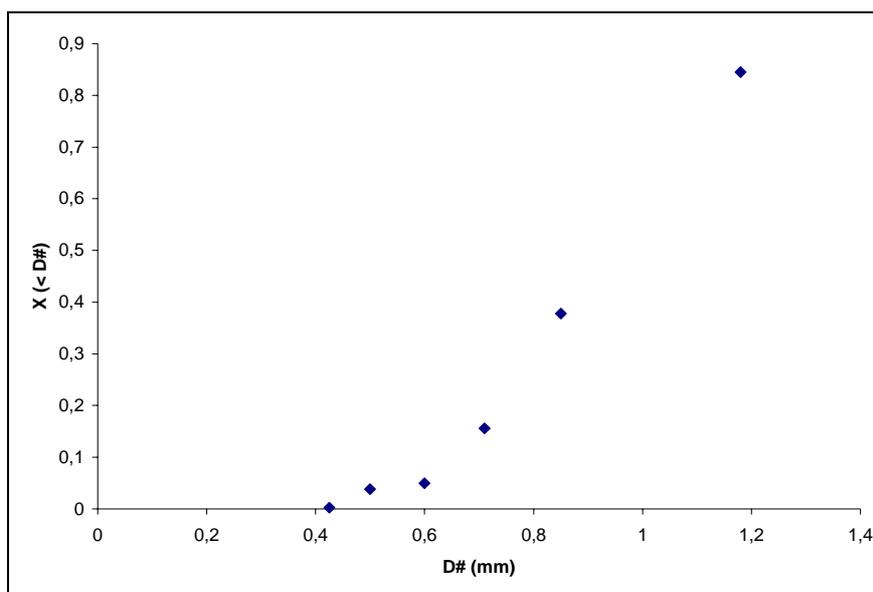


Figura 11: Distribuição, em massa, das partículas de grãos de café sadio moídos.

4.1.3 Extração do Óleo de Café

A quantidade de óleo obtida foi de 2,4 kg para os grãos de café sadios e de 1,9 kg de óleo para grãos de café defeituosos para 20 kg de grãos moídos. O tempo de permanência dos grãos PVA no extrator soxhlet foi inferior a 16 horas devido a problemas na vedação do equipamento que provocaram vazamento de grandes quantidades de hexano. Por motivos de segurança o equipamento foi desligado. A quantidade de óleo extraída para cada tipo de café pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14: Teor de óleo em cada tipo de grão de café utilizado.

Café	Massa (kg)	Massa de óleo (kg)	Teor de óleo
Sadio	20	2,4	12,00 %
PVA	20	1,9	9,50 %

A comparação entre as quantidades extraídas de cada tipo de grãos fica então impossibilitada. Entretanto, é possível dizer que, no caso de grãos sadios, a extração ocorreu com eficiência próxima a 100 %, já que o teor de óleo para grãos arábica, em base seca, na literatura é de aproximadamente 12 % (MAZZAFERA et al., 1998).

4.2 Determinação da Acidez

A acidez em ácidos graxos livres dos óleos de soja, café de grãos sadios e café de grãos defeituosos pode ser observada na Tabela 15.

Tabela 15: Teor de ácidos graxos livres em amostras de óleo de soja, café sadio e café defeituoso.

Óleo	Acidez (%p/p)
Soja	0,36 ± 0,08
Sadio	2,62 ± 0,29
PVA	10,04 ± 0,03

Como esperado, a acidez do óleo de soja é muito baixa, já que é um óleo refinado e passa por processo de remoção de ácidos graxos livres. Entretanto, provavelmente, o teor real de ácidos graxos é inferior a 0,36 % já que há a adição de ácido cítrico no óleo para permitir uma maior vida de prateleira. Para o café, é interessante notar que, com a quantidade de grãos defeituosos na mistura PVA ligeiramente superior a 30 %, houve um aumento de mais de 3 vezes na acidez em relação ao óleo de grãos de café sadios. Parte dessa acidez é relativa à presença de ácidos graxos livres, que se saponificados durante a reação de transesterificação dificultam a separação dos produtos.

4.3 Determinação de Umidade

O resultado da determinação do teor de umidade dos óleos vegetais pode ser observado na Tabela 16. O teor de umidade para os três óleos caracterizados está abaixo do limite de 1%, de acordo com dados da literatura, em que as reações paralelas de saponificação não afetam de forma significativa as reações de transesterificação.

Tabela 16: Teor de umidade nos óleos vegetais em base úmida.

Óleo	Teor de Umidade (%)
Soja	0,00
Sadio	0,28
PVA	0,11

4.4 Termogravimetria

Os resultados de termogravimetria obtidos para amostras de mistura PVA e de café de grãos sadios podem ser observados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. O primeiro gráfico (Figura 12A) mostrado em cada figura é relativo à perda de massa com o aumento da temperatura. No segundo gráfico (Figura 12 B) é representada a primeira derivada da curva anterior, picos uniformes e bem definidos aqui indicam ponto de ebulição bem definido que pode ser utilizado na identificação de substâncias.

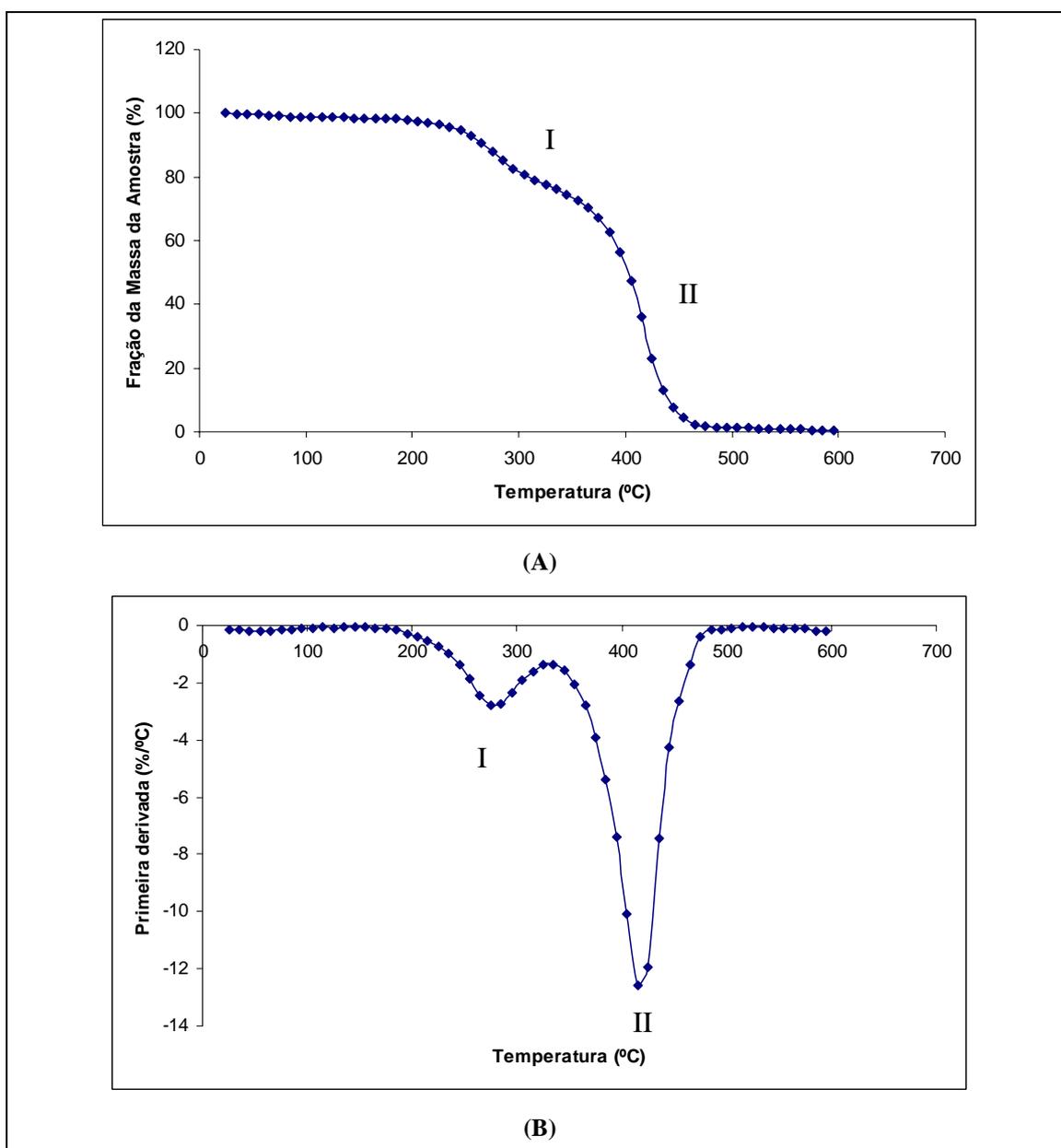


Figura 12: Curvas obtidas por termogravimetria para óleo de mistura PVA. (A) Perda de massa com a temperatura e (B) Primeira derivada da curva de perda de massa.

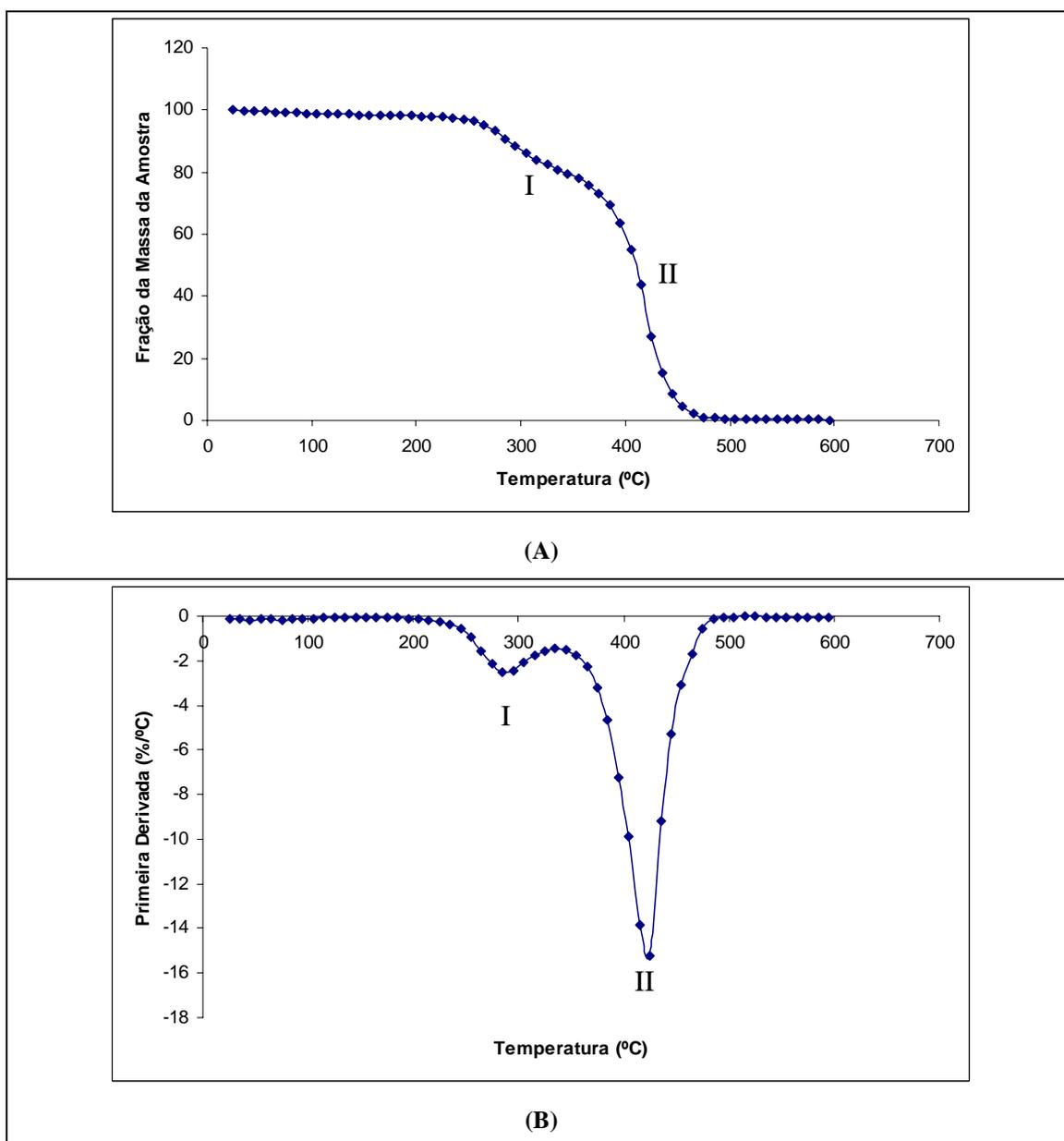


Figura 13: Curvas obtidas por termogravimetria para óleo de grãos de café sadio. (A) Perda de massa com a temperatura e (B) Primeira derivada da curva de perda de massa.

