

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**EXTRAÇÃO MECÂNICA DE ÓLEOS DE AMENDOIM E DE  
GIRASSOL PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA  
CATÁLISE BÁSICA**

**ANNA LETÍCIA MONTENEGRO TURTELLI PIGHINELLI**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2007



## PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por **Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli**, aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de fevereiro de 2007.

Campinas, 02 de maio de 2007.

  
Prof. Dr. Kil Jin Park  
Presidente

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**EXTRAÇÃO MECÂNICA DE ÓLEOS DE AMENDOIM E DE  
GIRASSOL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA  
CATÁLISE BÁSICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola  
da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Agrícola na área de concentração de  
Máquinas Agrícolas

**ANNA LETICIA MONTENEGRO TURTELLI PIGHINELLI**

**ORIENTADOR: PROF. DR. KIL JIN PARK**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO JOSÉ SILVA MACIEL**

CAMPINAS  
FEVEREIRO DE 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

P625e Pighnelli, Anna Leticia Montenegro Turtelli  
Extração mecânica de óleos de amendoim e de  
girassol para produção de biodiesel via catálise básica /  
Anna Letícia Montenegro Turtelli Pighnelli. --Campinas,  
SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Kil Jin Park.

Co-orientador: Antonio José Silva Maciel.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Biodiesel. 2. Óleo de amendoim. 3. Óleo de  
girassol. 4. Planejamento experimental. 5. Extração. 6.  
Energia da biomassa. 7. Alimentos – Composição. I.  
Park, Kil Jin. II. Maciel, Antonio José Silva. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Agrícola. IV. Título.

Título em Inglês: Mechanical expelling of peanut and sunflower oils to  
biodiesel production by basic catalyst.

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Mechanical expelling, Peanut,  
Sunflower, Transesterification.

Área de concentração: Máquinas agrícolas.

Titulação: Mestre em Engenharia Agrícola.

Banca examinadora: Fernanda Paula Collares, Inácio Maria Dal Fabbro.

Data da defesa: 16/02/2007.

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Agrícola.

*“Feliz aquele que transmite o que sabe e aprende o que ensina”*  
*(Cora Coralina)*

## ***Dedicatória***

*Aos meus pais Ovídio e Fátima, por todo o amor, incentivo e paciência.*

*Ao meu vô Armando (in memoriam), sempre presente no meu coração.*

*Às minhas avós queridas, Dulce e Olésia, por todo carinho.*

## ***Agradecimentos***

*Ao Prof. Kil Jin Park, por toda a paciência, carinho, dedicação, amizade e sabedoria.*

*Aos amigos do CTC, que mesmo longe estão sempre presentes na minha vida: Aírton, Antonio Carlos, Edson, João, Marcelo e Tel.*

*Aos amigos Angel, Carol, Clarissa, Conceição, Fernanda, Jujú, Lili, Marina, Mirian e Rafael.*

*Ao Prof. Inácio Maria Dal Fabbro, pela amizade e sábios conselhos.*

*A Profa. Fernanda Paula Collares, pela valiosa contribuição na correção deste trabalho.*

*As alunas Gabi, Suli e Thaís, por toda ajuda nos experimentos.*

*Ao pessoal do Laboratório de Pós-Colheita da FEAGRI, Rosa Helena, Rosália, Juliana e Chico, sempre prontos a ajudar.*

*Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) pelo apoio na prensagem dos grãos e análises dos óleos, em especial a Ana Rauen, Bete, Ercília, Batatinha e Alessandra.*

*A Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) e a UNICAMP.*

*Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação.*

*A COPERCANA, Cooperativa dos Plantadores de Cana do Oeste do Estado de São Paulo, pela doação dos grãos de amendoim.*

*Ao CNPq pela concessão da bolsa.*

# SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....                              | <b>VIII</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....                              | <b>IX</b>   |
| <b>RESUMO</b> .....  | <b>XI</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                      | <b>XII</b>  |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                  | <b>1</b>    |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....                                   | <b>2</b>    |
| 2.1 Objetivo geral .....                                   | 2           |
| 2.2 Objetivos específicos .....                            | 2           |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                       | <b>3</b>    |
| 3.1 Fontes energéticas.....                                | 3           |
| <b>3.2 Biodiesel</b> .....                                 | <b>4</b>    |
| 3.2.1 Definição .....                                      | 4           |
| 3.2.2 Histórico .....                                      | 5           |
| 3.2.3 Reação de transesterificação.....                    | 6           |
| 3.2.4 Lavagem dos ésteres.....                             | 7           |
| 3.2.5 Otimização da transesterificação .....               | 7           |
| 3.2.6 Metanol .....  | 11          |
| <b>3.3 Óleos vegetais</b> .....                            | <b>12</b>   |
| <b>3.4 Plantas oleaginosas</b> .....                       | <b>13</b>   |
| 3.4.1 Amendoim ( <i>Arachis hypogaea</i> L) .....          | 13          |
| 3.4.1.1 Histórico .....                                    | 13          |
| 3.4.1.2 Cultivo .....                                      | 14          |
| 3.4.1.3 Aspectos agronômicos .....                         | 15          |
| 3.4.1.4 Óleo e torta .....                                 | 17          |
| 3.4.1.5 Produção nacional.....                             | 19          |
| 3.4.2 Girassol ( <i>Helianthus annus</i> L.).....          | 20          |
| 3.4.2.1 Histórico .....                                    | 20          |
| 3.4.2.2 Cultivo .....                                      | 21          |
| 3.4.2.3 Aspectos agronômicos .....                         | 23          |
| 3.4.2.4 Óleo e torta .....                                 | 24          |
| 3.4.2.5 Produção nacional.....                             | 26          |
| <b>3.5 Industrialização das sementes oleaginosas</b> ..... | <b>27</b>   |
| 3.5.1 Tipos de extração de óleos existentes.....           | 27          |
| 3.5.2 Prensagem mecânica contínua.....                     | 27          |
| 3.5.3 Estrutura do grão oleaginoso.....                    | 29          |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 3.5.4      | Teoria da prensagem e princípio de funcionamento.....     | 29        |
| 3.5.5      | Otimização do processo de prensagem.....                  | 30        |
| 3.5.6      | Influência do teor de umidade.....                        | 30        |
| 3.5.7      | Influência da temperatura dos grãos.....                  | 31        |
| <b>3.6</b> | <b>Planejamento experimental.....</b>                     | <b>32</b> |
| <b>4</b>   | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                            | <b>35</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Fluxograma do processo produtivo do biodiesel.....</b> | <b>35</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Planejamento experimental.....</b>                     | <b>36</b> |
| 4.2.1      | Prensagem dos grãos.....                                  | 36        |
| 4.2.2      | Transesterificação.....                                   | 37        |
| 4.2.3      | Modelo matemático.....                                    | 38        |
| <b>4.3</b> | <b>Descrição das etapas.....</b>                          | <b>38</b> |
| 4.3.1      | Preparo das amostras de grãos.....                        | 38        |
| 4.3.2      | Extração do óleo.....                                     | 39        |
| 4.3.3      | Análises de caracterização.....                           | 40        |
| 4.3.3.1    | Teor de umidade.....                                      | 40        |
| 4.3.3.2    | Teor de óleo (Matéria graxa por extração direta).....     | 40        |
| 4.3.3.3    | Cor.....  | 40        |
| 4.3.3.4    | Índice de refração.....                                   | 40        |
| 4.3.3.5    | Ácidos graxos livres.....                                 | 40        |
| 4.3.3.6    | Índice de Iodo – Método de Wijs.....                      | 41        |
| 4.3.3.7    | Índice de saponificação.....                              | 41        |
| 4.3.3.8    | Índice de peróxido.....                                   | 41        |
| 4.3.3.9    | Peso Específico de óleos - Densidade Relativa.....        | 41        |
| 4.3.3.10   | Matéria Insaponificável.....                              | 41        |
| 4.3.3.11   | Composição em ácidos graxos.....                          | 41        |
| 4.3.4      | Reação de transesterificação.....                         | 42        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                        | <b>44</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Biodiesel a partir de Amendoim.....</b>                | <b>44</b> |
| 5.1.1      | Prensagem dos grãos.....                                  | 44        |
| 5.1.2      | Caracterização do óleo extraído.....                      | 48        |
| 5.1.3      | Caracterização da torta.....                              | 50        |
| 5.1.4      | Transesterificação.....                                   | 52        |
| <b>5.2</b> | <b>Biodiesel a partir de Girassol.....</b>                | <b>58</b> |
| 5.2.1      | Prensagem dos grãos.....                                  | 58        |
| 5.2.2      | Caracterização do óleo extraído.....                      | 62        |
| 5.2.3      | Caracterização da torta.....                              | 64        |
| 5.2.4      | Transesterificação.....                                   | 65        |
| <b>5.3</b> | <b>Comparação de desempenho: Amendoim e Girassol.....</b> | <b>70</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                    | <b>71</b> |
| <b>7</b>   | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                    | <b>72</b> |

## **LISTA DE FIGURAS**

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Figura 3.1 – Reação de Transesterificação. ....</i>  | <i>6</i>  |
| <i>Figura 4.1 - Fluxograma de produção do biodiesel.....</i>  | <i>35</i> |
| <i>Figura 4.2 – Mini-prensa MPE – 40 ECIRTEC para extração de óleo .....</i>                          | <i>39</i> |
| <i>Figura 5.1 – Gráfico dos resíduos para prensagem do amendoim. ....</i>                             | <i>46</i> |
| <i>Figura 5.2 – Superfície de resposta para os parâmetros da extração do óleo de amendoim. ....</i>   | <i>47</i> |
| <i>Figura 5.3 - Curvas em nível para os parâmetros da extração do óleo de amendoim. ....</i>          | <i>47</i> |
| <i>Figura 5.4 – Gráfico dos resíduos para a transesterificação do óleo de amendoim. ....</i>          | <i>54</i> |
| <i>Figura 5.5 - Superfície de resposta da transesterificação do óleo de amendoim.....</i>             | <i>56</i> |
| <i>Figura 5.6 - Curvas em nível para os parâmetros da transesterificação do óleo de amendoim.....</i> | <i>56</i> |
| <i>Figura 5.7 – Gráfico dos resíduos para prensagem do girassol.....</i>                              | <i>60</i> |
| <i>Figura 5.8 – Superfície de resposta para os parâmetros da extração do óleo de girassol .....</i>   | <i>61</i> |
| <i>Figura 5.9 - Curvas em nível para os parâmetros da extração do óleo de girassol .....</i>          | <i>61</i> |
| <i>Figura 5.10 – Gráfico dos resíduos para a transesterificação do óleo de girassol. ....</i>         | <i>67</i> |
| <i>Figura 5.11 - Superfície de resposta para a transesterificação do óleo de girassol.....</i>        | <i>69</i> |
| <i>Figura 5.12 - Curvas em nível para a transesterificação do óleo de girassol. ....</i>              | <i>69</i> |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| <i>Tabela 4.1 - Planejamento experimental da prensagem dos grãos de amendoim (Arachis hypogaea L.)</i> .....   | 36 |
| <i>Tabela 4.2 - Planejamento experimental da prensagem dos grãos de girassol (Helianthus annuus L.)</i> .....  | 37 |
| <i>Tabela 4.3 – Planejamento experimental da transesterificação dos óleos brutos.</i> .....  | 38 |
| <i>Tabela 5.1 – Rendimento em óleo bruto de amendoim para cada um dos pontos do planejamento.</i> .....  | 44 |
| <i>Tabela 5.2 – Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração de óleo de amendoim.</i> .....            | 44 |
| <i>Tabela 5.3 – Análise de Variância (ANOVA) para a extração de óleo de amendoim.</i> .....  | 45 |
| <i>Tabela 5.4 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de amendoim.</i> .....   | 48 |
| <i>Tabela 5.5 – Caracterização do óleo bruto de amendoim.</i> .....  | 50 |
| <i>Tabela 5.6 – Rendimento e teor de lipídios da torta resultante da prensagem.</i> .....  | 51 |
| <i>Tabela 5.7 - pH da água residual de lavagem dos ésteres metílicos de amendoim para cada ponto do planejamento.</i> .....                                  | 52 |
| <i>Tabela 5.8 – Rendimento em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento.</i> .....   | 53 |
| <i>Tabela 5.9 - Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da transesterificação do óleo de amendoim.</i> .....  | 53 |
| <i>Tabela 5.10 – Análise de Variância (ANOVA) para a transesterificação do óleo de amendoim.</i> .....   | 54 |
| <i>Tabela 5.11 - Rendimento em óleo bruto de girassol para cada um dos pontos do planejamento.</i> .....   | 58 |
| <i>Tabela 5.12 – Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração de óleo de girassol.</i> .....           | 58 |
| <i>Tabela 5.13 – Análise de Variância (ANOVA) para a extração de óleo de girassol.</i> .....   | 59 |
| <i>Tabela 5.14 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol.</i> .....  | 62 |
| <i>Tabela 5.15 – Caracterização do óleo bruto de girassol.</i> .....   | 63 |
| <i>Tabela 5.16 – Rendimento e teor de lipídios da torta resultante da prensagem.</i> .....   | 64 |
| <i>Tabela 5.17 – Valores de pH da água residual de lavagem dos ésteres metílicos de girassol para cada ponto do planejamento.</i> .....                      | 65 |
| <i>Tabela 5.18 – Rendimento em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento.</i> .....  | 66 |
| <i>Tabela 5.19 - Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da transesterificação do óleo de girassol.</i> ..... | 66 |

*Tabela 5.20 – Análise de Variância (ANOVA) para a transesterificação do óleo de girassol. .... 67*

## **RESUMO**

O biodiesel é um combustível produzido a partir de triacilglicerídeos encontrados na natureza, como óleos vegetais e gorduras animais. Tem ocupado posição de destaque no Brasil, principalmente após a criação de uma lei que autoriza sua mistura ao diesel. Todo o destaque dado ao novo combustível exige um estudo completo de toda sua cadeia produtiva, a qual compreende desde a parte agrícola, com fornecimento e processamento das matérias-primas (grãos oleaginosos) até a parte química via reações de transesterificação. A prensagem mecânica de grãos oleaginosos é uma alternativa viável para pequenas comunidades de agricultores e sua eficiência depende das condições iniciais da matéria-prima, como sua temperatura e teor de umidade. A transesterificação, embora seja uma reação química simples, pode ser otimizada, em função das condições experimentais como razão molar entre triacilglicerídeos e álcool, concentração de catalisador e temperatura da reação. Neste trabalho, os grãos de amendoim e de girassol foram prensados, conforme condições experimentais estabelecidas. Os óleos brutos obtidos foram caracterizados e utilizados na transesterificação metálica com hidróxido de potássio. Para a extração mecânica de óleo de amendoim, as condições ótimas situam-se próximas dos maiores valores de temperatura e teor de umidade dos grãos, sendo essas duas variáveis significativas para nível de confiança adotado (95%). Para os grãos de girassol, as condições ótimas de prensagem situam-se próximas dos menores valores de temperatura e teor de umidade. Nesse caso, as variáveis significativas foram o teor de umidade e a interação temperatura e teor de umidade. Na transesterificação do óleo de amendoim, a única variável significativa foi a razão molar, com melhores rendimentos na região de maior razão molar. Para o girassol, a concentração de catalisador foi a única variável significativa e as condições ótimas estão na região de menor concentração de catalisador.

**Palavras-chave:** Biodiesel, extração mecânica, amendoim, girassol, transesterificação.

## **ABSTRACT**

Biodiesel is a fuel produced from triglycerides found in nature, like vegetable oils and animal fats. It has occupied an important position in Brazil, especially after the creation of a law that authorizes its mixture in diesel. All the focus gave to this new fuel demands a complete study of all productive chain, that comprehend from agriculture sector, by raw-material (oilseeds) supplying and processing to chemical sector by means of transesterification reactions. The mechanical expelling of oilseeds is a viable alternative to small agriculture communities and its efficient depends on raw-materials initial conditions, like grain temperature and moisture content. Transesterification reaction, even so its simplicity, can be optimized by experimental conditions like molar ratio between triglycerides and alcohol, catalyst concentration and reaction temperature. In this work, peanuts and sunflower grains were expelled, in experimental established conditions. The unpurified oils obtained were characterized and used in methylic transesterification with potassium hydroxide. For peanut screw pressing, optimal conditions were near the highest temperature and moisture content values, being this two variables significantly to 95% of confidence. For sunflower grains, optimal conditions were near the lowest temperature and moisture content values. In this case, variables significantly were moisture content and interaction between temperature and moisture content. In peanut oil's transesterification reaction, the unique variable significantly was molar ratio and the best results were found to highest values of molar ratio. For sunflower's oil transesterification, with catalyst concentration as single variable significantly, optimal conditions were found to lowest catalyst concentration.

**Keywords:** Biodiesel, mechanical expelling, peanut, sunflower, transesterification.

# 1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas, industriais, residenciais e comerciais utilizam alguma fonte de energia para o bom desempenho de suas tarefas. Atualmente os combustíveis fósseis, como o petróleo, ocupam grande parte destas fontes energéticas. Embora muito utilizado, as desvantagens são inúmeras, a começar pela questão ambiental. Isso porque as reservas fósseis estão se esgotando, podendo culminar em sua total escassez além do efeito poluidor causado pela queima desse tipo de combustível.

Foi nesse contexto que surgiu a preocupação do país em pesquisar e investir em tecnologias alternativas para fornecimento de energia, através de combustíveis limpos e renováveis, como o biodiesel, combustível à base de óleos vegetais. A idéia de substituição de parte do óleo diesel por biodiesel é incentivada por políticas governamentais e por um projeto de lei já aprovado.

Para que um novo produto tenha sucesso, pesquisas deverão se desenvolver visando a solução de gargalos existentes na cadeia de produção, uso e distribuição do biodiesel. As pesquisas devem abordar aspectos da produção de oleaginosas, reações químicas envolvidas, parâmetros de qualidade e custos, consolidando o domínio tecnológico nacional e estruturando a produção com vista ao mercado interno e externo.

São muitos os benefícios alcançados com a utilização de combustível obtido a partir de fontes renováveis, no entanto os custos de produção ainda são elevados, tornando a concorrência com o diesel fóssil quase inviável.

A minimização dos custos só será possível com um estudo detalhado de todas as etapas da cadeia de produção do biodiesel, as quais envolvem a produção de matéria-prima, aspectos químicos reacionais, qualidade do produto obtido e reaproveitamento de resíduos.

O estudo detalhado das etapas trará valiosas informações, permitindo o direcionamento dos aspectos de engenharia para o desenvolvimento de novas tecnologias específicas para pequenos agricultores, processos otimizados de baixo custo e altos rendimentos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar as etapas de extração mecânica e transesterificação para a produção de biodiesel a partir de grãos de amendoim e de girassol.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Determinar, através de planejamento experimental, quais as melhores condições para a extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol;
2. Caracterizar os grãos quanto ao teor de umidade e teor de óleo; os óleos brutos quanto a cor, índice de refração, ácidos graxos livres, índice de iodo, índice de saponificação, índice de peróxido, densidade relativa, matéria insaponificável e composição em ácidos graxos; e as tortas quanto ao teor de óleo;
3. Determinar, através de planejamento experimental, quais as melhores condições para a transesterificação metílica dos óleos brutos.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 FONTES ENERGÉTICAS**

As necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. Estas fontes são finitas e seu uso intenso fará com que se esgotem rapidamente (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000). Combustíveis, como o óleo diesel, estão presentes na economia industrial dos países em desenvolvimento, sendo usados para o transporte de bens industriais e agrícolas, operação de máquinas agrícolas e outros equipamentos do setor. É possível observar que um crescimento econômico está sempre aliado a um considerável crescimento nos transportes (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006).

O constante aumento da demanda energética nos setores industriais e residenciais, somado aos problemas de poluição do ar causado pela queima de combustíveis fósseis, faz com que seja necessário o desenvolvimento de fontes energéticas limpas e renováveis. Isso estimulou a busca de alternativas aos derivados de petróleo. Um bom combustível alternativo deverá ser viável tecnicamente, economicamente competitivo, ambientalmente seguro e prontamente disponível. Neste contexto surgem, os combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras, os chamados de biodiesel. Um combustível dessa natureza permite um bom equilíbrio entre os desenvolvimentos agrícola, econômico e ambiental (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006).

## 3.2 BIODIESEL

### 3.2.1 Definição

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, define biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. A resolução nº42, datada de 24/11/2004, trata da inserção desse novo combustível na matriz energética brasileira (BRASIL, 2006).

Quimicamente, a Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials - ASTM*), citada por ZHANG *et al.* (2003), define biodiesel como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais derivada de lipídio agrícola renovável, como óleos vegetais ou gordura animal. “Bio” representa sua propriedade renovável, contrastando com o combustível tradicional à base de petróleo, conhecido por diesel (ZHANG *et al.*, 2003).

Os óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e impurezas. Por essa razão, eles não podem ser usados como combustível diretamente no motor, devendo sofrer algum processo químico para adequar seu uso (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006).

Os problemas estão relacionados à sua alta viscosidade, acidez, conteúdo de ácidos graxos livres, bem como com a formação de gomas devido à oxidação e polimerização durante a armazenagem e queima, contribuindo para a formação de depósitos de carbono e diminuição da lubrificidade do óleo (FUKUDA, KONDO & NODA, 2001).

A solução dos problemas acima citados é feito pela aplicação de alguns processos químicos: formação de misturas diesel/óleo vegetal, formação de combustíveis em microemulsões com outros componentes não derivados do petróleo, pirólise para produção de componentes com pequena massa molecular e transesterificação (CAETANO, 2003).

### 3.2.2 *Histórico*

Desde quando o motor de combustão interna foi inventado, há mais de 100 anos por Rudolph Diesel, sabia-se que poderia operá-lo com óleos vegetais (RANESES *et al.*, 1999). Em 1896, Diesel projetou seu primeiro motor com eficiência da ordem de 26% e testou-o com petróleo, álcool e, em 1900, com óleos vegetais (OLIVEIRA, 2004); durante um *Grand Prix* em Paris foi abastecido com 100% de óleo de amendoim (DEMIRBAS, 2002).

Disponibilidade e baixo custo fizeram do petróleo a fonte energética dominante, gerando o principal combustível para este tipo de motor. As pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de combustíveis à base de óleos vegetais foram esquecidas, sendo intensificadas somente em situações de emergência como as Grandes Guerras Mundiais e as crises da década de 1970, quando o fornecimento de petróleo foi interrompido (RANESES *et al.*, 1999).

No Brasil, ano de 1980, a Embrapa participou da tentativa de produção de energia a partir de fontes renováveis que não a cana-de-açúcar. Seus projetos constavam do elenco do Programa Nacional de Pesquisas de Energia (PNPE). Alguns parceiros eram a então Secretaria de Tecnologia Industrial (STI) e a FINEP. O maior objetivo do PNPE era promover fontes alternativas de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Houve um grande interesse em pinhão (*Jatropha curcas*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), plantas pouco exigentes quanto ao clima e solo (LAGO, 2004).

Uma inovação foi o processo de extração semi-contínua de óleos vegetais, seguida da transesterificação com etanol anidro comercial. Sementes de soja, amendoim e colza foram moídas, condicionadas a 4% de umidade e extraídas em contracorrente com álcool anidro comercial (99,5%) a 78°C. Experimentos realizados com óleos de alta acidez também foram feitos com intuito de tornar o preço do biodiesel competitivo. Os óleos seriam aproveitados de sementes estragadas ou da acidulação de borras de neutralização, resultantes da neutralização alcalina de óleos comestíveis (SZPIZ *et al.*, 1984).

As fontes renováveis representam hoje 43,8% da matriz energética nacional. A entrada desse novo combustível no mercado nacional vai gerar uma grande economia para o país, com a redução nas importações do diesel de petróleo (BRASIL, 2006). A lei fixa em 5% o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado, com

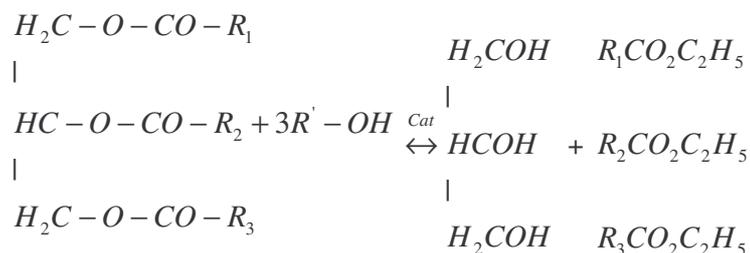
prazo de 3 anos para uso do percentual mínimo intermediário obrigatório de 2% (B2) (BRASIL, 2005).

Espera-se que a mistura comercial B2 crie um mercado potencial nos próximos 3 anos de ao menos 800 milhões de litros/ano, trazendo ganhos à balança comercial com economia de até US\$160 milhões/ano com redução das importações de petróleo. O Brasil importa hoje 10% do diesel consumido, sendo o combustível mais utilizado no país, com 57,7% dos combustíveis líquidos, representando um consumo anual de 38,2 bilhões de litros (BRASIL, 2006).