Ambos os óleos apresentam duas perdas de massa principais. As perdas de massa e as temperaturas nas quais elas ocorrem podem ser observadas na Tabela 17. A primeira perda de massa, 23 % para mistura PVA e 19 % para café sadio, ocorre aproximadamente a 285 °C. Aqui, todas as substâncias que não são triglicerídeos, deixam o óleo. A segunda perda de massa, caracterizada por um pico bem definido da primeira derivada, é referente aos triglicerídeos e da ordem de 76 % para óleo da

mistura PVA e 81 % para óleo de café sadio. Esses dados estão de acordo com os valores relatados por GOODRUM (2002).

Tabela 17: Perda de massa para e temperaturas em que ocorrem para óleo da mistura PVA e de grãos sadios de café.

Óleo	I		II		Resíduo (%)
	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	
PVA	23,33	285	76,24	415	0,37
Sadio	19,37	285	80,88	425	0

4.5 Avaliação da Cinética das Reações

4.5.1 Óleo de Soja na Presença de Catalisador Básico e Ácido

As reações de transesterificação realizadas com óleo de soja possuem duas características comuns que foram observadas tanto na presença de catalisador básico (MeONa) quanto na presença de catalisador ácido (H_2SO_4):

- após o início da agitação há a formação de uma emulsão entre o metanol e o óleo; e
- com o decorrer da reação a mistura é substituída por uma única fase, indicando a conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos.

Visualmente, a única diferença observada entre os dois casos foi o tempo necessário para que a mistura inicial se tornasse uma única fase. No caso da reação com catalisador básico, essa mudança pode ser observada com 15 minutos de reação. Para a reação com ácido sulfúrico, cerca de 3 horas foram necessárias para a formação de uma única fase.

Ambas as amostras reagidas foram transferidas para funil de separação, descansaram por 24 horas e as fases separadas podem ser observadas nas Figuras 14 (óleo de soja com metóxido de sódio como catalisador) e 15 (óleo de soja com ácido sulfúrico como catalisador). A separação de fases se iniciou logo após a transferência das amostras para os funis de separação.

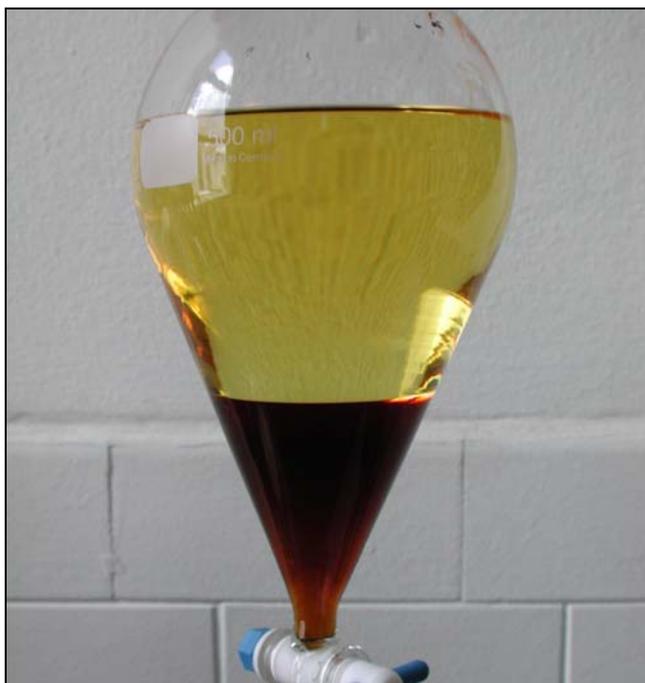


Figura 14: Separação de fases observada para a transesterificação do óleo de soja na presença de catalisador básico.

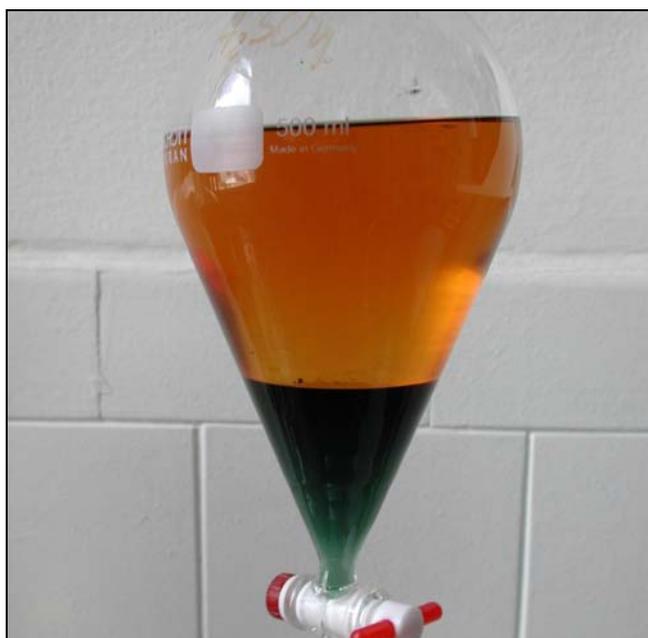


Figura 15: Separação de fases observada para a transesterificação do óleo de soja na presença de catalisador ácido.

Percebe-se que a separação de fases ocorreu para as ambas amostras. A única diferença observada após as 24 horas de separação foi na coloração dos produtos obtidos. Essa observação sugere que pigmentos presentes no óleo são influenciados pelo pH do meio ou reagem com o catalisador.

Os cromatogramas obtidos para as amostras produzidas apresentam picos bem definidos sem nenhuma impureza aparente. Nas Figuras 16 e 17, se pode observar os cromatogramas produzidos pela transesterificação de óleo de soja com catalisador básico e ácido, respectivamente. Todos os cromatogramas mostrados correspondem à última alíquota retirada durante a reação. Não foram retiradas alíquotas após a separação de fases no funil de separação.

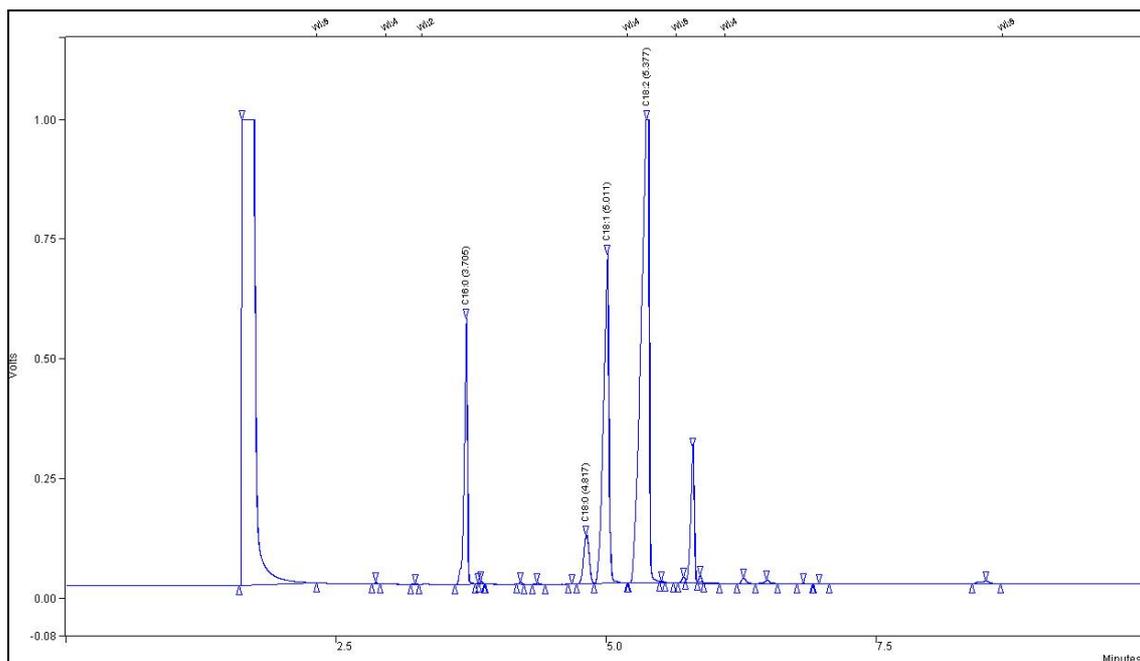


Figura 16: Cromatograma obtido para óleo de soja transesterificado na presença de catalisador básico.

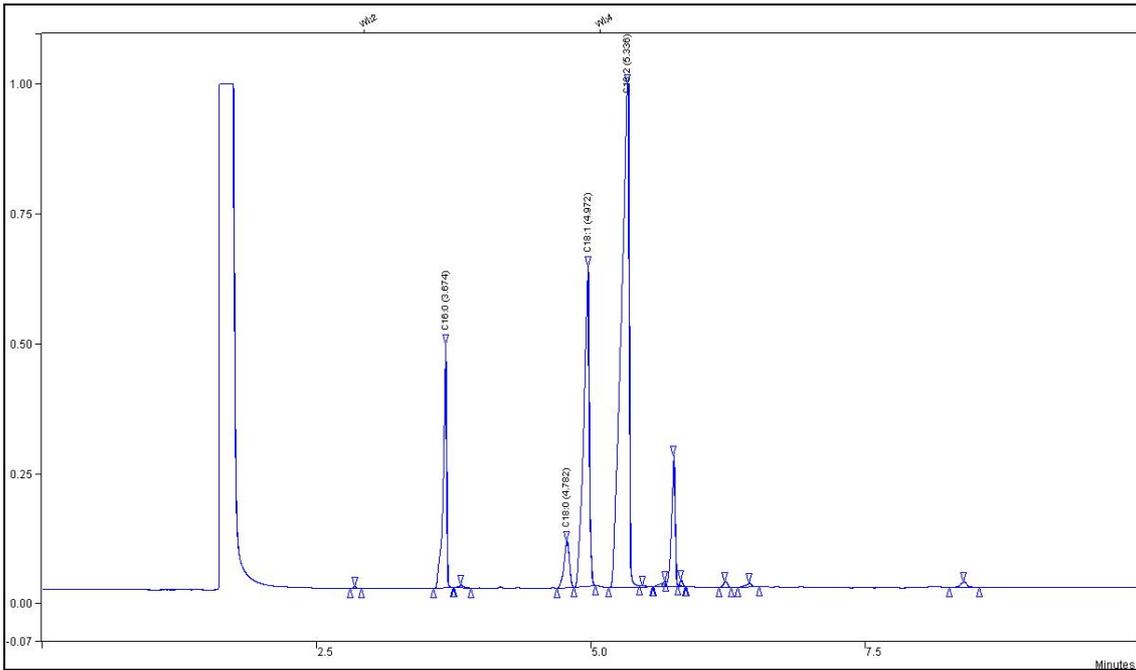


Figura 17: Cromatograma obtido para óleo de soja transesterificado na presença de catalisador ácido.

A variação da conversão, com o tempo, da reação de transesterificação de óleo de soja com catalisadores ácido e básico pode ser observada nas Figuras 18 e 19.