### 3.2.3 *Reação de transesterificação*

Também chamada de alcoólise, a transesterificação consiste em uma reação química de uma gordura ou óleo (triacilglicerídios) com um álcool, formando ésteres e glicerol. Um catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação e seu rendimento (MA & HANNA, 1999).

O resultado da reação é a quebra da molécula de triacilglicerídio em ésteres menores. A transesterificação é uma reação química reversível que ocorre em três etapas consecutivas: primeiramente, ocorre a quebra do triacilglicerídio em diacilglicerídio formando um éster; em seguida, o diacilglicerídio se quebra em monoacilglicerídio formando outro éster e, finalmente, se forma o glicerol e mais uma molécula de éster. A estequiometria da reação envolve três mols de álcool para um mol de triacilglicerídio, mas na prática, excesso de álcool é utilizado para aumentar o rendimento na formação de ésteres (ENCINAR *et al.*, 2002). Na Figura 3.1, é apresentada a reação química.



**Figura 3.1 – Reação de Transesterificação.**

O metanol, etanol, propanol e butanol são álcoois mais utilizados. Os mais utilizados são metanol e etanol (MA & HANNA, 1999). O etanol é preferível por ser derivado de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar amplamente produzida no Brasil e menos agressivo

ao ambiente (DEMIRBAS, 2003), enquanto a vantagem do metanol está na facilidade de separação do glicerol, sub-produto da reação (SZPIZ *et al.*, 1984).

A transesterificação dos óleos vegetais pode ser conduzida na presença de catalisadores homogêneos (ácidos ou básicos) ou heterogêneos (ácidos, básicos ou enzimáticos), de acordo com Mittelbach (1989 & 1990 citado por VICENTE *et al.*, 1998).

O uso dos catalisadores homogêneos necessita de etapas de purificação dos produtos da reação (éster e glicerol) para separar os catalisadores remanescentes ao final da reação. Já os heterogêneos são mais facilmente removidos da mistura reacional, simplificando a etapa de purificação do processo. Visando avaliar os catalisadores, VICENTE *et al.* (1998) testaram catalisadores homogêneos e heterogêneos, ácidos, básicos e enzimáticos. Os resultados mostraram que o catalisador de melhor desempenho foi o homogêneo básico. Outra vantagem dos catalisadores básicos, além da sua eficiência, é seu baixo custo (ENCINAR *et al.*, 2002).

#### **3.2.4 Lavagem dos ésteres**

A lavagem dos ésteres é uma operação que visa eliminar impurezas, como sabões, traços de hidróxidos de sódio, hidróxidos de potássio e glicerol livre. Altos teores de glicerol livre ocasionam problemas de armazenamento do combustível. A eficiência da lavagem é medida por um teste de pH. Quando a água residual da lavagem atingir um pH próximo do neutro, pode-se afirmar que o pH do éster também está próximo do neutro (FERRARI, OLIVEIRA & SCABIO, 2005).

Para a transesterificação de óleos residuais de cozinha, quanto maior o número de lavagens com água quente, menor a porcentagem de glicerol presente no biodiesel. Foi constatado que a partir da sétima lavagem, o conteúdo de glicerol se estabilizou (ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU, 2004).

#### **3.2.5 Otimização da transesterificação**

A otimização de um processo visa a definição de faixas de operação para que se tenha rendimentos ótimos como resposta. Isso é conseguido por meio de um planejamento experimental prévio que facilitará a condução dos experimentos de forma a se alcançar uma observação detalhada do fenômeno, mostrando tendências e levando ao caminho ótimo.

Mesmo sendo uma importante ferramenta e muito utilizada em uma ampla gama de processos industriais e laboratoriais, ainda são poucos os trabalhos que aliam essa técnica à produção do biodiesel via transesterificação.

Embora a transesterificação seja uma reação química simples, são muitas as variáveis que afetam seu rendimento: razão molar entre triacilglicerídeo e álcool, concentração do catalisador, tipo de catalisador, temperatura da reação, modo de lavagem dos ésteres, condições iniciais do triacilglicerídeo. Além das muitas variáveis é possível notar uma certa discrepância dos resultados mostrados na literatura, relacionados às condições ótimas.

ANTOLÍN *et al.* (2002) fizeram uso do método para desenvolvimento de experimentos criado por Taguchi (1989 citado por ANTOLÍN *et al.*, 2002), de forma a determinar as condições de operação que maximizam o rendimento e produzam um combustível que esteja de acordo com as normas européias para biodiesel. O óleo escolhido foi de girassol e as seguintes variáveis foram estudadas: quantidade de catalisador KOH, variando entre 0,28 e 0,55%, por massa de óleo utilizado; quantidade de metanol variando de 2 a 3 vezes a estequiometria; temperatura da reação entre 60 e 70°C e comparação dos métodos de purificação com duas lavagens com solução de ácido fosfórico e água pura. Os resultados obtidos, para óleo de girassol, mostraram as seguintes condições ótimas: 0,28% de catalisador, 1 mol de óleo para 3 mols de metanol, temperatura de reação de 70°C e com duas lavagens com solução acidificada e água pura.

ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU (2004) otimizaram a transesterificação de óleo de cozinha usado, com catalisador básico (NaOH) e metanol. A otimização foi feita variando-se a razão molar entre o triacilglicerídeo e álcool (1:3, 1:4, 1:5 e 1:6) e a porcentagem do catalisador NaOH em relação à massa de óleo (1 e 2%). Na segunda parte, os autores fizeram lavagens com água quente, avaliando o efeito do número de lavagens no conteúdo de glicerina total do biodiesel. Considerando uma porcentagem de catalisador igual a 1% da massa de óleo, pode-se concluir que a razão de 1 mol de óleo para 6 mols de álcool foi a de melhor rendimento. As demais, 1:3, 1:4 e 1:5, tiveram seus rendimentos prejudicados pelo fato da transesterificação ser uma reação reversível e como o excesso de álcool não foi suficiente a reação voltou no sentido contrário ao da formação dos ésteres. Para 2% de NaOH, as razões molares de 1:5 e 1:6 foram iguais em rendimento, para um longo período de tempo. A razão de 1:6 apresentou um rendimento maior em menor tempo.

ENCINAR *et al.* (1999) realizaram seus experimentos variando a razão molar entre óleo de alcaçofra e metanol (1:1,35 a 1:5,67), porcentagem de catalisador (0,1 a 1% em massa), tipo de catalisador (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) e temperatura (25 a 60°C). Mantendo 1% de NaOH e conduzindo as reações a 60°C, alcançou-se os melhores resultados para razões molares entre 4,05 e 5,67. Abaixo de 4,05 a reação foi incompleta e acima de 5,67 a separação do glicerol foi afetada, uma vez que o excesso de metanol obstrui a decantação por gravidade afetando o rendimento em ésteres, ficando parte do glicerol na fase de biodiesel. Além de dificultar a separação das fases, grande quantidade de metanol encarece o processo sendo sua recuperação uma etapa dispendiosa. O melhor resultado foi alcançado com razão molar de 4,86.

Para razão molar de 4,05 e 60°C de temperatura reacional, encontrou-se um melhor rendimento para concentração de 0,5% de NaOH e as concentrações maiores que 0,5% afetaram negativamente o rendimento, fato explicado pela elevada acidez do óleo. Quando há uma grande quantidade de ácidos graxos livres, a adição de mais hidróxido de sódio, ou outro catalisador alcalino, compensa a acidez do óleo, inativando a ação do catalisador na reação. Um excesso de catalisador leva à formação de emulsões aumentando a viscosidade do produto final, formando gel. Essa emulsão dificulta a separação das fases éster e glicerol, afetando o rendimento final (ENCINAR *et al.*, 1999).

Na comparação entre os tipos de catalisadores, o metóxido de sódio foi o que apresentou melhor rendimento, no entanto, os rendimentos obtidos com hidróxido de sódio e hidróxido de potássio não foram muitos menores (ENCINAR *et al.*, 1999).

Para finalizar seu estudo, ENCINAR *et al.* (1999) avaliaram a influência da temperatura. Foram quatro temperaturas analisadas: 25, 40, 55 e 60°C. Todos os experimentos foram feitos com 4,05 mols de metanol e 1% de NaMeO (metóxido de sódio) como catalisador. A temperatura só foi significativa para curtos espaços de tempo; após 120 minutos não houve diferença significativa nos rendimentos devido à alteração da temperatura, podendo-se concluir que reações à temperatura ambiente são satisfatórias.

Os álcoois mais frequentemente utilizados são aqueles de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol. ENCINAR *et al.* (2002) compararam o rendimento para a transesterificação do óleo de soja, usando metanol, etanol e butanol, obtendo um rendimento entre 96 a 98% após uma hora de reação. Reações realizadas com metanol renderam 93% em

ésteres para óleo de algodão e 98% para óleo de soja. O critério que deverá ser considerado para se escolher o álcool deverá considerar custos e desempenho na reação. O átomo de carbono extra no etanol aumenta o poder calorífico e o número de cetano além de gerar um biodiesel com pontos de névoa e de fulgor mais baixos que os ésteres metílicos, aumentando a ignição a frio.

ENCINAR *et al.* (2002) avaliaram a influência da temperatura (25 a 75°C), tipo de catalisador (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio), concentração de catalisador (0,25 a 1,5% da massa total reacional, óleo e etanol) e razão molar (1:3 a 1:15). Os experimentos foram conduzidos a nível laboratorial onde se constatou que as razões molares de 9:1 e 12:1, 1% de NaOH e 75°C apresentaram melhores rendimentos.

A razão molar também afeta a distribuição do catalisador entre a camada de éster e a camada de glicerol. Para 3 mols de álcool e 1 mol de óleo, verificou-se que o catalisador se concentra quase que totalmente na camada de glicerol; maiores quantidades de álcool leva a uma distribuição do catalisador entre as duas fases (ENCINAR *et al.*, 2002).

VICENTE *et al.* (1998) fizeram uso da metodologia da superfície de resposta para otimizar as variáveis que afetam a síntese do óleo vegetal e do álcool. Como resposta, teve-se a conversão do triacilglicerídeo em éster metílico, após 4 minutos de reação. As variáveis independentes analisadas foram a temperatura da reação e a concentração do catalisador, para razão molar de 6 mols de metanol para 1 mol de triacilglicerídeo. A faixa de temperatura utilizada no planejamento experimental considerou 65°C como máximo, temperatura de ebulição do metanol, e 25°C, temperatura ambiente. A faixa dos catalisadores, considerada a partir da literatura (FREEDMAN *et al.*, 1984 citados por VICENTE *et al.*, 1998), variava entre 0,5 e 1,5%. Analisando-se a superfície de resposta pode-se perceber que a temperatura e a concentração de catalisador tiveram um efeito positivo na resposta, sendo o efeito da concentração mais significativo do que o da temperatura. A interação entre os fatores foi negativa, fato explicado pelas reações secundárias, como a formação de sabões. Temperaturas altas, maiores que 60°C e concentrações de catalisadores, maiores que 1,5%, favorecem a formação de sabões, devendo ser evitada. As maiores conversões em ésteres foram obtidas a temperaturas médias (entre 20 e 50°C) e concentração de catalisador ao redor de 1,3%.

### 3.2.6 *Metanol*

O etanol é obtido da cana-de-açúcar, amplamente produzida no nosso país mas o uso do metanol pode ser justificado por algumas vantagens operacionais: o metanol comercial é obtido com teor de água bem menor do que o etanol; a rota industrial metílica é um processo que utiliza equipamentos menores e consome menos energia, sendo mais econômica e mais produtiva para as mesmas condições da rota etílica; os ésteres são obtidos em tempo menor e com menor consumo de álcool e pela separação quase espontânea do éster e do glicerol (Tebio citado por SILVA, 2005).

As desvantagens do metanol é que sua produção se dá basicamente por derivados de fontes fósseis, mesmo existindo a possibilidade de se obter este álcool a partir de biomassa. Com isso, um aumento na demanda por metanol não poderia ser atendida pela atual indústria nacional. A toxicidade do metanol também representa uma desvantagem (ENCINAR *et al.*, 2002).

### **3.3 ÓLEOS VEGETAIS**

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), originados de vegetais (plantas oleaginosas) e animais, formados pelos triacilglicerídios (HARTMAN & ESTEVES, 1982). Estruturalmente a formação do triacilglicerídio se dá pela reação de uma molécula de glicerol com três de ácidos graxos, resultando em três moléculas de água e uma de triacilglicerídio (TURATTI, 2000).