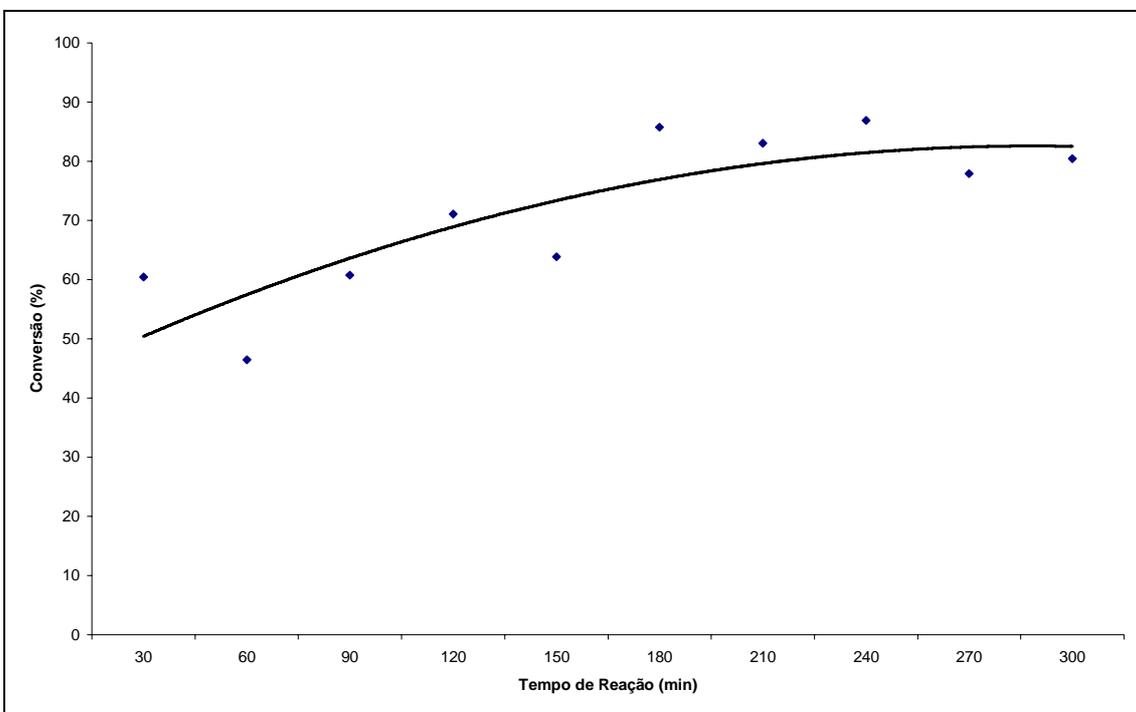


Figura 18: Variação da conversão de triglicerídeos de soja em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e ácido sulfúrico.

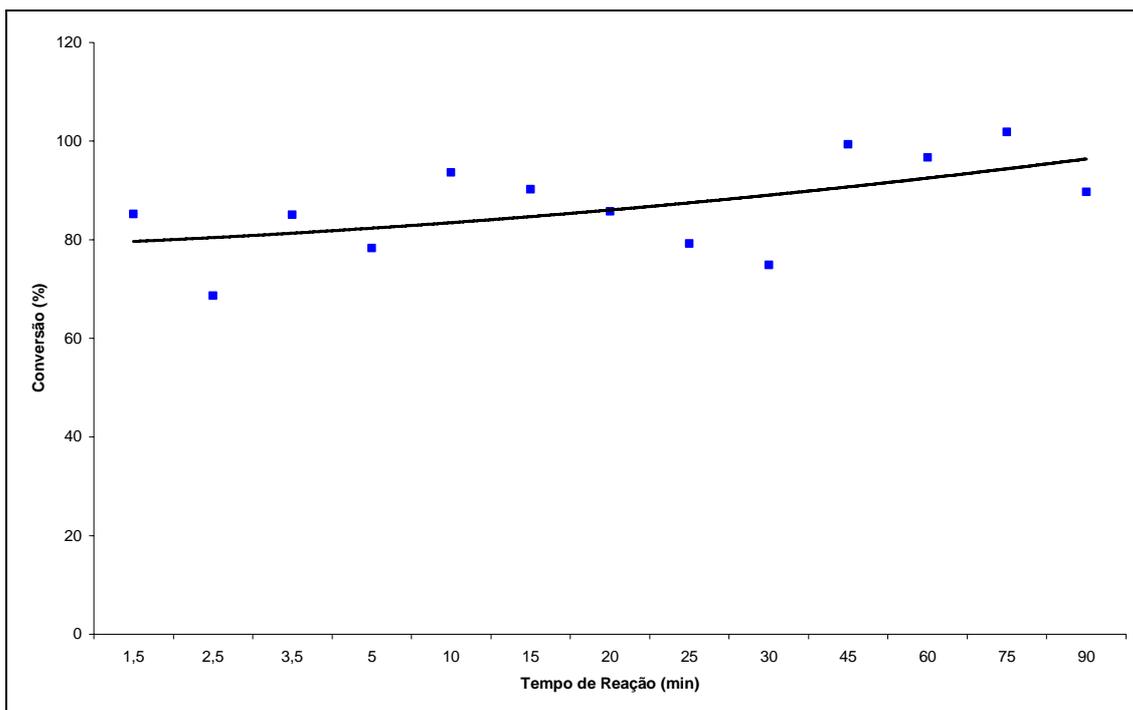


Figura 19: Variação da conversão de triglicerídeos de soja em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e metóxido de sódio.

Os dados para reação do óleo de soja com catalisador ácido (Figura 18), apesar de indicarem um aumento da conversão com o tempo, apresentam um caráter oscilatório que não representa a cinética da reação de transesterificação como descrita na literatura. Este comportamento oscilatório pode ser associado à uma não-homogeneização da amostra durante a coleta, a qual ocorreu sem paralisação da reação. Um aumento da velocidade de agitação poderia minimizar essa diferença. Nenhuma alíquota foi retirada após a transferência das amostras para o funil de separação. Com relação à reação efetuada com metóxido de sódio, observa-se que a conversão atingiu aproximadamente 100 % durante os primeiros minutos de reação. Do ponto de vista de tempo de reação para catálise alcalina em comparação com catálise ácida, os resultados aqui obtidos estão de acordo com dados da literatura (FUKUDA et al., 2001; AL-WIDYAN e AL-SHYOUK, 2002).

4.5.2 Óleo de Grãos de Café Sadio na Presença de Ácido Sulfúrico

A reação do óleo de café sadio com ácido sulfúrico não ocorreu do modo descrito na literatura para óleos refinados. Com o decorrer da reação, houve a formação

de uma borra sólida de cor preta. O volume da borra aumentava com o tempo e no fim de 5 horas ela ocupava cerca de 80 % do volume da mistura no interior do reator. Após a transferência da mistura para funil de separação, não foi observada separação de fases e apenas uma fina camada de líquido negro podia ser vista sobre a borra. O mesmo comportamento foi observado nas amostras recolhidas durante a reação. Nas Figuras 20 e 21 podem ser observadas fotos da borra no agitador e no funil de separação.



Figura 20: Borra resultante da transesterificação de óleo de café sadio na presença de catalisador ácido.



Figura 21: Produto da transesterificação de óleo de café sadio na presença de catalisador ácido.

Entretanto, as alíquotas submetidas à cromatografia gasosa produziram cromatogramas com picos bem definidos que indicaram a conversão de uma fração dos triglicerídeos do óleo de grãos de café defeituosos em ésteres metílicos de ácidos

graxos, ou biodiesel (Figura 22). A borra de cor preta pode ter sido produzida pela reação do ácido sulfúrico com algum componente do óleo de café, que não os triglicerídeos, já que esses seriam convertidos em ésteres metílicos. De acordo com a literatura (FUKUDA et al. 2001), mesmo os ácidos graxos livres são esterificados por catalisadores ácidos.

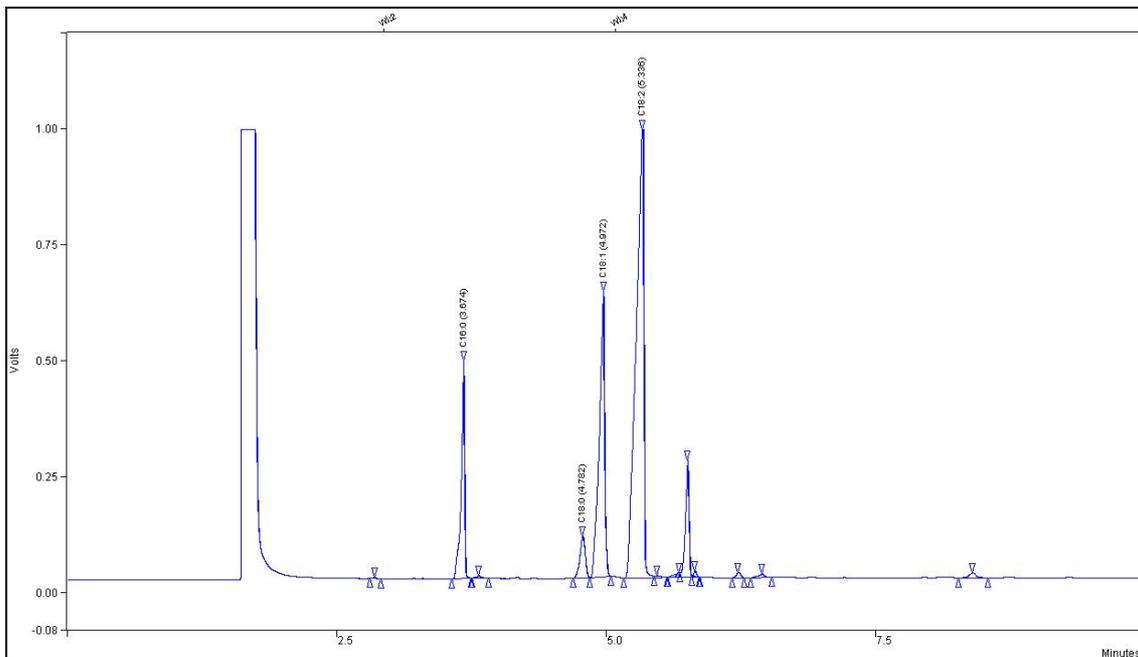


Figura 22: Cromatograma obtidos para óleo de café sadio transesterificado na presença de catalisador ácido.

A conversão da reação variando com tempo pode ser observada na Figura 23.

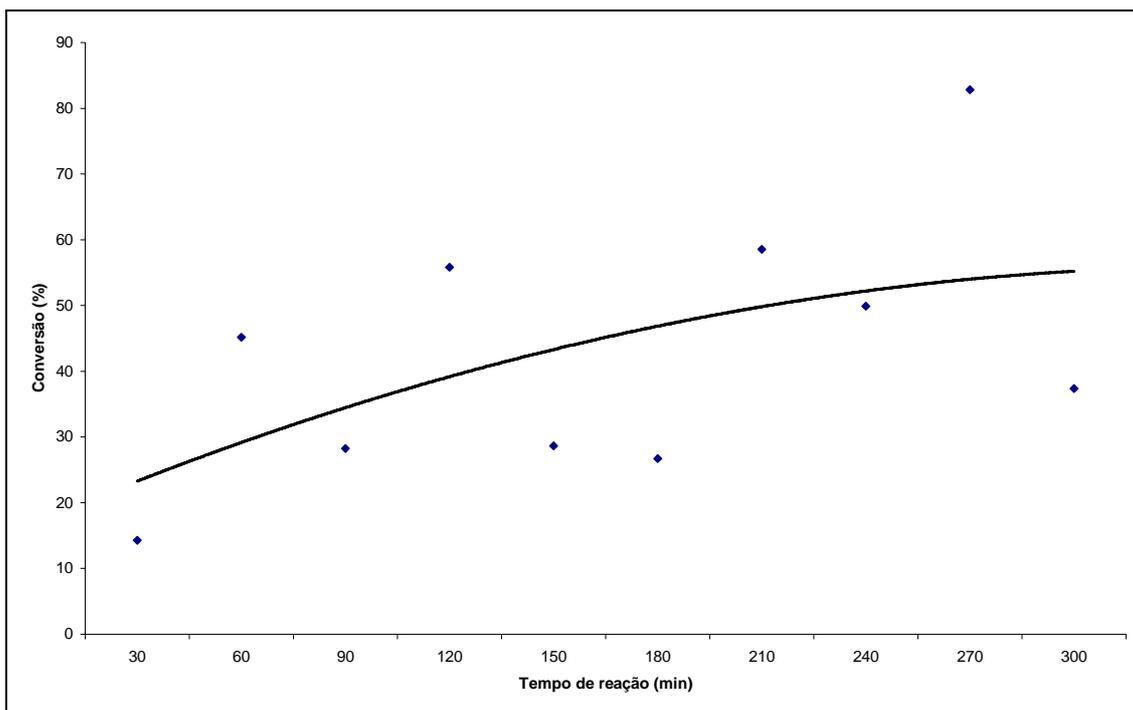


Figura 23: Variação da conversão de triglicerídeos de grãos de café sadios em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e ácido sulfúrico.

O gráfico mostrado na Figura 23 apresenta oscilação nos dados e não reflete o decorrer da reação de transesterificação com precisão. Dois fatores contribuem para esse comportamento. Primeiramente, a formação da borra durante a reação impediu a separação de fases e não há como garantir que a camada líquida analisada represente de modo homogêneo a distribuição dos ésteres metílicos em toda a amostra. Em segundo lugar, a mistura no interior do reator talvez não possa ser considerada homogênea no momento da retirada das alíquotas. Essa não homogeneidade faria com que os componentes presentes na mistura não fossem amostrados nas mesmas proporções em que se encontram no interior do reator. Entretanto, observa-se a tendência de aumento da conversão com o tempo de reação.

4.5.3 Óleo de Café Sadio na Presença de Catalisador Básico

A reação de transesterificação realizada com óleo de café sadio e metanol, na presença de catalisador básico, apresentou comportamento semelhante ao obtido para óleo de soja nas mesmas condições. Na mistura, similar a uma emulsão no início da reação, houve a formação de uma única fase com o decorrer da reação (cerca de 15

minutos). A amostra foi transferida para funil de separação, descansou por 24 horas e pode ser observada na Figura 24. A separação de fases se iniciou logo após a transferência da mistura para o funil e com o término das 24 horas estava bem definida. É interessante notar que a coloração da fase rica em ésteres é similar à coloração do óleo vegetal original, desde que o catalisador utilizado seja básico. Essa característica foi observada tanto para óleo de soja quanto para óleo de café.



Figura 24: Separação de fases observada após transesterificação de óleo de grãos de café sadios na presença de catalisador básico.

O cromatograma, que corresponde à última alíquota retirada durante a reação, foi obtido e novamente apresenta picos bem definidos (Figura 25). Conforme observado para óleo de soja, obteve-se conversão de aproximadamente 100 % já para a primeira alíquota retirada.

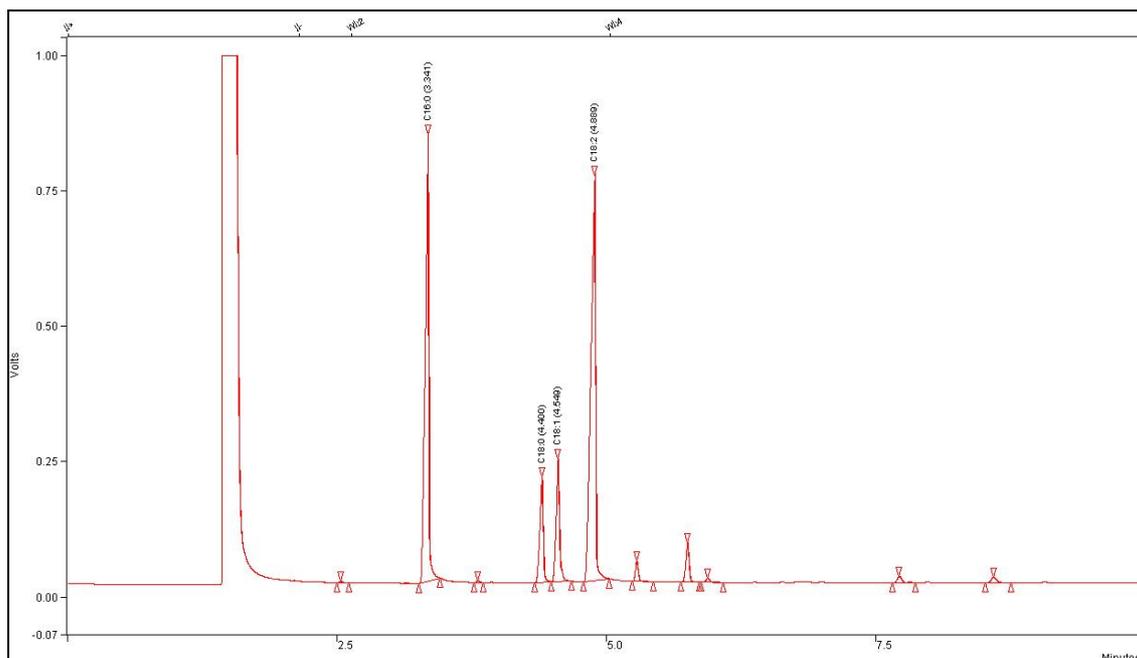


Figura 25: Cromatograma obtido para óleo de café sadio transesterificado na presença de catalisador básico.

O resultado do acompanhamento cinético da reação apresentou o mesmo comportamento observado para óleo de soja.

4.5.4 Óleo da mistura PVA na Presença de Catalisador Ácido

A amostra produzida com óleo de grãos da mistura PVA não separou em duas fases e houve gelificação completa da amostra, ou seja, a amostra adquiriu aspecto gelatinoso próximo de sólido (Figura 27). Esse resultado pode ser explicado pela grande quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo de grãos de café defeituosos. O limite aceito na literatura é de 0,5 % em massa de ácidos graxos livres no óleo, muito inferior aos 10 % obtidos para o óleo da mistura PVA (determinação realizada após o experimento). Considerando o teor de 10 % de ácidos graxos livres no óleo, seriam necessários 23,81 g de catalisador (MeONa 30 %) apenas para neutralizar tais ácidos graxos em reações paralelas de saponificação, quantidade bem superior aos 12,07 g utilizados.



Figura 26: Produto da reação de transesterificação de óleo da mistura PVA na presença de catalisador básico.

Os cromatogramas obtidos para essa amostra são similares aos demais apresentados anteriormente, com picos bem definidos relativos aos ésteres de ácidos graxos. O cromatograma apresentado é referente à última alíquota retirada e pode ser observado na Figura 27.

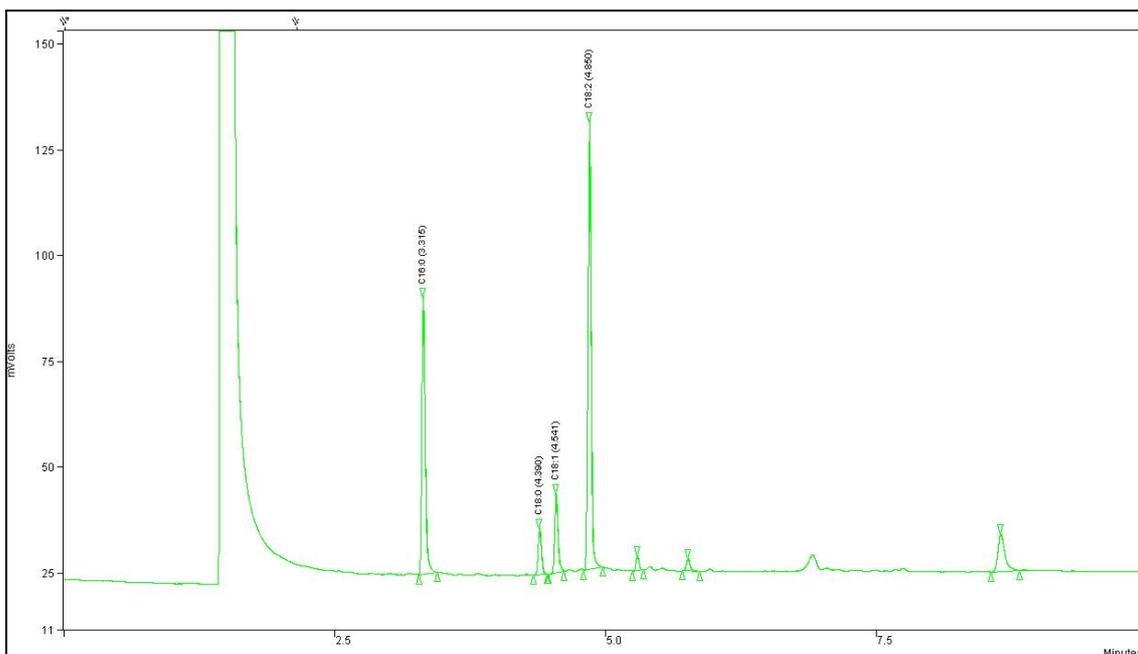


Figura 27: Cromatograma obtido para óleo da mistura PVA transesterificado na presença de catalisador básico.

A variação da conversão da reação de transesterificação de óleo da mistura PVA pode ser observada na Figura 28.

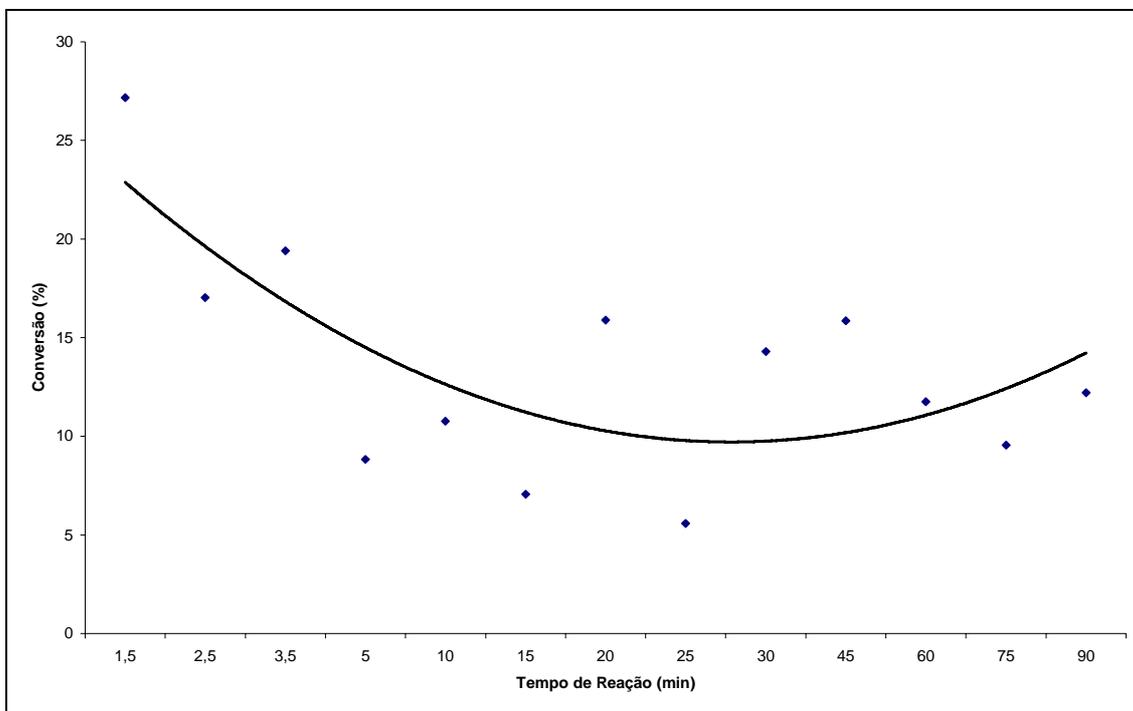


Figura 28: Variação da conversão de triglicerídeos de grãos da mistura PVA em ésteres metílicos com o tempo em presença de metanol e metóxido de sódio.

Novamente, um caráter oscilatório foi observado na variação da conversão com o tempo de reação. O erro no processo de amostragem explica esse fato. Entretanto, pode se notar que os valores para conversão estão significativamente mais baixos que as demais amostras produzidas com metóxido de sódio. Como dito anteriormente, a presença de grandes quantidades de ácidos graxos livres no óleo proveniente da mistura PVA consome o catalisador e produz sabões. O consumo do catalisador e a produção de ácidos graxos saponificados explicam o baixo rendimento e a ausência de uma separação de fases após o fim da reação.

4.6 Otimização de Parâmetros

4.6.1 Óleo de soja

Todos os produtos obtidos com a transesterificação do óleo de soja apresentaram separação de fases com tempo de descanso inferior a 1 hora. Após 24 horas no funil de separação, as fases ricas em ésteres de todas as amostras estavam cristalinas, com exceção da amostra produzida por reação do óleo com metanol a 55 °C durante 30 minutos, que apresentou aspecto ligeiramente opaco. Visualmente, as amostras produzidas com etanol apresentaram separação de fases similar às amostras produzidas utilizando metanol.

Após a separação, houve a remoção do excesso de solvente da fase rica em ésteres. Seis das oito amostras produzidas com óleo de soja apresentaram nova separação de fases. Com a remoção do álcool, o restante do glicerol, que é insolúvel nos ésteres, separou-se dos mesmos. Duas das amostras produzidas não apresentaram uma segunda separação de fase significativa, foram elas as duas amostras produzidas com metanol a 25 °C. As duas novas fases formadas foram separadas e pesadas, o resultado pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18: Fração de solvente presente na fase éster para cada amostra produzida com óleo de soja.