Lipídio designa um grupo heterogêneo de substâncias insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São três grandes grupos: lipídios simples (ésteres de ácidos graxos e álcoois), lipídios combinados ou mistos (lipídios simples conjugados com moléculas não lipídicas) e lipídios derivados (produtos da hidrólise lipídica). Os principais constituintes dos óleos e gorduras são os acilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Juntamente com os acilgliceróis, os fosfolipídios são os maiores componentes lipídicos da natureza. Os lipídios contêm pequenas quantidades de diversos componentes menores, impactando significativamente suas propriedades físicas e químicas (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

A presença de ácidos graxos livres em excesso nos óleos vegetais, neutraliza o catalisador básico, formando sabão e emulsões, prejudicando assim a separação de ésteres e do glicerol (SILVA, 2005) .

### 3.4 PLANTAS OLEAGINOSAS

#### 3.4.1 Amendoim (*Arachis hypogaea* L)

##### 3.4.1.1 Histórico

O amendoim é uma oleaginosa originada da América, sendo utilizada como planta domesticada pelas civilizações indígenas sul-americanas há 3800 anos. As espécies do gênero *Arachis* são aquelas encontradas no Brasil, Paraguai, Argentina, Bolívia e Uruguai. Até a época pré-colombiana, o amendoim só era cultivado na América do Sul, América Central e México, sendo levado posteriormente para a África e Ásia, graças aos colonizadores portugueses e espanhóis. Nos países desses continentes, o amendoim constitui uma das principais fontes protéicas e calóricas das populações pobres (Hammons citado por NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

A produção de amendoim no Brasil teve grande importância até o início dos anos 70, ocupando papel de destaque no suprimento interno de óleo vegetal e na exportação de subprodutos. A prosperidade da cultura foi afetada por diversos fatores políticos, tecnológicos e mercadológicos, levando à redução do cultivo nacional e modificação no perfil do mercado. (FREITAS *et al.*, 2005).

A produção na década de 70, estava quase que totalmente concentrada nos estados de São Paulo e Paraná, responsáveis por 90% da produção nacional, distribuída de forma a atender a demanda para alimentação animal, através do farelo e de óleo vegetal para consumo direto ou industrialização de produtos. Foi nessa década que ocorreu a expansão da sojicultura, beneficiada por fatores político-econômicos, alterando o perfil da produção e consumo de amendoim no Brasil (FREITAS *et al.*, 2005).

Além da política agrícola brasileira diminuir os recursos investidos na cultura do amendoim, outros aspectos favoreceram seu declínio, como crescentes custos de produção, baixo rendimento por área, susceptibilidade às variações climáticas e intensas variações nos preços durante a comercialização. Pequenos e médios produtores continuaram a produzir amendoim devido ao baixo nível tecnológico exigido (FREITAS *et al.*, 2005).

### 3.4.1.2 Cultivo

Pesquisas agrônômicas mostraram que a rotação da cultura da cana-de-açúcar com o amendoim é uma prática benéfica e que reduz os custos de produção agrícola. Com isso, o estado de São Paulo, grande produtor de cana, voltou a ser um grande produtor de amendoim, respondendo por quase 90% do volume colhido no Brasil (FREITAS *et al.*, 2005).

Dificuldades técnicas na produção também foram diagnosticadas como forte limitante do aumento da produção, fazendo com que indústrias e produtores concluíssem que se mantido o mesmo sistema de produção precário, a cultura iria desaparecer em pouco tempo. Como soluções a introdução de equipamentos de colheita e pós-colheita além da substituição das cultivares por outras de ciclo mais longo, para que a colheita não coincidissem com o período mais chuvoso (FREITAS *et al.*, 2005).

Ultimamente, mudanças tecnológicas no cultivo e no beneficiamento do produto estão trazendo um aumento no volume produzido de grãos e nas características do mercado. O sistema mecanizado de produção é composto das seguintes etapas: primeiramente, o amendoim é cortado, invertido e enleirado com as vagens expostas ao sol; após 1 ou 2 dias, quando o teor de umidade das vagens atinge entre 16 e 22%, é feita a separação entre a rama e as vagens, sendo depositadas em compartimento a granel; quando cheio, esse compartimento é tombado descarregando os amendoins em casca no caminhão transbordo, que transfere por fim o produto ao caminhão graneleiro que leva o amendoim para a secagem artificial. O amendoim irá sofrer um processo de pré-limpeza e transferido para o secador, onde seu teor de umidade cai para 8%. O produto já seco é acondicionado em sacos de 25kg (FREITAS *et al.*, 2005).

São duas safras: a primeira, conhecida como safra das águas, representa 75% do volume produzido anualmente e a segunda, safra da seca, complementa o montante. As cultivares utilizadas são a do tipo rasteiro (*runner*) e ereto. Cultivares do tipo ereto apresentam ciclo entre 100 e 120 dias, adequados à safra de verão e safrinha, e também para produtores que não dispõem de mecanização. Os amendoins *runners* são mais adaptáveis à mecanização, são os preferidos pelos mercados importadores e alcançam produtividade média de 4000 kg/ha, superando em 30% a produtividade dos cultivares de porte ereto. A desvantagem é seu ciclo tardio, levando entre 130 e 145 dias (FREITAS *et al.*, 2005).

A cultivar *Runner* IAC 886 possui crescimento rasteiro e ciclo de 130 dias nas condições do estado de São Paulo. Tem alta produtividade mas exige solos com boa fertilidade e controle de doenças, sendo recomendada para cultivo que envolva sistema de produção com alto nível tecnológico (Godoy *et al.*, 2003 citados por SANTOS, GODOY & FÁVERO, 2005). Suas vagens contêm duas sementes, com rendimentos entre 70 e 80% no descascamento e massa dos grãos variando entre 0,5 e 0,7 g/grão. Os grãos possuem película de cor rosada e alto teor de óleo.

### **3.4.1.3 Aspectos agronômicos**

O solo onde será cultivado o amendoim é de grande importância para seu êxito, pois é o local onde se desenvolvem não somente as raízes como também os frutos. O solo deverá ser bem aerado e com boa drenagem, permitindo o suprimento de oxigênio para as raízes e frutos, e de nitrogênio para a fixação simbiótica. A quantidade de matéria orgânica deve ser moderada (solos com textura média com teor de matéria orgânica em torno de 2%) pois se em excesso os frutos podem nascer manchados (NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

Solos com textura variando entre arenosa e franco-arenosa são os mais indicados; os argilosos e pesados deverão ser evitados. O pH considerado ótimo está entre 6,0 e 6,5; valores inferiores indicam deficiência de cálcio (Guerreiro, 1973; Santos *et al.*, 1996 citados por NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

O preparo de solo é uma prática agrícola muito importante para o amendoim, começando com o preparo primário, onde a roçadora e/ou grade corta os resíduos vegetais sobre a superfície. Em áreas com resíduos de cana-de-açúcar, há a necessidade de destruição mecânica da soqueira. Solos argilosos podem exigir uma operação de descompactação, com uso de subsolador. Na seqüência, é feita a aração com arado de discos ou de aivecas, invertendo assim as camadas do solo e incorporando restos culturais. A destruição química da soqueira de cana-de-açúcar ou pastagem seguida do uso de subsolador com rolo destorroador, no sistema de cultivo mínimo, vem sendo estudada (BOLONHEZI, GODOY & SANTOS, 2005).

A faixa de latitude onde o amendoim melhor se adapta é entre 30° N e 30° S, mas existe a possibilidade de cultivo em latitudes maiores como nos Estados Unidos, país de clima temperado que cultiva esta oleaginosa na região sudeste, entre as latitudes de 30 e 35°. Em

termos de altitude, até 1000 m acima do nível do mar é o adequado, sendo alturas maiores um fator limitante devido ao aumento da temperatura (NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

A temperatura é um fator climático essencial quando o cultivo ocorre em latitudes maiores; já nas zonas tropicais onde as temperaturas são altas e sofrem pequena variação ao longo do ano, o cultivo não é afetado. A velocidade de germinação é máxima com temperaturas na faixa de 32 a 34°C ocorrendo entre 4 e 5 dias; abaixo de 18°C a germinação é seriamente reduzida. A temperatura também influencia no período de maturação e no crescimento dos frutos (NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

O amendoim é uma planta bem adaptada tanto no trópico úmido quanto no semi-árido e suas exigências hídricas variam ao longo do ciclo da cultura. Cada tipo de região, semi-árida ou úmida, exigirá uma escolha cuidadosa por parte do agricultor quanto ao cultivar, sistema de plantio, práticas culturais, local e época de plantio (NOGUEIRA & TÁVORA, 2005).

Se comparado com outros cereais, o amendoim extrai quantidades menores de macronutrientes primários (N, P e K). A recomendação correta de adubação da planta deve ser feita por levantamento de informações relativas à nutrição das plantas, como a quantidade extraída em cada estágio de desenvolvimento e atributos químicos de fertilidade do solo (BOLONHEZI, GODOY & SANTOS, 2005).

A semeadura pode ser feita manualmente, por tração animal ou mecânica, mantendo a profundidade no máximo em 5 cm. Quando plantada mais próxima a superfície, a emergência é mais rápida, desde que o solo esteja com umidade adequada. O uso de semeadoras exige uma boa regulação dada a grande sensibilidade dos grãos a danos físicos. Os espaçamentos mais usuais são de 50 ou 60 cm entre linhas e 5 a 10 cm na linha, com consumo de 70 – 80 e 140 – 160 kg/há de sementes (BOLONHEZI, GODOY & SANTOS, 2005).

O arranjo espacial da cultura no campo deverá considerar a cultivar, uma vez que cada variedade tem um comportamento de crescimento diferente. Plantas de porte ereto, por usarem um menor espaço, são geralmente cultivadas de forma mais adensada. O aumento da quantidade de plantas pode aumentar o rendimento em vagens por área; sendo esse aumento limitado até certo ponto, devido a cultivar, fertilidade do solo, clima e doenças. O espaçamento dependerá também da semeadora utilizada e do maquinário utilizado na colheita. Para o estado de São Paulo, as recomendações para as cultivares de porte ereto são de 60 cm de espaçamento e densidade de 15 a 20 sementes por metro; as cultivares rasteiras exigem um

espaçamento de 80 a 90 cm e densidade de 12 a 15 sementes por metro (BOLONHEZI, GODOY & SANTOS, 2005).

O amendoim começa a ser colhido quando 70% das vagens atingem a fase de maturação fisiológica completa. A colheita com grande quantidade de vagens imaturas afeta a qualidade do produto, interferindo em seu armazenamento; um atraso na colheita também tem resultados negativos, como a perda de vagens por desprendimento no solo, maior susceptibilidade ao ataque de fungos e pragas e ocorrência de grãos germinados. As plantas estão em sua fase final de maturação quando a vagem está com textura fina e sua face interna apresenta manchas de coloração marrom e a película das sementes com coloração firme (BOLONHEZI, 2005).

#### **3.4.1.4 Óleo e torta**

Quanto aos aspectos nutricionais, o amendoim é rico em óleo, proteína, vitaminas E, B e complexos minerais. Um amendoim cultivado em clima semi-árido apresenta teor de óleo reduzido, alto teor de proteína e sementes adocicadas. A farinha desengordurada pode ser utilizada na fabricação de subprodutos alimentares, constituindo um alimento muito rico nutricionalmente (FREIRE *et al.*, 2005). O teor de óleo no amendoim varia conforme a cultivar, tendo valor médio de 44% (MORETTO e FETT, 1998)

O óleo pode ser extraído por prensagem mecânica, resultando em uma torta gorda, ou por solvente, originando uma torta magra. O óleo bruto é amarelo claro, com odor e sabor agradáveis, sendo relativamente livre de fosfatídeos. A matéria insaponificável é formada de 0,2% de esteróis, 0,02 a 0,06% de tocoferóis e outros antioxidantes, 0,03% de esqualeno, além de outros hidrocarbonetos (FREIRE *et al.*, 2005).

A torta ou farelo, resultantes da extração do óleo, possui elevado valor comercial, sendo destinado à alimentação animal dado seu alto teor protéico. O problema da aflatoxina é um empecilho na utilização como ração fazendo com que seja utilizado como adubo orgânico em culturas perenes (CÂMARA & MARTINS, 2001).

A torta de amendoim contém entre 2 e 7% de óleo, 45 a 55% de proteína e 4 a 10% de fibra, dependendo do método de extração utilizado, da cultivar e do local de cultivo. A extração por prensagem mecânica origina uma torta mais rica em óleo, destinada à alimentação animal; caso o teor de óleo seja menor que 2% e a extração tenha ocorrido em

condições higiênicas, pode-se fazer farinha para consumo humano; outro uso é como fertilizante (WEISS, 1983).

Os sete principais ácidos graxos existentes no óleo de amendoim são: palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C:18:1 $\omega$ 9), linoléico (C18:2  $\omega$ 6), araquídico (C20:0), behênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) (Ahmed & Young, 1982 citados por HINDS, 1995). Os autores não citam a porcentagem referente a cada um dos ácidos graxos.