Condições de Reação	Massa total no reator no início da reação (g)	Soma das fases após segunda separação (g)	Massa final total recuperada (%p/p)	Solvente no Éster (g)	Fração do solvente na fase éster (%p/p)
MetOH 25 °C 1 h	101,59	100,05	98	6,55	32
MetOH 25 °C 2 h	101,58	100,06	99	6,54	32
MetOH 55 °C 0,5 h	101,46	96,30	95	8,78	44
MetOH 55 °C 1 h	102,60	94,00	92	4,42	21
EtOH 25 °C 1 h	109,91	106,54	97	14,66	51
EtOH 25 °C 2 h	109,50	106,50	97	13,99	50
EtOH 55 °C 0,5 h	109,57	105,55	96	13,48	48
EtOH 55 °C 1 h	111,00	105,05	95	10,86	38

Percebe-se que após a última separação, a massa final dos produtos recuperados indica que a perda no processo de produção de ésteres metílicos de óleo de soja refinado varia de 1 % a 8 %. Essa variação observada provavelmente se deve às diferenças sistemáticas na manipulação das amostras, não tendo relação direta com o rendimento da reação. É interessante notar que a quantidade de solvente dissolvida na fase éster é

superior para as amostras produzidas com etanol (de 40 % a 50 %) em relação às amostras produzidas com metanol (de 20 % a 30 %). A única exceção é a amostra produzida com metanol a 55 °C durante 30 minutos que teve 44 % do álcool inicial solubilizado na fase rica em ésteres. Essa mesma amostra apresentou aspecto opaco após a separação de fases.

Na Tabela 19, encontram-se os dados relativos ao rendimento da reação. Na terceira coluna, observa-se a massa de ésteres teórica relativa a uma conversão de 100 % da massa de óleo de soja utilizada em cada situação (o procedimento de cálculo é mostrado no Anexo A). Logo em seguida, pode-se observar a massa de ésteres obtida após o término da segunda separação de fases. O rendimento final da reação pode ser observado na última coluna. Os resultados obtidos através de cromatografia gasosa para as amostras na Tabela 19 indicam que a massa final de ésteres é formada estritamente de ésteres metílicos e etílicos.

Tabela 19: Rendimento da reação de transesterificação para cada amostra produzida com óleo de soja.

Condições de Reação	Massa de Óleo (g)	Massa de ésteres para 100% de conversão (g)	Massa de ésteres final (g)	Rendimento (%)
MetOH 25 °C 1 h	80,38	80,47	76,88	95,54
MetOH 25 °C 2 h	80,34	80,43	77,17	95,95
MetOH 55 °C 0,5 h	80,50	80,59	65,06	80,73
MetOH 55 °C 1 h	81,22	81,31	64,70	79,56
EtOH 25 °C 1 h	80,46	84,43	71,11	84,22
EtOH 25 °C 2 h	80,53	84,50	73,85	87,39
EtOH 60 °C 0,5 h	80,60	84,58	69,93	82,68
EtOH 60 °C 1 h	81,62	85,65	72,93	85,15

Primeiramente, analisando-se somente as amostras produzidas com metanol, é interessante notar que a conversão não varia significativamente com o aumento do tempo de reação, para uma mesma temperatura. As reações realizadas à temperatura ambiente (25 °C) apresentaram rendimento 15 % superior às reações realizadas aproximadamente 10 °C abaixo do ponto de ebulição do álcool (55 °C) independentemente do tempo de reação.

Considerando agora apenas as amostras produzidas com álcool etílico, percebe-se um aumento de 3 % na conversão para aumento no tempo de reação a uma mesma temperatura. O aumento da temperatura da reação de 25 °C para 60 °C não provocou aumento significativo da conversão da reação. A amostra produzida a 25 °C com tempo

de reação de 1 hora apresentou rendimento apenas 1 % superior à amostra produzida a 60 °C com mesmo tempo de reação.

Fazendo-se uma comparação entre as duas variedades de álcool utilizadas, o metanol apresentou maior conversão à temperatura ambiente do que qualquer outra amostra produzida. Entretanto, as amostras produzidas com etanol a 60 °C apresentaram rendimentos de 2 % e 5 % superiores às amostras produzidas com metanol a 55 °C para tempo de reação de 30 minutos e 1 hora, respectivamente. Esses resultados indicam que reações realizadas a temperatura ambiente produzem uma maior quantidade ésteres independentemente do tempo de reação ou do álcool utilizado e ainda favorecem uma melhor separação de fases quando o álcool utilizado é o metanol.

Do ponto de vista econômico, no caso de produção em larga escala, esses resultados são importantes já que o gasto com o aquecimento dos reagentes antes e durante a reação não é desprezível.

4.6.2 Óleo de Café Sadio

Completadas as reações de transesterificação, os produtos foram transferidos para funil de separação e descansaram por 24 horas. Um resumo dos aspectos que cada amostra apresentou pode ser observado na Tabela 20. As amostras produzidas com metanol apresentaram uma melhor separação de fases. Todas as amostras produzidas com o uso de etanol não apresentaram uma separação de fases bem definida. Esse fato pode ser explicado pela maior polaridade do etanol, dificultando sua separação dos demais produtos da reação. A presença de ácidos graxos livres no óleo explica a presença de material saponificado (gelificado) nas amostras.

Tabela 20: Condição das separações de fases observadas para amostras produzidas com óleo de grãos de café sadios.

Condições de Reação	Característica da separação de fases
MetOH 25 °C 1 h	Separação de fases bem definida com presença de pequena quantidade de material saponificado na fase superior.
MetOH 25 °C 2 h	Separação de fases bem definida com presença de pequena quantidade de material saponificado na fase superior.
MetOH 55 °C 0,5 h	Separação de fases bem definida com presença de pequena quantidade de material saponificado na fase superior.
MetOH 55 °C 1 h	Separação de fases bem definida com presença de pequena quantidade de material saponificado na fase superior.
EtOH 25 °C 1 h	Sem separação de fases com presença de emulsão e material saponificado.
EtOH 25 °C 2 h	Separação de fases parcial com presença de emulsão e material saponificado na fase éster.
EtOH 60 °C 0,5 h	Sem separação de fases, gelificação e com presença de emulsão.
EtOH 60 °C 1 h	Sem separação de fases com presença de emulsão.

As amostras produzidas com metanol, que apresentaram separação de fases, tiveram o excesso de álcool removido em evaporador rotativo com vácuo a uma temperatura de 80 °C. As amostras foram então transferidas novamente para funis de separação. Logo após o resfriamento das mesmas, todas as amostras gelificaram completamente e adquiriram um aspecto gelatinoso próximo de sólido. Esse comportamento se deve à presença de ácidos graxos saponificados (VICENTE et al., 2004). Visualmente, esses sabões não afetavam a separação de fases, pois estavam solubilizados no álcool não utilizado durante a reação. Com a remoção dos mesmos, houve maior interação dos ésteres metílicos com o material saponificado provocando o aspecto gelatinoso.

Devido à quantidade limitada de óleo disponível e a falta de uma metodologia testada para remoção dos ácidos graxos livres, optou-se por realizar uma resolubilização das amostras em 25 mL de álcool igual ao utilizado na produção dos ésteres, seguida de centrifugação a 2700 rpm com o intuito de facilitar a separação de fases. Todas as amostras apresentaram decantação de material gelificado após a centrifugação. A fase superior foi então separada e o álcool foi novamente extraído em evaporador rotativo. Todas as amostras gelificaram completamente após esse procedimento. Recorreu-se então ao tratamento ácido das amostras com o objetivo de converter os ácidos graxos saponificados em ácidos graxos livres, com o objetivo de impedir a gelificação. Todas as amostras produzidas com óleo de café de grãos sadios foram submetidas a esse tratamento como descrito na metodologia.

Ao longo do tratamento ácido, a coloração da mistura mudou de um vermelho claro para um tom esverdeado, similar à coloração das amostras produzidas com

catalisador ácido. Após o tratamento ácido, as amostras foram centrifugadas e uma nova separação de fases foi observada, evidenciando a neutralização dos sabões na mistura. A fase superior foi removida e transferida para evaporador rotativo para a remoção do excesso de solvente. A seguir, as amostras foram transferidas para béqueres e todas apresentaram coloração opaca próxima de marrom. Nenhum sinal de gelificação foi observado após o tratamento ácido. Análises por cromatografia gasosa foram realizadas para determinar o teor de ésteres etílicos e metílicos nas amostras.

Um cromatograma obtido para amostra transesterificada na presença de etanol (EtOH 55 °C 1 h), que também apresenta picos bem definidos, pode ser observado na Figura 29. Percebe-se a presença de picos relativos à ésteres etílicos (C16:0 Et, C18:0 Et, C18:1 Et e C18:0 Et), juntamente com os picos de ésteres metílicos. Os picos metilados aparecem aqui porque o catalisador utilizado, metóxido de sódio, é comercializado em solução 30 % em metanol. Desse modo, há a presença dos dois álcoois no reator durante a reação de transesterificação.

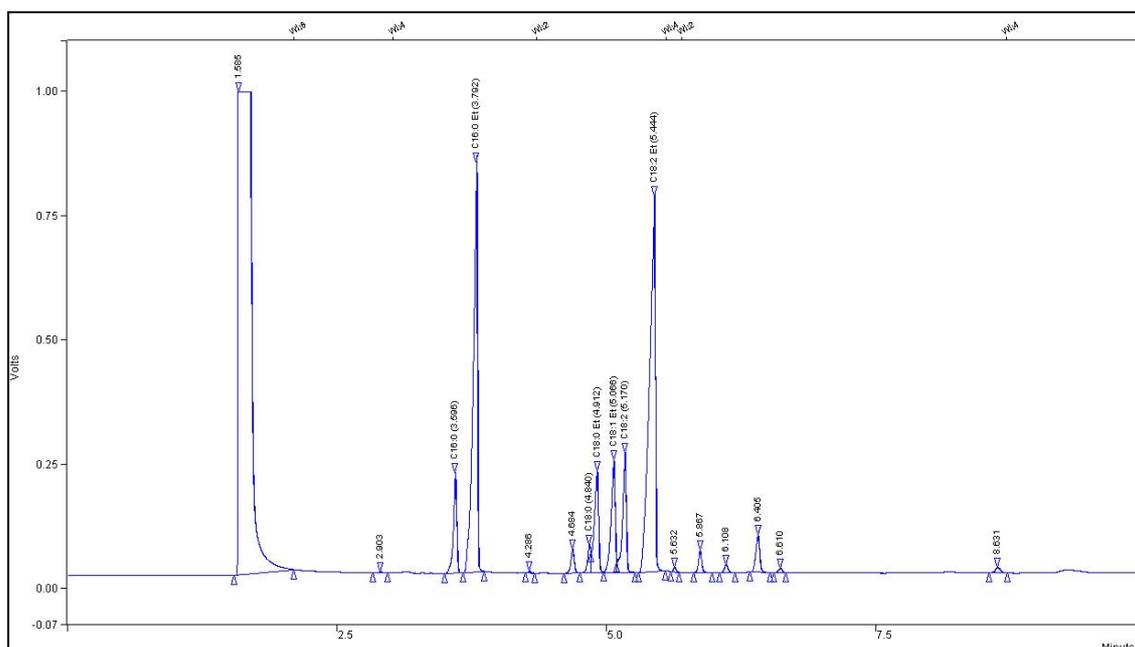


Figura 29: Cromatograma obtido para amostra de óleo de café sadio na presença de etanol (EtOH 55 °C 1 h).

Os resultados para conversão das reações podem ser observados na Tabela 21.

Tabela 21: Conversão das reações de transesterificação realizadas em amostras de óleo de café sadio.

Amostra	Conversão (%)
MetOH 25 °C 1 h	71
MetOH 25 °C 2 h	59
MetOH 55 °C 0,5 h	62
MetOH 55 °C 1 h	60
EtOH 25 °C 1 h	35
EtOH 25 °C 2 h	45
EtOH 60 °C 0,5 h	64
EtOH 60 °C 1 h	64

É interessante notar que a conversão das reações é significativamente inferior à conversão obtida para as amostras produzidas com óleo de soja refinado. Dois fatores colaboram para isso. Primeiramente, não foi realizada a adição de catalisador para compensar a presença de 2,6 % do óleo em ácidos graxos livres. Cerca de 50 % em massa do catalisador pode ter sido neutralizado por ácidos graxos livres, considerando que todo o ácido graxo livre reagiu com o catalisador. Em segundo lugar, outros componentes do óleo, em torno de 20 % em massa para óleo de grãos sadios, poderiam reagir com o catalisador ou mesmo dificultar a interação do mesmo com o álcool. No óleo de soja refinado, composto unicamente por triglicerídeos, nenhum dos dois fatores se aplica.