Na Tabela 3.1 estão as características do óleo de amendoim comercial.

**Tabela 3. 1 – Características do óleo de amendoim comercial.**

| <b>ANÁLISE</b>                              | <b>RESULTADO</b>                    |
|---|-------------------------------------|
| Índice de iodo – Método de Wijs (cgI/g)     | 82 – 106*<br>84 – 100**             |
| Índice de refração (20°)                    | 1,4697 – 1,4719*<br>1,467 – 1,470** |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)          | 188 – 195*<br>188 – 195**           |
| Matéria insaponificável (g/100g)            | 0,3 – 0,7*<br>< 1%**                |
| Densidade relativa (20°C)                   | 0,910 – 0,915*<br>0,910 – 0,915**   |
| Ácidos graxos livres (g/100g de ac. oléico) | (0,02 – 0,60)*<br>0,43****          |
| Índice de peróxidos (meq/kg)                | 7,70***<br>3,28****                 |
| Cor Lovibond (cubeta 5 ¼’’)                 | 16 - 25 amarelo 1 - 2 vermelho*     |

\* WEISS (1983)

\*\* FREIRE *et al.* (2005)

\*\*\* CHU & KUNG (1998)

\*\*\*\* CHU & HSU (1999)

#### **3.4.1.5 Produção nacional**

A cultura do amendoim está concentrada quase na sua totalidade no estado de São Paulo. São duas as regiões de produção mais expressivas, a região norte, onde se utiliza o amendoim na reforma de canaviais e na região oeste, onde o plantio se dá para a reforma de pastagens. Os grãos são destinados à produção de óleo, consumo *in natura* ou na fabricação de doces. O óleo bruto após sofrer refino pode ser consumido na alimentação humana, na indústria de conservas e produtos medicinais. Outro uso é como combustível, conforme proposta do governo no início dos anos 1980 (CÂMARA & MARTINS, 2001).

Conforme o levantamento da safra 2006/2007, feito pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a área cultivada com amendoim é de 9,6 mil hectares na região Sul, 10,2 mil hectares no Centro-Oeste, 11,1 mil hectares na região Nordeste e 76,8 mil hectares no Sudeste. A menor produtividade pode ser observada na região nordeste, com 1.179 kg/ha, seguida da região Sul, com 1.821 kg/ha. As maiores produtividades estão nas regiões Centro-Oeste, com 2.735 kg/ha e Sudeste, com 2.490 kg/ha. A colheita no Nordeste foi de 13,1 mil toneladas, o Sul 17,5, Centro-Oeste 27,9 e Sudeste, 191,3 mil toneladas (BRASIL, 2007).

### 3.4.2 *Girassol (Helianthus annuus L.)*

#### 3.4.2.1 Histórico

O girassol é uma dicotiledônea anual da família *Compositae*. Existem diversas versões quanto a origem do girassol: México, Canadá, Estados Unidos e até mesmo o Brasil (Vrânceanu, 1977 citado por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005). Estudos arqueológicos mostraram o uso dessa cultura pelos índios norte-americanos porém o último resquício encontrado indica que sua provável origem é mesmo no México, onde um aquênio carbonizado provou que o girassol mexicano é mais antigo que o norte-americano. O girassol já domesticado, era utilizado para pães (farinha extraída das sementes), tinta e medicamentos (Putt, 1997 citado por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005).

Não há uma data precisa do início do cultivo de girassol no Brasil, mas provavelmente se deu na época da colonização da região sul, no final do século XIX, quando os colonos europeus trouxeram sementes da planta, consumidas torradas ou em forma de chá (Pelegri, 1985 citado por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005).

O primeiro cultivo comercial tem data de 1902, em São Paulo, quando se deu a primeira distribuição de sementes pela Secretaria da Agricultura (Ungaro, 1982 citada por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005). Na década de 20, um artigo mostrava a cultura como ótimo alimento para o gado leiteiro e também nessa mesma época já era mencionada a extração do óleo por prensagem. Nos anos 30, a cultura foi denominada de polivalente, sendo indicada para forragem, silagem, mel, sementes para óleo e para alimentação de aves (Ungaro, 1982 citada por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005).

Até os últimos anos da década de 1970, o girassol não tinha conseguido se estabelecer como cultura no Brasil, sendo incapaz de concorrer com outras opções mais atraentes como milho, soja, amendoim, algodão e também pelo baixo nível tecnológico de cultivo (Pelegri, 1985 citado por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005). No final da mesma década, um novo entusiasmo fez movimentar o cultivo do girassol. O Programa de Mobilização Energética, criado pelo Governo Federal estimulou o uso de óleos vegetais como substitutos dos derivados do petróleo, alavancando pesquisas em torno das oleaginosas, como mamona, amendoim e girassol (Pelegri, 1985 citado por DALL´AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005). Na década de 1980, o cultivo foi novamente abandonado, por motivos comerciais e também

agronômicos. No início da década de 1990, o girassol ressurgiu no estado de Goiás, porém sem sucesso, atribuído a problemas comerciais. Somente em 1998, com a cooperação de indústrias de óleos, cooperativas e produtores, o girassol está se tornando viável no Rio Grande do Sul. O cerrado brasileiro, no mesmo ano, passou a produzir o girassol em áreas expressivas, em Goiás e Mato Grosso do Sul e os resultados obtidos são bons.

Os desafios da cultura no Brasil são três: oferecer aos produtores uma cultura alternativa que possibilite uma segunda colheita na mesma área e no mesmo ano agrícola; oferecer mais uma oleaginosa às indústrias que processam outros grãos, reduzindo a ociosidade e oferecer ao mercado um óleo comestível de alto valor nutritivo (Pelegriani, 1985 citado por DALL'AGNOL, VIEIRA & LEITE, 2005). A esses desafios soma-se o uso do óleo para biocombustíveis.

#### **3.4.2.2 Cultivo**

O girassol é uma planta anual, formada por haste contendo uma inflorescência em seu ápice. O sistema radicular é do tipo pivotante, significando alta capacidade explorativa da planta, mobilizando grande volume de solo. Embora não seja uma planta tolerante à falta de água, o girassol apresenta bom rendimento em locais onde outras plantas seriam prejudicadas, graças ao seu sistema radicular profundo e ramificado (UNGARO, 2001).

As oleaginosas anuais, como o girassol, estão sendo bastante utilizadas nas rotações de culturas, devido à boa capacidade de ajuste à exploração agrícola de culturas com diferentes necessidades e peculiaridades. O girassol influencia a rentabilidade das culturas subsequentes, agindo como reciclador de nutrientes, atacando aleopaticamente as plantas invasoras e daninhas, melhorando as características físicas do solo (UNGARO, 2001).

O plantio do girassol ocorre predominantemente após a colheita da safra normal de verão, sucedendo culturas como a soja e o milho, sendo chamado de safrinha. Dessa forma os produtores podem utilizar parte dos recursos tecnológicos disponíveis em sua propriedade como mão-de-obra, máquinas, equipamentos e a terra. O girassol contribui para diminuir a ociosidade, aumentar a diversificação do sistema produtivo, aumentar receitas, fluxo de caixa, aproveitamento de recursos produtivos, equilíbrio ecológico, entre outros (LAZZAROTTO, ROESSING & MELLO, 2005).

Analisando as condições agroecológicas necessárias ao cultivo do girassol no Brasil, pode-se concluir que a cultura possa ocupar até 10 milhões de hectares. O que limita o avanço

da cultura no país é a insegurança causada aos produtores pelo mercado, os agricultores que poderiam cultivar o girassol desconhecem os potenciais e as técnicas de produção apresentados pela cultura, as tecnologias necessitam de aprimoramentos, principalmente aquelas relacionadas ao manejo, os preços no Brasil não são atrativo o bastante, o mercado nacional é limitado devido a grande diferença entre os preços do óleo de soja e de girassol (LAZZAROTTO, ROESSING & MELLO, 2005).

A industrialização do girassol é formada por poucas indústrias de médio e grande portes localizadas nos estados de Goiás, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. O processamento visa atender basicamente a demanda por óleo. A demanda nacional só consegue ser suprida integralmente via importações de grãos, farelo e óleo, este último principalmente (LAZZAROTTO, ROESSING & MELLO, 2005).

A cadeia produtiva do girassol apresenta a grande vantagem de utilizar, com algumas adaptações técnicas, a mesma estrutura disponível para a produção e processamento de grande parte dos grãos. Pode ser semeada, em algumas regiões, em fevereiro, após a colheita da safra normal de verão, diminuindo a ociosidade deixada pela produção e processamento da soja e milho (LAZZAROTTO, ROESSING & MELLO, 2005).

A Embrapa Soja estimou os custos de produção para o girassol híbrido, na safra 2003/04, cultivado na região centro-oeste. Para uma produtividade de 1800 kg/ha, o custo total seria de US\$318,9/ha. O custo variável representou 85% do custo total (LAZZAROTTO, ROESSING & MELLO, 2005).

O Instituto Agronômico de Campinas (IAC) lançou em 2004 uma nova variedade de girassol, a IAC-Iarama. Essa variedade é destinada exclusivamente a produção de óleo, apesar da quantidade média de óleo em outras variedades de girassol ser próxima desse valor. O diferencial da IAC-Iarama é a produção de uma mesma quantidade de óleo porém em tempo mais curto. As características da cultura são grãos escuros, com cerca de 42% de óleo, plantas de porte baixo e ciclo curto; rendimento médio variando entre 1500 a 3000kg de grãos por hectare, boa uniformidade, facilitando a colheita mecanizada (GOMES, 2005).

É uma cultivar precoce, de porte baixo com altura variando entre 1,40 e 1,80 m, bastante uniforme quanto ao ciclo e porte da planta, indicada para reforma de canavial, com maturação atingida entre 85 a 95 dias do plantio (UNGARO, s/d).

Para a região sudeste, a época recomendada ao plantio é do final de novembro a março. O solo deverá ser bem preparado para eliminar camadas de compactação, permitindo que as raízes da planta cresçam totalmente. A calagem, quando o pH da área está abaixo de 5,2, é uma prática indispensável e a quantidade de calcário a ser usada é recomendada pela análise de solo. As raízes são bem desenvolvidas para pH acima de 5,2, favorecendo o crescimento das plantas, aumentando sua resistência à seca e às doenças. A adubação é recomendada pela análise do solo e tem como elemento indispensável o boro que evita que os grãos fiquem amolecidos, com tamanho reduzido dos capítulos, diminuindo a produtividade.

O espaçamento entre linhas deve variar entre 0,45 e 0,80 m, dependendo do maquinário de colheita. A quantidade de sementes deverá ser tal que garanta entre 45000 a 60000 plantas por hectare. A profundidade de plantio deverá ser uniforme, entre 3 a 5 cm. As lagartas são pragas comuns e deverão ser combatidas com inseticida biológico de forma a não matar as abelhas. O ponto ideal de colheita é atingido quando a parte posterior do capítulo, haste e folhas, adquirem a coloração castanho-clara e as folhas baixeras já estão amarelas ou secas (UNGARO, s/d).

### **3.4.2.3 Aspectos agronômicos**

O girassol é uma oleaginosa com características agronômicas importantes como resistência à seca, ao frio e ao calor. É facilmente adaptável às condições edafoclimáticas e seu rendimento pouco depende da latitude, altitude e fotoperíodo. Por essas características é uma oleaginosa adequada para sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos. A associação do cultivo com a apicultura é outra vantagem da cultura, produzindo de 20 a 30 kg de mel por hectare plantado (CASTRO, 1996).

O ciclo vegetativo varia entre 90 e 130 dias, conforme a variedade e condições de plantio. O caule é ereto, não ramificado, com altura entre 1 e 2,5 m e número de folhas variando entre 20 e 40 por planta (CASTRO, 1996). O fruto do girassol é o aquênio, formado pelo pericarpo (casca) e pela semente (CARRÃO-PANIZZI e MANDARINO, 2005). Nos genótipos comerciais, 1000 aquênios pesam entre 30 e 60 g e cada capítulo contém entre 800 e 1700 aquênios (CASTRO, 1996). A casca possui três camadas: externa, média e interna; a semente é constituída pelo tegumento, endosperma e embrião. São dois os tipos de sementes: as oleosas e as não oleosas. As não fornecedoras de óleo são maiores, rajadas e com a casca mais fibrosa (40-45% do peso da semente) e facilmente removível. Seu conteúdo de óleo fica

em torno de 25 e 30%. As oleosas são menores, pretas e com cascas bem aderidas, sendo de 20 a 30% do peso da semente (CARRÃO-PANIZZI e MANDARINO, 2005).

O girassol apresenta melhores rendimentos em solos bem corrigidos, profundos, férteis, plano, bem drenados, sem compactação e com baixos níveis tóxicos de alumínio, responsáveis pela limitação do seu crescimento radicular. O preparo de solo começa com aração e/ou escarificação, visando romper a camada compactada, aumentar a aeração e a retenção de água no solo, promovendo controle das plantas daninhas e incorporação de restos culturais. O preparo secundário do solo é feito com grade niveladora para uniformizar o terreno (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

É uma cultura que se adapta bem a diversos ambientes, tolerando temperaturas baixas e períodos de estresse hídrico. O girassol é uma espécie insensível ao fotoperíodo, podendo algumas cultivares comportarem-se como plantas de dia curto e outras de dia longo. A germinação é inibida em solos com temperaturas inferiores a 4°C, tendo o máximo entre 6 e 23°C, voltando a cair para temperaturas superiores a 25°C. O consumo de água parte de valores próximos a 0,5 mm/dia alcançando valores de 8 mm/dia, na fase de enchimento dos grãos (CASTRO & FARIAS, 2005).

A composição química da semente está totalmente relacionada às suas características de produção como local, clima, fertilizantes, tipo de solo e manejo. A composição centesimal média em base seca consiste de: 4,8% de água, 24% de proteína, 47,3% de óleo, 19,9% de carboidratos totais e 4% de cinzas (Watt e Merrill, 1979 citados por CARRÃO-PANIZZI e MANDARINO, 2005).

O sistema radicular da planta é pivotante e ramificado, podendo crescer a altas profundidades, desde que não haja impedimentos físicos ou químicos. Esse crescimento em profundidade favorece a absorção de água e nutrientes além de melhorar a compactação do solo (CASTRO, 1996).

#### **3.4.2.4 Óleo e torta**

Na etapa inicial da fase de processamento são obtidos quatro produtos principais: óleo bruto, torta desengordurada, grãos e plantas integrais. Esses produtos podem servir como base para a produção de novos derivados. O óleo bruto obtido por prensagem ou extração por solventes orgânicos é refinado e destinado a alimentação humana via óleos de cozinha e salada, margarina, gordura vegetal sólida e bases para temperos, sendo também transformado

em fármacos e cosméticos. Seguindo uma tendência nacional e mundial, o óleo bruto de girassol e de outras oleaginosas estão sendo usados como matéria-prima para a produção de biodiesel (LAZZAROTTO, ROESSING e MELLO, 2005).

O processamento industrial de grãos de girassol com 10% de teor de umidade, fornece o óleo bruto, de 36 a 42% do peso do grão e a torta desengordurada (com máximo de 2% de óleo) rica em proteína. Da torta é possível a obtenção de três derivados destinados a alimentação humana: farinha desengordurada, concentrado protéico e isolado protéico, com 40, 70 e 90% de proteína, respectivamente (LAZZAROTTO, ROESSING e MELLO, 2005).

A torta desengordurada é, na sua maioria, utilizada para formulação de rações para ruminantes, suínos, cães e gatos. O farelo, por ser muito rico em fibras e elementos químicos, se torna inadequado a alimentação de aves (LAZZAROTTO, ROESSING e MELLO, 2005).

Essa versatilidade faz com que cultura do girassol seja adequada aos pequenos produtores, além das vantagens relacionadas à rotação e sucessão de culturas, o girassol é ótimo para a produção de mel, grãos para aves e consumo humano. O óleo extraído a frio em mini-prensas tem diversas aplicações, desde uso doméstico, na propriedade rural e mercados locais, produção de biodiesel, produtos farmacêuticos e cosméticos (UNGARO, 2001).

O subproduto da extração, torta, é bem aplicada como componente em rações animais, com uso direto na propriedade ou para a comercialização, possuindo elevado teor protéico. Em sementes descascadas, encontrou-se 40% de proteína, teor de óleo entre 7 e 9% na extração mecânica. Para sua boa conservação, a torta deve ser acondicionada em sacos e armazenada em local escuro e de baixa umidade por um período de no máximo 10 dias. Esse curto tempo se deve a grande quantidade de óleo existente pode oxidar, rancificando a torta ou a ração já pronta (WEISS, 1983).

Os ácidos graxos predominantes são: mirístico (0,1%), palmítico (5,8 – 6,6%), palmitoléico (0,1%), esteárico (3,8 – 5,2%), oléico (16 – 23,8%), linoléico (64,6 – 71,5%), linolênico (0,1 – 0,4%), arquídico (0,2 – 0,4%), gadoléico (0,1 – 0,3%), behênico (0,6 – 0,8%) e lignocérico (0,1%) (MANDARINO, 2005). A caracterização do óleo de girassol é mostrada na Tabela 3.2.

**Tabela 3. 2 - Características do óleo de girassol comercial.**

| <b>ANÁLISE</b>                          | <b>RESULTADO</b>                  |
|---|-----------------------------------|
| Índice de iodo – Método de Wijs (cgl/g) | 125 - 136*                        |
| Índice de refração (40°)                | 1,4663 – 1,684*                   |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)      | 188 – 194*                        |
| Matéria insaponificável (g/100g)        | 0,3 – 1,5*                        |
| Densidade relativa (20°C)               | 0,920 – 0,926*                    |
| Índice de peróxidos (meq/kg)            | 3,2 – 4,5*                        |
| Cor Lovibond                            | 1 - 2 amarelo 0,1 – 0,3 vermelho* |

\*WEISS (1983)

**3.4.2.5 Produção nacional**

A região Centro-Oeste predomina os médios e grandes produtores de oleaginosas enquanto na região sul há a presença de pequenos produtores familiares. É possível notar grandes diferenças quanto ao nível tecnológico empregado: preparo do solo (semeadura direta ou convencional), tipos de sementes (híbridas ou variedades), quantidades de fertilizantes e época de semeadura (safra normal de verão ou safrinha) (LAZZAROTTO, ROESSING e MELLO, 2005).

A produção de girassol pode ser observada nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. A maior área está no Centro-Oeste, com 43,5 mil hectares, seguida do Sul, com 21,2 mil hectares e Sudeste 2,2 mil hectares. A maior produtividade está na região Sudeste, atingindo 1.500 kg/ha. A região Centro-Oeste está em segundo lugar, com 1.451 kg/ha e Sul com 1.443 kg/ha. A maior colheita está localizada na região Centro-Oeste, com 63,1 mil toneladas. A região Sul 30,6 mil toneladas e a Sudeste 3,3 mil toneladas (BRASIL, 2007).

### **3.5 INDUSTRIALIZAÇÃO DAS SEMENTES OLEAGINOSAS**

A industrialização envolve dois tipos de processos. O primeiro está relacionado à produção do óleo bruto e da torta. A segunda parte consiste no refino dos óleos brutos extraídos inicialmente. A produção do óleo bruto envolve as etapas de armazenamento das sementes, preparação da matéria-prima e a extração. Quando as condições de armazenagem não são adequadas pode ocorrer o aumento na temperatura dos grãos, aumentando a acidez do óleo, escurecimento, alterações no sabor e odor e alterações estruturais (MORETTO & FETT, 1998).

#### **3.5.1 Tipos de extração de óleos existentes**

Comercialmente, existem três métodos básicos de extração de óleo, podendo sofrer algumas modificações ou mesmo serem utilizados combinados entre si: prensa hidráulica por batelada, prensa mecânica contínua (também chamadas de *expeller*) e extração por solventes. As prensas hidráulicas, muito utilizadas originalmente, estão sendo substituídas pelas prensas mecânicas, que são mais eficientes na extração, mais simples de serem operadas e com custo de aquisição menor, sendo recomendadas para pequenas cooperativas e organizações de países em desenvolvimento (WEISS, 1983).

Na extração por solvente, o n-hexano é usado em lavagens contínuas dos grãos esmagados, dissolvendo o óleo (MPAGALILE, HANNA E WEBER, 2006). O método é muito eficiente mas requer um maquinário complexo e pessoal treinado. Há a exigência de muitos equipamentos de segurança em plantas por solvente para evitar assim perigos de incêndio.

Atualmente, tem surgido um novo interesse pelo uso e estudo de prensas mecânicas contínuas para obtenção de óleo a partir de grãos oleaginosos. Os *expellers* não irão substituir totalmente a extração de óleo por solvente, principalmente no processamento de oleaginosas comerciais em grande escala, onde é exigido um alto rendimento em óleo (WIESENBERN *et al.*, 2001).

#### **3.5.2 Prensagem mecânica contínua**

A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangular distanciadas, por meio de lâminas, com regulagem de espessura conforme a semente a ser prensada. O

espaçamento dessas barras é regulado de forma a permitir a saída do óleo e filtrar as partículas do resíduo de prensagem (torta). No centro do cesto gira uma rosca helicoidal que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone de saída, acionado por uma manivela. O acionamento do sistema é feito por um motor, seguido de um redutor. O óleo bruto geralmente passa por um processo de filtração ou decantação para remoção dos finos (MORETTO & FETT, 1998).

A prensagem mecânica é o método mais popular para eliminar o óleo das sementes oleaginosas (Mrema & McNulty, 1985 citados por SINGH & BARGALE, 2000). As prensas mecânicas do tipo *expeller* são amplamente utilizadas nos países em desenvolvimento, apresentando uma série de vantagens perante o tradicional método de extração por solvente. A operação em uma prensa mecânica é simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio; é um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas, bastando para isso alguns simples ajustes mecânicos, e todo o processo de expulsão do óleo é contínuo e feito em um curto espaço de tempo. Um processo feito sem uso de produtos químicos é bem mais seguro, podendo ser instalado em pequenas propriedades rurais além de permitir o uso do subproduto da extração mecânica, torta rica em proteína, como adubo e ração animal (SINGH & BARGALE, 2000).

As prensas mecânicas, que utilizam o princípio da rosca sem fim, possuem capacidade de processamento entre 40 e 1000 kg/h. As prensas de pequena capacidade, como as de 40 kg/h, são as mais viáveis para a realidade das pequenas propriedades rurais, agindo como fixadora de mão-de-obra no campo e geradora de renda. A desvantagem é a ineficiência do sistema, que deixa em torno de 8 a 14% de óleo na torta (Srikantha, 1980 citado por SINGH & BARGALE, 2000).

Para melhorar a eficiência das prensas de pequena capacidade, estão sendo feitos estudos de otimização das principais variáveis envolvidas no processo como a pressão aplicada, temperatura de prensagem e teor de umidade das amostras (Ohlson, 1992 citado por SINGH & BARGALE, 2000). O rendimento é afetado em grande parte por parâmetros construtivos da prensa (eixo e gaiola) e pelo preparo prévio da matéria-prima a ser processada (WIESENBORN *et al.*, 2001).

Resultados experimentais mostram como uma melhora nos equipamentos de extração e nas técnicas de acondicionamento da matéria-prima podem aumentar a recuperação de óleo.

Para a canola e amendoim, o rendimento em óleo bruto foi aumentado de 73 para 80%; nas sementes de algodão esse aumento foi de 60 para 65% (Pathak, Singh, Singh e Verma, 1988 citados por SINGH & BARGALE, 2000).

Diversos pré-tratamentos físicos, térmicos, hidrotérmicos e químicos (hidrólise enzimática) foram considerados ao longo do tempo (SINGH & BARGALE, 2000), aumentando os níveis de óleo recuperado. O problema é o excessivo número de etapas anteriores à extração propriamente dita. O excesso das etapas preliminares significa um considerável aumento na energia específica consumida, desgaste do equipamento, aumento de custos do processo e aumento do nível tecnológico dos operadores. Faz-se necessário encontrar alternativas mais simples e eficientes de se otimizar o processo extrativo (SINGH & BARGALE, 2000).

### **3.5.3 Estrutura do grão oleaginoso**

O óleo, na forma de glóbulos, está presente nas células da oleaginosa juntamente com outros constituintes como proteínas, circundados por uma membrana chamada de parede celular.

A massa de grãos é alimentada continuamente pela prensa, onde serão comprimidos a uma alta pressão (4 a 35 MPa) que causa a ruptura das paredes celulares permitindo que os glóbulos de óleo escapem. Enquanto o óleo é eliminado, a massa de sólidos comprimida segue pelo eixo da prensa sendo descartado ao final do trecho, onde existe uma redução no espaço da saída, chamado de dispositivo de choque (SINGH & BARGALE, 2000).

### **3.5.4 Teoria da prensagem e princípio de funcionamento**

A teoria da prensagem considera o fluxo de um fluido newtoniano dentro de um extrusor, sofrendo ação contínua de uma pressão ao longo de todo o comprimento da prensa. Contrário ao fluxo do material, existe a gaiola (compartimento não contínuo) e o fluxo radial do óleo, ambos surgindo conforme o material se movimenta pelo eixo (SINGH & BARGALE, 2000; WARD, 1976).