Considerando agora os casos em que metanol foi o álcool utilizado, pode-se notar uma redução da conversão com o tempo de reação. Esse resultado não corrobora nenhum dado apresentado na literatura. De acordo com VICENTE et al. (2004), a polaridade dos sabões aumenta a solubilidade dos ésteres na fase rica em glicerol. Como a fase rica em glicerol foi separada da fase rica em éster antes do processo de limpeza e do tratamento ácido, parte dos ésteres produzidos ficou retido na mesma e na fração de material gelificado removido durante centrifugação, comprometendo o balanço de massa utilizado no cálculo do rendimento. Perdas na manipulação das amostras também podem ter contribuído para os diferentes rendimentos.

Para os casos em que etanol foi utilizado, uma comparação entre os rendimentos é possível, já que toda a massa proveniente do reator também foi submetida ao tratamento ácido, com exceção da amostra produzida a 25 °C com tempo de reação de 2 horas. De qualquer forma, o rendimento dessa amostra é superior a 45 %. Aqui, o aumento do tempo da reação aumentou também a conversão para reações realizadas a

25 °C, como descrito na literatura. Não houve aumento do rendimento com o tempo de reação para amostras produzidas a 60 °C.

4.6.3 Óleo da Mistura PVA

Considerando os resultados obtidos para óleo de café de grãos sadios, a determinação da acidez do óleo da mistura PVA foi realizada. O valor encontrado, 10 % de acidez, muito acima do limite de 0,5 % impossibilitaria a reação com massa de catalisador de 1 % do peso de óleo. A quantidade de catalisador utilizada foi então calculada para neutralizar todos os ácidos graxos livres e ainda para facilitar a reação de transesterificação.

No momento da adição do álcool e catalisador ao óleo, também à temperatura da reação, podia-se observar a saponificação instantânea dos ácidos graxos livres. Visualmente, a viscosidade da mistura no reator aumentou consideravelmente para depois voltar a baixar, devido à conversão de triglicerídeos em ésteres alquila. Terminada a reação, a mistura foi então transferida para béqueres e resfriada a temperatura ambiente. Todas as amostras se tornaram pastosas com o resfriamento e próximas de sólidas com a evaporação do álcool em excesso ao longo do tempo.

Todas as amostras produzidas foram então submetidas ao tratamento ácido. Após a centrifugação todas separam em duas fases, que podiam ser facilmente visualizadas no interior dos tubos utilizados com a centrífuga. A fase superior foi então separada e o solvente adicionado no tratamento ácido, removido em evaporador rotativo. Alíquotas foram retiradas e analisadas em cromatógrafo a gás. Os picos produzidos estão bem definidos e o cromatograma pode ser observado na Figura 30.

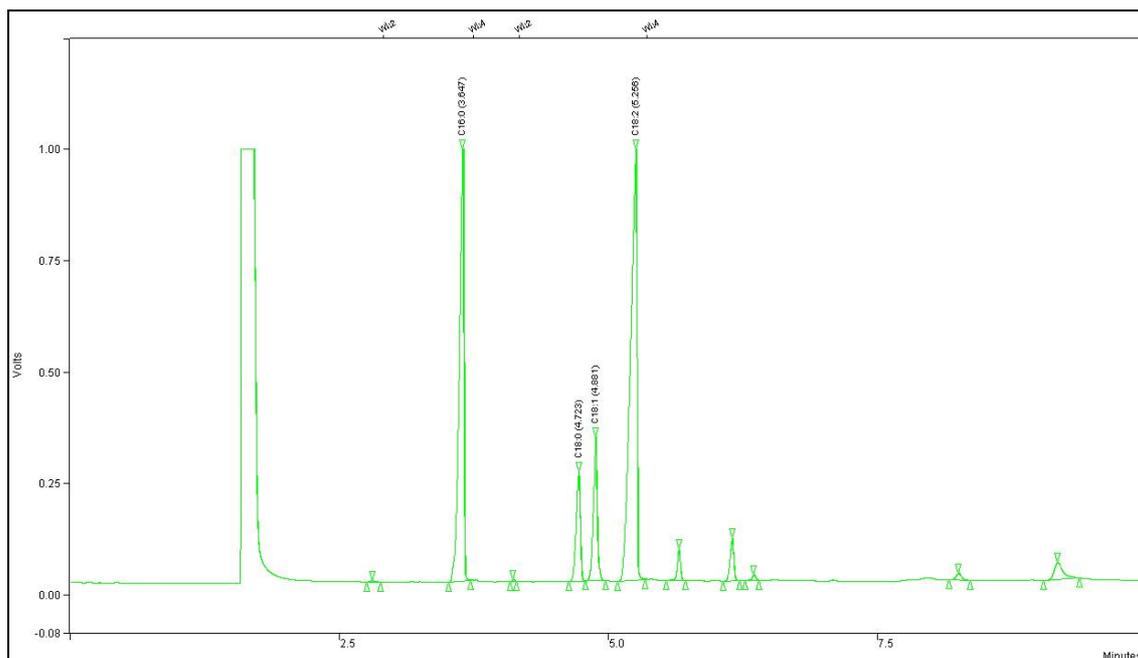


Figura 30: Cromatograma obtido para amostra de biodiesel produzido com óleo da mistura PVA.

Na Tabela 22, o rendimento da reação para cada amostra produzida pode ser observado.

Tabela 22: Rendimento das reações de transesterificação realizadas com óleo da mistura PVA em diversas condições.

Amostra	Rendimento (%)
Biodiesel (MetOH 25 °C 1 h)	74,37
Biodiesel (MetOH 25 °C 2 h)	66,17
Biodiesel (MetOH 55 °C 0,5 h)	67,54
Biodiesel (MetOH 55 °C 1 h)	70,86
Biodiesel (EtOH 25 °C 1 h)	71,95
Biodiesel (EtOH 25 °C 2 h)	73,14
Biodiesel (EtOH 60 °C 0,5 h)	54,78
Biodiesel (EtOH 60 °C 1 h)	71,25

Novamente, os valores apresentados são inferiores aos obtidos para a reação de transesterificação do óleo de soja. Aqui, além da presença, no óleo, de substâncias que não participam da reação, a alta viscosidade da mistura no reator, devido à elevada quantidade de ácidos graxos livres saponificados, pode ter dificultado o contato entre os reagentes.

Para todas as amostras, o aumento do tempo de reação acarretou em maior rendimento da reação, com exceção da amostra produzida a 25 °C com metanol, para a qual o rendimento reduziu em 8 %. A maior diferença pode ser observada para as

amostras que utilizaram o etanol a 60 °C. Houve um aumento de 16 % na conversão para 30 minutos a mais de reação. Para as reações com metanol a 55 °C e com etanol a 25 °C, os rendimentos aumentaram em 3 % e 1 % com o aumento do tempo de reação, respectivamente.

O rendimento das reações para temperaturas 10 °C abaixo do ponto de ebulição da mistura foram similares com tempo de reação de 1 hora, mas para duração de 30 minutos, a reação realizada com metanol apresentou um rendimento 20 % superior (68 % para metanol, contra 55 % para etanol). Para reações realizadas a temperatura de 25 °C, o rendimento varia pouco, de 71 % a 74 %, com exceção da amostra produzida com metanol a 25 °C com a reação durando 2 horas.

Como observado também para soja, os resultados sugerem que pode ser mais vantajoso produzir biodiesel à temperatura de 25 °C, sem necessidade de aquecer os reagentes, mesmo que uma reação mais longa seja necessária. A utilização do etanol como álcool é encorajada já que é proveniente de fonte renovável, produzido em larga escala no Brasil e evitaria a importação de grandes quantidades de metanol de petróleo.

4.7 Características do Combustível

4.7.1 Viscosidade

Os resultados obtidos para a determinação da viscosidade cinemática de óleo de soja e das amostras de biodiesel produzidas com o mesmo, podem ser observados na Tabela 23. É interessante notar que a diferença entre a viscosidade do óleo e das amostras de biodiesel foi da ordem de 10 vezes, valor tido na literatura como usual. Não há diferença entre as viscosidades das amostras independentemente das condições utilizadas na produção das mesmas. USTA (2005), determinou a viscosidade cinemática para amostras de biodiesel produzidas com óleo de sementes de tabaco e o valor encontrado, a 40 °C foi de 3.5 mPas, valor muito próximo ao obtido nesse trabalho (5 mPas) a temperatura de 25 °C.

Tabela 23: Viscosidade do óleo de soja e das amostras de ésteres alquila produzidas.

Soja	
Temperatura: 25 °C	
Amostra	Viscosidade (mPa·s)
Óleo	43 ± 1
Biodiesel (Metanol 25 °C 1h)	5 ± 1
Biodiesel (Metanol 25 °C 2h)	6 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 0,5h)	6 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 1h)	5 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 1h)	5 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 2h)	6 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 0,5h)	5 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 1h)	5 ± 1

As viscosidades do óleo de café sadio e das amostras produzidas podem ser observadas na Tabela 24. A diferença aqui, entre a viscosidade do óleo e das amostras produzidas, é ainda mais expressiva que para o óleo de soja. A viscosidade foi reduzida em mais de 30 vezes com a realização da reação de transesterificação em amostras de óleo de café sadio independentemente das condições utilizadas. A viscosidade do óleo de café é cerca de quatro vezes maior que a viscosidade do óleo de soja. Essa diferença se dá devido ao processo de refino ao qual o óleo de soja foi submetido. O óleo de soja refinado é composto estritamente de triglicerídeos, enquanto no óleo de café sadio o teor dos mesmos é de 80 %. Os outros constituintes do óleo de café são responsáveis pelo aumento adicional na viscosidade do óleo.

Tabela 24: Viscosidade do óleo de café de grãos sadios e das amostras de ésteres alquila produzidas.

Café Sadio	
Temperatura: 28 °C	
Amostra	Viscosidade (mPa·s)
Óleo	169 ± 2,5
Biodiesel (Metanol 25 °C 1h)	3 ± 1
Biodiesel (Metanol 25 °C 2h)	3 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 0,5h)	3 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 1h)	3 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 1h)	3 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 2h)	4 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 0,5h)	4 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 1h)	4 ± 1

Os resultados para viscosidade cinemática de óleo de café da mistura PVA e as amostras produzidas com o mesmo podem ser observados na Tabela 25. Todas as amostras de biodiesel apresentaram viscosidades semelhantes e cerca de 25 vezes menores que o óleo cru. O impacto da transesterificação na viscosidade do biodiesel é inferior no caso do óleo da mistura PVA. Aqui, o biodiesel é 25 vezes menos viscoso, contra uma redução na viscosidade de 30 vezes para óleo de grãos sadios. Essa diferença pode ser explicada pela natureza e quantidade das substâncias, com exceção dos triglicerídeos, presentes nos óleos (25 % para mistura PVA e 20% para grãos sadios).

Tabela 25: Viscosidade do óleo da mistura PVA das amostras de ésteres alquila produzidas.

Café PVA	
Temperatura: 28 °C	
Amostra	Viscosidade (mPa·s)
Óleo	169 ± 2,5
Biodiesel (Metanol 25 °C 1h)	5 ± 1
Biodiesel (Metanol 25 °C 2h)	7 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 0,5h)	5 ± 1
Biodiesel (Metanol 55 °C 1h)	8 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 1h)	5 ± 1
Biodiesel (Etanol 25 °C 2h)	5 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 0,5h)	4 ± 1
Biodiesel (Etanol 60 °C 1h)	6 ± 1

4.7.2 Densidade

Os resultados obtidos para densidade dos óleos utilizados são encontrados na Tabela 26. A densidade do biodiesel é ligeiramente inferior à densidade dos óleos vegetais, com exceção do biodiesel da mistura PVA, que é cerca de 10 % mais viscoso que o óleo não modificado. Não há diferença significativa na densidade para amostras produzidas com um mesmo tipo de óleo. Amostras de biodiesel de soja têm densidade pouco inferior às amostras de óleo de café, tanto de grãos sadios quanto da mistura PVA. Isso provavelmente se deve à presença de compostos remanescentes do óleo de café, como pigmentos e outras substâncias, em meio aos ésteres.

Tabela 26: Densidade de óleos e biodiesel produzidos.

Amostra	Soja	Café Sadio	Café PVA
	Densidade (g/ml)	Densidade (g/ml)	Densidade (g/ml)
Óleo	0,9151	1,0740	0,8049
Metanol 25 °C 1h	0,8775	0,8925	0,8954
Metanol 25 °C 2h	0,8766	0,8993	0,8950
Metanol 55 °C 0,5h	0,8771	0,8998	0,8955
Metanol 55 °C 1h	0,8767	0,8925	0,8941
Etanol 25 °C 1h	0,8735	0,8912	0,8901
Etanol 25 °C 2h	0,8722	0,8965	0,8900
Etanol 60 °C 0,5h	0,8725	0,8962	0,8889
Etanol 60 °C 1h	0,8721	0,8969	0,8899

4.7.3 Poder Calorífico Superior

O poder calorífico superior (PCS) para as amostras selecionadas pode ser observado na Tabela 27. Para o óleo de soja, percebe-se um aumento no PCS de 5 % para ésteres metílicos e etílicos em relação ao óleo. Era esperado um maior aumento do PCS para ésteres etílicos já que, de acordo com dados da literatura, seu poder calorífico é superior ao dos ésteres metílicos. Para óleo de café sadio, não houve aumento significativo ($< 1\%$) do poder calorífico superior em relação ao óleo cru. Isso pode ser explicado pela presença de outros compostos no biodiesel já que o mesmo é proveniente de óleo não refinado. Já para biodiesel produzidos a partir de óleo da mistura PVA, o aumento do PCS foi da ordem de 2,7 % e 3,6 % para ésteres metílicos e etílicos respectivamente.

Tabela 27: Poder Calorífico Superior (PCS) para óleos vegetais e biodiesel produzidos.

Amostra	PCS (cal/g)	PCS (kJ/kg)
Óleo de Soja	8893	37173
Biodiesel (Soja Metanol 55 °C 1h)	9354	39100
Biodiesel (Soja Etanol 60 °C 1h)	9363	39137
Óleo Café Sadio	9128	38155
Biodiesel (Café Sadio Metanol 55 °C 1h)	9210	38498
Biodiesel (Café Sadio Etanol 60 °C 1h)	9138	38197
Óleo Café PVA	8951	37415
Biodiesel (Café PVA Metanol 55 °C 1h)	9190	38414
Biodiesel (Café PVA Etanol 60 °C 1h)	9277	38778

4.7.4 Avaliação Segundo Norma Técnica

Como as características acima são importantes para a utilização do biodiesel como combustível, uma comparação com as especificações exigidas pela norma européia DIN EM 14214 é realizada na Tabela 28. Nessa tabela, também encontram-se os valores obtidos para biodiesel de sementes de tabaco (USTA, 2005) e de diesel No.2. Essa comparação é interessante já que esses são uns dos poucos dados publicados na literatura referentes a transesterificação direta de óleo não refinado. A amostra escolhida foi a produzida a 55 °C com metanol, já que é a que mais se aproxima das condições de reação utilizadas por USTA, 2005.

Tabela 28: Comparação entre diferentes biodiesel e Diesel No. 2 (adaptado de USTA, 2005).

Propriedade	Unidade	Mínimo	Máximo	Biodiesel Tabaco	Biodiesel Café		Biodiesel de Soja	Diesel No. 2
					PVA	Sadio		
Densidade	Kg/m ³	860	900	886,8	894,1	892,5	876,7	841,5
Viscosidade	mm ² /s	3,5	5	3,5**, 6*	8*	3*	5*	2,9**
PCS	kJ/kg	-	-	39811	38414	38498	39100	44631

* Valor a 25 °C; ** Valor a 40°C.

Analisando-se os valores para densidade, é interessante notar que todos os biodiesel mostrados na Tabela 28 estão dentro dos limites aceitos pela norma e são cerca de 5 % superiores à densidade do diesel comum. A densidade do biodiesel de tabaco é ligeiramente superior à do biodiesel produzido com óleo de soja e inferior aos biodiesel produzidos com óleo de café. Para a viscosidade, é importante notar que enquanto a determinação da mesma para biodiesel de tabaco, café e soja foi realizada a temperatura ambiente, a viscosidade do diesel foi determinada a 40 °C e através de metodologia diferente. Assim sendo, uma comparação precisa fica impossibilitada. Entretanto, observa-se que a viscosidade de biodiesel de tabaco a 25 °C só é inferior à viscosidade do biodiesel da mistura PVA. O poder calorífico do diesel é cerca de 13 % superior aos biodiesel produzidos nesse trabalho e 10 % superior ao biodiesel de sementes de tabaco. Todas essas diferenças podem ser atribuídas ao fato de haver uma grande quantidade de impurezas nos biodiesel produzidos.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A mistura PVA utilizada é composta majoritariamente de grãos sadios seguidos de grãos verdes, ardidos e pretos. O teor de ácidos graxos livres é superior no óleo da mistura PVA. O teor de umidade nos óleos estudados é baixo. O acompanhamento das reações de transesterificação foi realizado, mas devido a problemas no processo de amostragem, um perfil regular não foi observado. As reações efetuadas na presença de catalisador básico apresentaram duas fases após o término da reação para óleo de soja e para café sadio. Para óleo de café da mistura PVA os produtos da reação gelificaram devido à grande quantidade de ácidos graxos livres saponificados. A reação efetuada para óleo de soja com catalisador ácido apresentou separação de fases com o cessar da agitação. Houve formação de borra e nenhuma separação de fases para reação realizada com óleo de café sadio na presença de catalisador ácido. A interação do catalisador com impurezas presentes no óleo inviabilizou sua utilização.

Com relação à otimização de parâmetros, apenas as amostras produzidas com óleo de soja apresentaram separação de fase efetiva. Todas as amostras produzidas com óleo da mistura PVA solidificaram após o término da reação. As amostras produzidas com óleo de grãos de café sadios apresentaram separação de fases apenas parcial e todas as amostras gelificaram após a remoção do excesso de solvente. O tratamento ácido foi realizado com sucesso em todas as amostras de óleo de café (sadio e mistura PVA). Em todos os casos houve separação de fases mediante centrifugação. Observou-se um maior rendimento para as reações realizadas com óleo de soja. A presença de impurezas e ácidos graxos livres nos óleos de café explica essa diferença. O aumento da temperatura acarreta o aumento da conversão.

A transesterificação do óleo provocou redução significativa da viscosidade em todos os casos. A densidade do biodiesel produzido é menor que do óleo, para óleo de soja e de grãos de café sadios. Houve ligeiro aumento da densidade para biodiesel produzido com óleo da mistura PVA. O poder calorífico superior aumentou, comparando-se o óleo com o biodiesel, para soja e para a mistura PVA. Não houve alteração entre óleo e biodiesel de grãos de café sadio. Diferenças nas impurezas presentes nos óleos podem explicar tais comportamentos. O biodiesel obtido para as três fontes está dentro dos limites estabelecidos por norma europeia, considerando-se os resultados de densidade, viscosidade e poder calorífico superior. Todas as amostras,

quando comparadas com diesel comum, apresentaram valores de densidade e viscosidade ligeiramente superior enquanto os valores de poder calorífico foram ligeiramente inferiores.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a produção de biodiesel a partir de óleo de café de grãos defeituosos é viável. Aparentemente não existe empecilho na utilização de etanol como álcool na reação de transesterificação, desde que o óleo não contenha alto teor de ácidos graxos livres. A utilização de catalisador ácido não é viável em óleos não refinados. A reação de transesterificação apresenta um bom rendimento mesmo em temperatura ambiente, o que é extremamente vantajoso economicamente.

Diante dos resultados aqui obtidos, propõe-se, para futuros estudos, visando a produção de biodiesel de grãos defeituosos de café:

- avaliação comparativa entre a quantidade de defeitos na mistura PVA e o teor de ácidos graxos livres no óleo;
- avaliação de procedimentos para remoção das impurezas do óleo com a finalidade de se utilizar catalisadores ácidos;
- avaliação de procedimentos para remoção de ácidos graxos livres do óleo com a finalidade de aumentar o rendimento da reação, assim como prevenir o uso em excesso de catalisador básico e facilitar a separação de fases; e
- avaliação do uso de outros catalisadores básicos (KOH e NaOH) de menor custo que o metóxido de sódio.

6. Bibliografia

- ABIC (Associação Brasileira da Indústria de café). Estatísticas do consumo interno. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/> >. Janeiro 2004. Acesso em 25 de Maio de 2004.
- ACH Food Companies, Inc. Trans-Fatty Acid Brochure. Disponível em: < <http://www.humko.com> >. Maio de 2004. Acesso em 25 de Maio de 2004.
- AHOUISSOUSI, N. B. C.; WETZSTEIN, ME. A Comparative Cost Analysis of Biodiesel, Compressed Natural Gas, Methanol, and Diesel for Transit Bus Systems. *Resource and Energy Economics*, v. 20, p. 1 -15, 1997.
- ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, F.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A. Catalytic production of Biodiesel from Soy-bean Oil, Used Frying Oil and Tallow. *Biomass e Bioenergy*, vol. 18, p.515-527, 2000.
- AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O.; Experimental Evaluation of the Transesterification of Waste Palm Oil into Biodiesel. *Bioresource Technology*, Vol. 85, p. 253-256, 2002
- AL-WIDYAN, M. I.; TASHTOUSH, G.; ABU-QUDAIS, M. Utilization of Ethyl Ester of Waste Vegetable Oils as Fuel in Diesel Engines. *Fuel Processing Technology*, vol. 76, p.91-103, 2002.
- ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PEREZ, C.; RAMIREZ, A. I. Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification. *Bioresource Technology*. Vol. 83. p. 111-114. 2002.
- AOAC Method 14.029, in *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*. 10th ed. Washington, DC, 1965.

APF (Agence France-Presse). EUA podem voltar à Organização Internacional do Café, diz Powell. Disponível em: < <http://noticias.uol.com.br/> >. Março 2004. Acesso em 17 de Abril de 2005.

ASG RENAISSANCE. Biodiesel End-user Survey: Implications for Industry Growth – Final Report Out. Disponível em: < <http://www.biodiesel.org/> >. Fevereiro 2004. Acesso em Abril de 2004.

BALZER, H. H. Acids in Coffee. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. *Coffee: Recents Developments*. Blackwell Science, 2001.

BARROS JÚNIOR, M. C. Avaliação de Alternativas de Utilização de Grãos Defeituosos de Café na Indústria Alimentícia. Dissertação de Mestrado, *Faculdade de Farmácia*. 2004.

BÁRTHOLO, G.F.; GUIMARÃES, P.T.G. Cuidado na colheita e preparo do café. *Informe Agropecuário*, v. 18, n. 187, p. 33-42, 1997.

BRADBURY, A.G.W. Carbohydrates. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. *Coffee: Recents Developments*. Blackwell Science, 2001.

BENDER, M. Economic Feasibility Review for Community-scale Farmer Cooperatives for Biodiesel. *Bioresource Technology*, vol. 70, p. 81-87, 1999.

BOCKEY, D. Biodiesel Production and Marketing in Germany: The Situation and Perspective. Disponível em: < <http://www.ufop.de/> >. Acesso em Dezembro de 2002.

BOEHMAN, A. L. Biodiesel Production and Processing. *Fuel Processing Technology*. In Press. 2004.

BONDIOLI, P. The Preparation of Fatty Acid Ethers by Means of Catalytic Reactions. *Topics in Catalysis*, Vol. 27, Nos. 1-4, p. 77-82, 2004

- BUNGAY, H. R. Confessions of a Bioenergy Advocate. *TRENDS in Biotechnology*. Vol. 22. No. 2. Fevereiro, 2004.
- CAIXETA, G. Z. T.; ROSADO, P. L.; LIMA, J. E.; GOMES, M. F. M. Parcelas de Participação, Qualidade e Preço do Café no Mercado Mundial. EPAMIG, 2000.
- CARDONE, M.; MAZZONCINI, M.; MENINI, S.; ROCCO, V.; SENATORE, A.; SEGGIANI, M.; VITOLO, S. Brassica Carinata as an Alternative Oil Crop for the Production of Biodiesel in Italy: Agronomic Evaluation, Fuel Production by Transesterification and Characterization. *Biomass and Energy*, 25, p 623 – 636, 2003.
- ÇETINKAYA, M.; KARAOSMANOĞLU, F. Optimization of Base-catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. *Energy and Fuels*. Vol. 18. p. 1888-1895. 2004.
- CHOO, Y.; MA, A. Plant Power. *Chemistry and Industry*. 21 Agosto de 2000.
- CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: Chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985.
- CLARKE, R. J. Water and Mineral Contents. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: Chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 83-152.
- CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. *Coffee: Recent Developments*. Blackwell Science, 2001
- CLIFFORD, M. N. Chlorogenic Acids. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 83-152.
- COELHO, K.F. *Avaliação química e sensorial da qualidade do café de bebida estritamente mole após a inclusão de grãos defeituosos*. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2000. 96 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência dos Alimentos).