Para analisar o comportamento das pressões, pode-se dividir a prensa em três trechos principais: alimentação, processamento e descarga, onde existe uma redução no diâmetro, chamado de dispositivo de choque. A análise das pressões, radial e axial, atuantes ao longo do eixo, mostra que ambas possuem um comportamento semelhante, ou seja, têm um ponto

máximo no trecho de transição entre alimentação e processamento, decaindo bruscamente até o final do trecho (SINGH & BARGALE, 2000; WARD, 1976).

No início do processamento, há um grande volume, constituído dos grãos. Esses grãos serão prensados e transformados em um volume bem inferior, de torta, no final da prensagem. Os *expellers* funcionam pela diferença de pressão entre aquela aplicada na massa de grãos e a aplicada na saída da torta. Por essa razão, pode-se dizer que a taxa de compressão é o critério que mais influencia no desempenho da prensa, sendo definida como a razão do volume de material que entra na prensa na sessão de alimentação pelo volume eliminado na sessão de choque, para cada volta do eixo (SINGH & BARGALE, 2000; WARD, 1976).

O eixo da prensa gira dentro de um compartimento chamado de “gaiola”, formado de barras separadas por espaçadores. Na entrada da prensa, há um dispositivo para alimentação dos grãos, forçando-os para dentro e no final o dispositivo de choque, que ajusta a espessura da torta. A configuração do eixo é tal, que o volume no trecho de alimentação é bem maior do que aquele no trecho de descarga. Dessa forma, conforme o material segue do trecho de alimentação para o de descarga, sujeito a uma pressão crescente, fazendo com que o óleo seja expelido pelos espaçamentos da gaiola. A taxa de compressão é simplesmente a razão entre o volume de material que entra na prensa pelo volume que está saindo (torta), por cada revolução do eixo (WARD, 1976).

### **3.5.5 Otimização do processo de prensagem**

Otimizar o processo de prensagem consiste na definição de parâmetros ótimos, como por exemplo a temperatura e teor de umidade dos grãos, para que seja alcançado bons rendimentos em óleo (MPAGALILE, HANNA & WEBER, 2006), a partir de uma baixa pressão aplicada pela prensa (MPAGALILE, HANNA & WEBER, 2006).

### **3.5.6 Influência do teor de umidade**

SINGH & BARGALE (2000) testaram a eficiência de uma prensa mecânica contínua de duplo estágio com grãos de canola a diversos teores de umidade (5, 7, 9 e 11%), alcançando rendimento ótimo para teor de umidade de 7,5%.

MPAGALILE, HANNA & WEBER (2006) avaliaram o rendimento da prensagem em função do teor de umidade, para coco e amendoim picados. A matéria-prima estava a 12% b.u e o cilindro da prensa trabalhou a uma temperatura de 60°C. Os grãos foram testados em

relação à força e deformação durante a prensagem. Os rendimentos em óleo foram de 73% para coco e 70% para amendoim. Apesar da matéria-prima ter um teor de umidade de 12% o óleo obtido não apresentava gotas de água. A torta resultante continha 16% b.u. (+/-1,8%) para o amendoim e 18% b.u. (+/-2,5%) para o coco, indicando que a umidade presente na torta foi absorvida pelas paredes celulares.

### **3.5.7 Influência da temperatura dos grãos**

O aquecimento é frequentemente empregado para preparar as oleaginosas para a prensagem mecânica contínua. Os principais benefícios do aquecimento estão relacionados ao aumento na capacidade de extração e no rendimento, além de eliminar a toxidade ou constituintes não desejados do óleo ou da torta (Fitch-Haumann, 1997 citado por WIESENBORN *et al.*, 2002). O aumento no rendimento pode ser explicado pela quebra ocorrida nas células de óleo, pela coagulação de proteínas e pela diminuição da viscosidade do óleo que torna seu fluxo mais fácil (WARD, 1976).

Entretanto, o cozimento excessivo reduz a qualidade do óleo e da torta e pode reduzir a capacidade e produtividade da unidade de extração. Isso é uma preocupação nos processos do tipo *expeller* especialmente para certas oleaginosas, onde as condições ótimas de cozimento ainda precisam ser identificadas. O estudo detalhado da extração mecânica contínua é de grande importância, visando otimizar o processo (Fitch-Haumann, 1997 citado por WIESENBORN *et al.*, 2002).

As mudanças que ocorrem com a semente durante o cozimento são muitas. O óleo está presente no grão, antes do cozimento, como uma emulsão que é estabilizada por agentes de superfície ativos, como as proteínas e fosfolipídios (Norris, 1982 citado por WIESENBORN *et al.*, 2002). O cozimento desnatura a proteína e diminui a viscosidade do óleo, permitindo que as gotas de óleo se unam formando uma gota maior mais facilmente removida durante a extração do óleo na prensagem. A desnaturação da proteína pode ocasionar a inativação das enzimas, algumas das quais podem degradar a qualidade do óleo e da torta (WIESENBORN *et al.*, 2002).

### **3.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura e para tanto se deve conhecer muito bem o processo em que se deseja trabalhar e analisar, os fatores e as respostas de interesse para o mesmo, podendo essas ser quantitativas ou qualitativas. Os fatores, em geral, são as variáveis que podem ser controladas no processo. As respostas são as variáveis de saída do sistema nas quais se tem interesse e podem ou não ser afetadas por modificações provocadas nos fatores e dependendo do sistema a ser analisado pode-se ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. Quando ainda se tem o interesse de otimizar um processamento, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta, utiliza-se à metodologia da superfície de resposta (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

A metodologia da superfície de resposta é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas usadas para desenvolver, melhorar e otimizar processos, dimensionar e formular novos produtos e produtos já existentes, amplamente utilizada no mundo industrial, em situações onde se tem diversas variáveis de entrada (chamadas de variáveis independentes) que influenciam uma resposta, como o rendimento ou características de qualidade do produto ou processo (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

De acordo com BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS (2003), a RSM é composta de duas etapas: a modelagem e o deslocamento. Ambas podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo), da superfície estudada. A primeira é conseguida ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. A segunda ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, é o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada.

O método do planejamento experimental é baseado na seleção de níveis, nível superior (+) e nível inferior (-), para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se  $n$  fatores (variáveis

controladas pelo experimentalista) estão envolvidos no estudo de um sistema, o planejamento necessita de  $2^n$  ensaios diferentes, que é o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo.

Outros ensaios podem ser adicionados ao experimento na forma de repetições a fim de se calcular o erro experimental. Com os resultados obtidos, podem-se calcular os efeitos principais e de interação das variáveis independentes sobre as respostas (variáveis dependentes), determinando quais os efeitos mais significativos para o processo em estudo e comparando-os com o valor do efeito e o erro experimental estimado, obtendo um modelo de primeira ordem (Equação 3.1) para correlacionar variáveis e respostas (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003):

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$$

**Equação 3.1**

Onde:

$x_1$  e  $x_2$ : fatores codificados;

$\hat{y}$ : rendimento predito pela reta de regressão;

$b_0, b_1, b_2$ : estimadores dos valores populacionais dos 2 efeitos principais.

O gráfico da Equação 3.1 fornece um plano e a representação bidimensional dessa superfície é chamada de curva de nível, linhas em que a resposta é constante. O deslocamento realizado ao longo de uma trajetória perpendicular às curvas de nível fornecerá o progresso mais rápido, seguindo o caminho de máxima inclinação da superfície ajustada (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

Quando o modelo de primeira ordem não for eficiente, pode-se completar o planejamento realizando ensaios nos pontos axiais para um modelo de segunda ordem. Um modelo quadrático está mostrado na Equação 3.2 (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

**Equação 3.2**

Nesse modelo leva-se em conta o efeito da interação entre os fatores. São seis parâmetros, porém o planejamento elaborado anteriormente possui apenas cinco níveis. No

caso de haver mais parâmetros do que níveis é necessário uma ampliação do planejamento. Um planejamento em estrela é o mais comum (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

Para a obtenção dos modelos empíricos através de regressões lineares e não-lineares, BOX, HUNTER & HUNTER. (1978) afirmam que é necessário realizar primeiramente uma análise de variância (ANOVA), utilizando dois parâmetros muito importantes: coeficiente de determinação  $R^2$  e o valor estimado para o teste F.

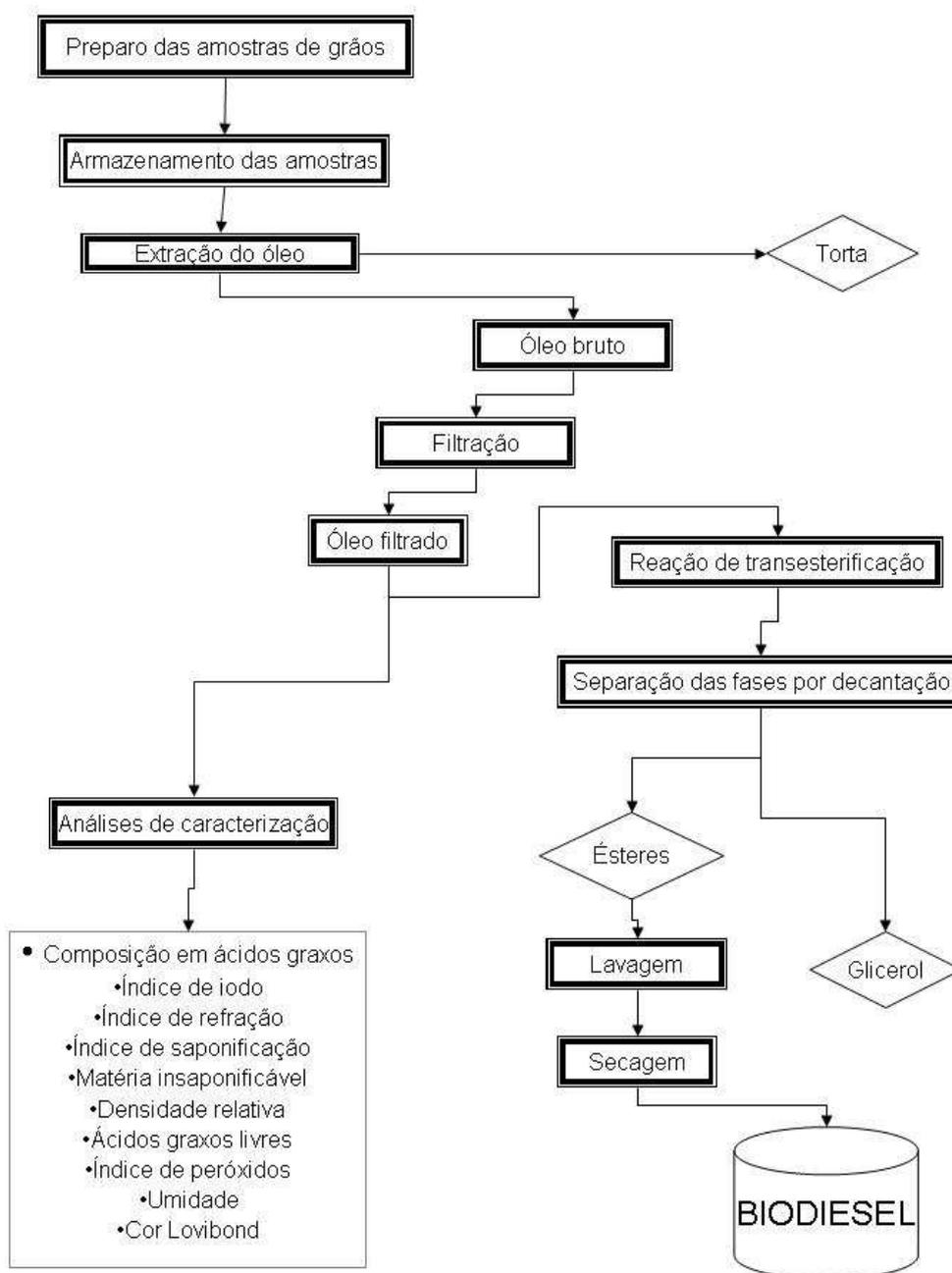
O coeficiente de correlação múltipla ou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de  $R^2$  entre os valores preditos e os valores experimentais, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

A base do teste F consiste em verificar se existe relação entre as variáveis independentes e as respostas do planejamento. Quando não existe correlação entre as variáveis independentes e as respostas, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo ( $MQ_R/MQ_r$ ) segue uma distribuição F (hipótese nula). Por outro lado, caso a razão  $MQ_R/MQ_r$  seja maior que o valor de F tabelado, pode-se dizer que a equação de regressão é estatisticamente significativa e que os dados experimentais podem ser bem representados pelo modelo obtido. De acordo com BOX & WETZ (1993), para que um modelo seja considerado estatisticamente significativo e preditivo, é necessário que o valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  seja de quatro a cinco vezes superior ao valor de F tabelado. A análise dos resíduos é outro parâmetro de importância fundamental ao se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. Valores residuais altos indicam má qualidade no ajuste (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 FLUXOGRAMA DO PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL

O biodiesel foi obtido conforme fluxograma mostrado na Figura 4.1.