- DA SILVA, F. N.; PRATA, A. S.; TEIXEIRA, J. R. Technical feasibility assessment of Oleic Sunflower Methyl Ester Utilisation in Diesel Bus Engines. *Energy Conversion and Management*. Vol. 44. p. 2857-2878, 2003.
- DIESEL FUEL NEWS. Soy Farmers U.S. House Bills to Reserve Huge Tax Brake Only for Soy Biodiesel, Block Waste-fat Biodiesel. Julho de 2002.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E., LÓPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M. Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production. *Energy and Fuels*. Vol. 18, p. 77-83, 2004.
- EBB (European Biodiesel Board). Statistics: The UE Biodiesel Industry. Disponível em: < <http://www.ebb-eu.org/> >. Maio de 2005. Acesso em 21 de Maio de 2005.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol. *Energy and Fuels*, Vol. 16, p. 443-450, 2002.
- ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38. p. 2927-2931. 1999.
- FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, F. C. Polifenóis, sólidos solúveis totais, açúcares totais, redutores e não-redutores em grãos de café arábica e conilon. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2, 2001, Vitória. p. 1574-1579.
- FOLSTAR, P. Lipids. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: Chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 203-222.
- FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. Physical and Chemical attributes of defective Crude and Roasted Coffee Beans, *Food Chemistry*, in press, 2004.

- FUKUDA, H.; KONDO A.; NODA H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol 92, No. 5, p. 405-416, 2001.
- GOODRUM, J. W. Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow. *Biomass and Bioenergy* 22, p. 205-211, 2002.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo: O Instituto, 1985.
- ICO (International Coffee Organization). Coffee Trade Statistics. Disponível em: < <http://www.ico.org/> >. Fevereiro 2005. Acesso em 17 de Abril de 2005.
- ILLY, A.; VIANI, R., *Espresso Coffee: The Chemistry of Quality*. London: Academic Press Limited, 1995. 253 p.
- ILLY, E. The complexity of coffee. *Scientific American*, p.72-77, Junho de 2002.
- JHAM, G. N.; VIDAL, H. M.; VELIKOVA, R.; NIKOLOVA_DAMYANOVA, B.; CECON, P. R. Classes de lipídeos e triacilgliceróis em café: Efeitos do tipo de café e métodos de secagem. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000, Poços de Caldas. Simpósio... 2000. p. 723-725.
- KARAOŞMANOĞLU, F.; CIGIZOĞLU, K. B.; TÜTER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. *Energy & Fuels*. Vol. 10. p. 890-895. 1996.
- KNOTHE, G. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KROPLIEN, U., *Green and Roasted Coffee Tests*, Gordian, Hamburg, 1963.
- LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de café. *B. CEPPA (Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos)*, v.19, n. 2, p. 319-341, 2001.

- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M., *Princípios de Bioquímica*. 2ed. São Paulo. Sarvier, 1995
- LEUNG, D. Y. C. Development of a Clean Biodiesel Fuel in Hong Kong Using Recycled Oil. *Water Air and Soil Pollution*, Vol. 130, p277-282, 2001
- LOPES, L. M. V.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G. Variação no teor de açúcares totais, redutores e não redutores de grãos crus e torrados de sete cultivares de café (*Coffea arábica* L.). In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1, 2000, Poços de Caldas. Simpósio... Brasília: Embrapa Café de MINAS PLAN, 2000. p. 712-719.
- MA, F.; HANNA M. Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, vol. 70 p.1-15, 1999.
- MACRAE, R. Nitrogenous Components. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: Chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 83-152.
- MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Informe Estatístico do Café. Ano 8, Volume 12. Dezembro de 2004
- MARTIN, D.; Cannell, W.; Gwilliam, K. Reducing the impact of Freight Transport on Global Warming: The Potential of Technical Solutions. *World Transport Policy & Practice*, Vol. 1, No. 2, p. 11-17, 1995.
- MAZZAFERA, P.; SOAVE, D.; ZULLO, M.A.T.; GUERREIRO, O.F. *Oil content of green beans from some coffee species*. *Bragantia*, v. 57, 1998.
- MAZZAFERA, P. *Chemical composition of defective coffee beans*. *Food Chem.*, v. 64, p. 547-554, 1999.

- MME (Ministério das Minas e Energia). Governo Federal Autoriza Uso Comercial do Biodiesel. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/> >. Dezembro de 2004. Acesso em 17 de Abril de 2005.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions. *Biomass and Bioenergy*, vol 20, p. 317-325, 2001.
- MORETTO, E.; FETT, E. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1998. 150p.
- MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel e Co-product. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 19 -24, 1996.
- NBB (National Biodiesel Board) Biodiesel as a Greenhouse Gas Reduction Option. Disponível em < <http://www.biodiesel.org> >. Março de 2004. Acesso em 17 de Abril de 2005.
- NBB (National Biodiesel Board) Uses for Methyl Ester, Glycerol. Disponível em < <http://www.biodiesel.org> >. Setembro de 1996. Acesso em 17 de Abril de 2005.
- NIKOLOVA-DAMYANOVA, B.; VELIKOVA, R.; GULAB, N.J. *Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil*. *Food Res. Int.*, v. 31, p. 479-486, 1998.
- O ESTADO DE SÃO PAULO. Brasil Volta a Apostar na Alternativa do Biodiesel. Disponível em: < <http://www.estadao.com.br/ciencia/noticias/2004/jun/28/135.htm> >. Junho 2004. Acesso em 6 de Julho de 2004.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; BARROS JÚNIOR, M. C. Avaliação Preliminar da Viabilidade de Produção de Biodiesel a Partir de Grãos Defeituosos de Café. *Revista Brasileira de Armazenamento*. N. 7, p. 74-77, 2003

- OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS JÚNIOR, M. C. Proximate Composition and Fatty Acids Profile of Green and Roasted Defective Coffee Beans. *Lebensm. Wiss. Und Technol.*, in press. 2005
- PEREIRA, R. G. F. A.; BORÉM, P. M.; VILELA, T. C.; BARRIOS, E. B. Avaliação da composição química de cafés (*Coffea arabica L.*) da região do Alto Rio Grande – Sul de Minas Gerais. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2, 2001, Vitória. P. 1466-1472.
- PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography*, Vol. 697, Issues 1-2, Pages 461-468, 21 April 1995.
- RANESES, A. R.; GLASER, L. K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. Potential Biodiesel Markets and their Economic Effects on the Agricultural Sector of the United States. *Industrial Crops and Products*. Vol. 9. p. 151-162. 1999.
- RANVINDRANATH, R.; YOUSUF ALI KHAN, R.; OBI REDDY, T. Composition and characteristics of Indian coffee bean, spent grounds and oil. *J. Food. Agric.*, Londres, v. 23, n.3, p. 307-310, 1972.
- ROMANOW, S. Biodiesel – A Fungible and Eco-friendly Fuel. *Hydrocarbon Processing* (Editorial). Agosto 2003.
- SCHARMER, K. Alternative Fuels from Renewable Resources. National Biodiesel Board. Disponível em < <http://www.biodiesel.org> > Janeiro de 1999.
- SINDICAFÉ (Sindicato da Indústria de Café). Noções práticas de classificação e degustação de café. Apostila do curso. Belo Horizonte, MG. 2003. 39 p.
- SIVETZ, M.; DESROSIER, N. W. *Coffee technology*. Westport, Connecticut: AVI Publishing Company, 1979. 716p.

- SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. Lipids. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. *Coffee: Recent Developments*. Blackwell Science, 2001.
- STREULI, H. SCHWAB-VON BÜREN, H. and HESS, P., *Mitt Geb. Lebensm. Unters. Hyg.*, 1966, 57, 142-6.
- TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of Used Frying Oil. *Fuel Processing Technology*, Vol. 81, p. 1-6, 2003
- TRUGO, L. C. Carbohydrates. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed.) *Coffee: chemistry*. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 83-152.
- TURATTI, J.M. *Extração e caracterização de óleo de café*. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2, 2001, Vitória, *Simpósio ...* p. 1533-1539.
- UFOP (Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen) *Biodiesel capacity in Germany 2006*. Disponível em < <http://www.ufop.de> > Maio de 2005.
- USTA, N. Use of Tobacco Seed Oil Methyl Ester in a Turbocharged Indirect Injection Diesel Engine. *Biomass & Bioenergy* 28. p. 77-86, 2005.
- VAN DYNE, D. L.; WEBER, J. A.; BRASCHLER, C. H. Macroeconomic Effects of a Community-Based Biodiesel Production System. *Bioresource Technology* Vol. 56. p. 1-6. 1996.
- VARMAN, A.H.; SUTHERLAND, J. P. *Bebidas: Tecnologia, Química e Microbiologia*. Espanha: Acribia, 1997. p. 197 - 263.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems. *Bioresource Technology*. Vol. 92, p. 297-305, 2004.

ZAPPI, M.; HERNANDEZ, R.; SPARKS, D.; HORNE, J.; BROUGH, M.; ARORA, S. M.; MOTSENBOCKER, W. D. A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry. MSU E-TECH Laboratory Report ET-03-003. 2003.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment. *Bioresource Technology*, vol. 89, p. 1-16, 2003.

ANEXO A

Determinação da Conversão Total de Triglicerídeos em Ésteres
Metílicos ou Etílicos e em Glicerol

O cálculo da conversão total de triglicerídeos em ésteres metílicos e etílicos foi realizado em duas etapas. Primeiramente, a massa molar de cada ácido graxo e o teor dos mesmos em cada óleo foram utilizados para calcular a massa molar média (ponderada) característica das misturas de triglicerídeos e ácidos graxos livres, assim como dos ésteres metílicos e ésteres etílicos originados da transesterificação dos mesmos. Esse procedimento foi realizado para óleos de soja e café (Tabela A1). O teor desses ácidos graxos foram obtidos na literatura (BARROS JUNIOR, 2004;). A conversão total em massa de ésteres metílicos ou etílicos e glicerol foi então calculada para cada óleo considerando que todas as moléculas de triglicerídeos foram convertidas em uma molécula de glicerol e três moléculas de ésteres de acordo com as Equações A1 e A2.

Equação A1:

$$ME = \frac{Mo}{MMo} \cdot 3 \cdot MME$$

Onde:

ME = Massa do éster metílico ou etílico

Mo = Massa do óleo 100% triglicerídeo

MMo = Massa molar média do óleo

MME = Massa molar média do éster metílico ou etílico

Equação A2:

$$MG = \frac{Mo}{MMo} \cdot MMG$$

Onde:

MG = Massa de glicerol

MMG = Massa molar do glicerol

Um exemplo em que 80 gramas de triglicerídeos são transesterificados pode ser observado também na Tabela A1. 80 gramas de óleo de café são convertidos em 80,09 gramas de ésteres metílicos e 8,54 gramas de glicerol. O mesmo óleo de café transesterificado na presença de etanol produz 83,99 gramas de ésteres etílicos e 8,54 gramas de glicerol.

Tabela A1: Cálculo da conversão total de triglicerídeos em ésteres metílicos e etílicos.

	Massa Molar (g/mol)			Teor (%p/p)							
	Ácidos Graxos	Ésteres Metílicos	Ésteres Etílicos	Ácidos Graxos		Triglicerídeos		Ésteres Metílicos		Ésteres Etílicos	
				Café	Soja	Café	Soja	Café	Soja	Café	Soja
Palmítico	256	270	284	0,34	0,102	0,34	0,102	0,34	0,102	0,34	0,102
Esteárico	284	298	312	0,073	0,037	0,073	0,037	0,073	0,037	0,073	0,037
Araquídico	312	326	340	0,031	0	0,031	0	0,031	0	0,031	0
Behêmico	340	354	368	0,009	0	0,009	0	0,009	0	0,009	0
Oléico	282	296	310	0,093	0,228	0,093	0,228	0,093	0,228	0,093	0,228
Linolênico	264	278	292	0,016	0,086	0,016	0,086	0,016	0,086	0,016	0,086
Eicosenóico	308	322	336	0,004	0	0,004	0	0,004	0	0,004	0
Linoléico	280	294	308	0,44	0,537	0,44	0,537	0,44	0,537	0,44	0,537
			MM média (g/mol)	273,74	276,75	862,23	871,24	287,74	290,75	301,74	304,75

	Massa (g)				
	Triglicerídeo	Éster metílico	Glicerol	Éster etílico	Glicerol
Café	80	80,09	8,54	83,99	8,54
Soja	80	80,09	8,45	83,95	8,45