**Figura 4.1 - Fluxograma de produção do biodiesel.**

## 4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Prensagem dos grãos

No planejamento experimental foram utilizadas duas variáveis independentes: teor de umidade e a temperatura dos grãos, e como variável dependente (resposta), o rendimento em óleo bruto. Os níveis de cada variável foram determinados por um teste preliminar, encontrando assim a faixa mais adequada para a prensa operar normalmente, ou seja, para que a massa de grãos consiga se deslocar adequadamente ao longo do eixo helicoidal. Os níveis observados foram diferentes para cada grão.

Foi feito um planejamento experimental com dois níveis para cada variável independente (teor de umidade e temperatura dos grãos), totalizando  $2^2 = 4$  experimentos e com triplicata do ponto central para a avaliação do erro puro. Na Tabela 4.1 encontra-se o planejamento fatorial completo para os grãos de amendoim e na Tabela 4.2 para o girassol.

**Tabela 4.1 - Planejamento experimental da prensagem dos grãos de amendoim (*Arachis hypogaea* L.).**

|                     | ENSAIOS | VARIÁVEL CODIFICADA |    | VARIÁVEL REAL |       |
|---------------------|---------|---------------------|----|---------------|-------|
|                     |         | X1                  | X2 | T (°C)        | U (%) |
| Pontos<br>Fatoriais | 1       | -1                  | -1 | 25            | 8,0   |
|                     | 2       | +1                  | -1 | 60            | 8,0   |
|                     | 3       | -1                  | +1 | 25            | 10,0  |
|                     | 4       | +1                  | +1 | 60            | 10,0  |
| Pontos<br>Centrais  | 5       | 0                   | 0  | 42,5          | 9,0   |
|                     | 6       | 0                   | 0  | 42,5          | 9,0   |
|                     | 7       | 0                   | 0  | 42,5          | 9,0   |

**Tabela 4.2 - Planejamento experimental da prensagem dos grãos de girassol (*Helianthus annus L.*).**

| ENSAIOS             |   | VARIÁVEL CODIFICADA |    | VARIÁVEL REAL |       |
|---------------------|---|---------------------|----|---------------|-------|
|                     |   | X1                  | X2 | T (°C)        | U (%) |
| Pontos<br>Fatoriais | 1 | -1                  | -1 | 30            | 8,5   |
|                     | 2 | +1                  | -1 | 55            | 8,5   |
|                     | 3 | -1                  | +1 | 30            | 11,5  |
|                     | 4 | +1                  | +1 | 55            | 11,5  |
| Pontos<br>Centrais  | 5 | 0                   | 0  | 42,5          | 10,0  |
|                     | 6 | 0                   | 0  | 42,5          | 10,0  |
|                     | 7 | 0                   | 0  | 42,5          | 10,0  |

#### **4.2.2 Transesterificação**

No planejamento experimental foram utilizadas duas variáveis independentes: concentração de catalisador (porcentagem em relação à massa de óleo referência, 100 g) e razão molar entre metanol e óleo (1 mol de óleo para cada valor de mol contido no planejamento), e como variável dependente (resposta), o rendimento em biodiesel.

A metodologia de superfície de resposta foi aplicada com os resultados experimentais obtidos por meio de um planejamento fatorial completo para a transesterificação dos óleos brutos de amendoim e de girassol, conforme mostrado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Planejamento experimental da transesterificação dos óleos brutos.**

| ENSAIOS             |   | VARIÁVEL CODIFICADA |    | VARIÁVEL REAL   |             |
|---------------------|---|---------------------|----|-----------------|-------------|
|                     |   | X1                  | X2 | Catalisador (%) | Razão Molar |
| Pontos<br>Fatoriais | 1 | -1                  | -1 | 0,79            | 4,16        |
|                     | 2 | +1                  | -1 | 2,21            | 4,16        |
|                     | 3 | -1                  | +1 | 0,79            | 9,84        |
|                     | 4 | +1                  | +1 | 2,21            | 9,84        |
| Pontos<br>Centrais  | 5 | 0                   | 0  | 1,5             | 7           |
|                     | 6 | 0                   | 0  | 1,5             | 7           |
|                     | 7 | 0                   | 0  | 1,5             | 7           |

#### 4.2.3 Modelo matemático

As respostas (rendimento em óleo bruto e rendimento em biodiesel) serão expressas por um modelo contendo termos de primeira ordem, conforme a Equação 4.1.

$$Rend = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{12} * X_1 * X_2 \quad \text{Equação 4.1}$$

A variável de resposta medida é Rend, que foi analisada por múltipla regressão através do método que utiliza erro padrão para ajustar a Equação 4.1, no software estatístico STATISTICA versão 6.0 (2001).

### 4.3 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS

#### 4.3.1 Preparo das amostras de grãos

Os grãos de girassol foram adquiridos no comércio local e são da variedade IAC - Iarama, caracterizada por grãos escuros com 42% de óleo. Os grãos de amendoim foram doados pela COPERANA da variedade *Runner* IAC 886. A massa seca considerada foi de 9,4kg para girassol e 9,3kg para o amendoim.

O amendoim estava com um teor de umidade inicial de 7,3% (bs), e o girassol, 6,4% (bs). Para adequação da matéria-prima aos vários teores de umidade do planejamento experimental, as amostras foram separadas, umidificadas com a quantidade necessária de água

e acondicionadas em plásticos lacrados em câmara fria a 10°C até atingirem o equilíbrio (aproximadamente 10 dias).

#### **4.3.2 Extração do óleo**

A extração dos óleos foi feita por prensagem a frio em prensa do tipo *expeller*, modelo MPE – 40, marca ECIRTEC, com processamento de 40 a 60 kg/h de matéria-prima (Figura 4.2).



**Figura 4.2 – Mini-prensa MPE – 40 ECIRTEC para extração de óleo**

Os grãos foram retirados da câmara fria, deixados a temperatura ambiente e posteriormente aquecidos até as temperaturas referenciadas no planejamento experimental. Esse aquecimento foi feito em aquecedor de resistências elétricas e com sistema de agitação.

Após terem atingido a temperatura do planejamento, os grãos foram colocados na prensa. O tempo de prensagem foi, em média, de 10 minutos para cada amostra. Terminado o processamento, o óleo bruto sem filtragem e as tortas obtidas foram pesados. O óleo seguiu para a filtração em papel de filtro e posteriores análises laboratoriais. A torta foi analisada quanto ao teor de lipídios.

O cálculo do rendimento em óleo bruto foi feito pela razão entre a massa de óleo obtida na prensagem e a massa de óleo inicial existente no grão. O rendimento em torta foi feito pela razão entre a massa de torta obtida na prensagem e a massa inicial de grãos.

### **4.3.3 Análises de caracterização**

As análises dos óleos brutos e da torta foram feitas conforme as metodologias a seguir.

#### **4.3.3.1 Teor de umidade**

O teor de umidade dos grãos foi determinado pelo método da estufa (marca FANEM modelo 320 – SE), por 24 horas, a temperatura de 105°C, de acordo com a ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC (1998).

#### **4.3.3.2 Teor de óleo (Matéria graxa por extração direta)**

O teor de lipídios foi determinado nos grãos e na torta resultante da prensagem, extraindo-se sua matéria graxa com éter de petróleo em um extrator tipo BUTT (extração direta). O método utilizado foi o Bc 3 – 49, descrito na AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY - AOCS (1998).

#### **4.3.3.3 Cor**

A determinação da cor das amostras de óleo foi feita por comparação com padrões de cores, seguindo a metodologia oficial Cc 13b – 45 da AOCS (1998), sendo as leituras feitas no tintômetro Lovibond.

#### **4.3.3.4 Índice de refração**

O índice de refração de um óleo está relacionado ao grau de saturação das ligações, com seu teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico da amostra. Seguiu o método oficial Cc 7 - 25 da AOCS (1998). As leituras foram feitas em refratômetro resfriado com banho (marca Marconi) para se manter a temperatura de 40°C para óleo de girassol e 20°C para o de amendoim.

#### **4.3.3.5 Ácidos graxos livres**

O método utilizado na determinação do teor de ácidos graxos livres existentes na amostra, por titulometria, é o Ca 5a - 40 da AOCS (1998).

#### **4.3.3.6 Índice de Iodo – Método de Wijs**

O índice de iodo foi determinado pelo Método de Wijs, conforme o método Cd 1 – 25 da AOCS (1998). Este índice mede a insaturação de óleo e gorduras e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvidos por grama de amostra (percentagem de iodo absorvido).

#### **4.3.3.7 Índice de saponificação**

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. É expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1 g de amostra. A determinação foi feita conforme método oficial Cd 3-25 da AOCS (1998).

#### **4.3.3.8 Índice de peróxido**

O índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), em miliequivalentes de peróxido por 100 g de amostra, sob as condições de teste. Essas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares da oxidação de gorduras. O método para esta análise é o Cd 8-53 da AOCS (1998).

#### **4.3.3.9 Peso Específico de óleos - Densidade Relativa**

A densidade relativa de um óleo determina a relação a massa de um volume unitário da amostra a 20°C e da massa de um volume unitário da água a 20°C, conforme mostrado no método oficial Cc 10a – 25 da AOCS (1998).

#### **4.3.3.10 Matéria Insaponificável**

As matérias insaponificáveis incluem aquelas substâncias freqüentemente encontradas dissolvidas nos óleos e gorduras, as quais não se saponificam com os álcalis cáusticos, mas são solúveis em solventes comuns de gorduras. Estão incluídos álcoois alifáticos, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos. O método oficial é Ca 6a-40 da AOCS (1998).

#### **4.3.3.11 Composição em ácidos graxos**

A composição em ácidos graxos feita em cromatógrafo gasoso, conforme métodos Ce 1e – 91; Ce 1F – 96; Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998) e método 996.06 da AOAC (2000).

#### 4.3.4 Reação de transesterificação

Com base na composição em ácidos graxos dos óleos, calculou-se aproximadamente a massa molar de sua molécula (Equação 4.2), e em seguida o número de mols de óleo reagidos (Equação 4.3).

$$MM_{\text{óleo}} = 3 * \left( \sum \%_{\text{ac.graxos}} * MM_{\text{ac.graxos}} \right) + MM_g - MM_{\text{água}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

$MM_g$ : Massa molar do glicerol

$MM_{\text{água}}$ : Massa molar das três moléculas de água perdidas na formação dos triacilglicerídios

$\%_{\text{ac.graxos}}$ : Quantidade de cada ácido graxo existente na molécula;

$MM_{\text{ac.graxos}}$ : Massa molar de cada ácido graxo existente na molécula (g/mol);

$MM_{\text{óleo}}$ : Massa molar do óleo (g/mol).

A massa molar do glicerol é 92 g/mol e das três moléculas de água, 54 g/mol.

Para saber quantos mols de triacilglicerídios estão presentes em certa massa de óleos, foi utilizada a Equação 4.3.

$$mol_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

$mol_{\text{óleo}}$ : número de mols reagidos;

$m_{\text{óleo}}$ : massa de óleo reagida.

Sabendo quantos mols de óleo reagem e com base na razão molar apresentada no planejamento experimental da transesterificação, é possível calcular a massa de metanol necessária para cada ponto experimental, considerando uma massa molar para o metanol de 32 g/mol. A massa de KOH utilizada foi calculada percentualmente com base na massa de 100 g de óleo, utilizada na reação.

## MATERIAL E MÉTODOS

Na primeira etapa, foi preparada a solução de metanol e catalisador. Os reagentes foram misturados, colocados em frascos tampados e levados para o agitador magnético até total dissolução das lentilhas. A solução pronta foi colocada lentamente no frasco contendo óleo, também sob agitação, por 40 minutos. Terminado o tempo reacional, a mistura foi colocada em funil de separação de 500 ml para decantar por um período de 24 horas.

A segunda etapa consiste na separação das duas fases formadas: éster (camada superior, menos densa) e glicerol (camada inferior, mais densa). O éster foi lavado com água destilada, a 90°C, por 9 vezes. A temperatura da água foi definida conforme trabalho de FERRARI, OLIVEIRA & SCABIO (2005); ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU (2004) lavaram os ésteres obtidos pela transesterificação de óleos residuais por 7 vezes. A decisão de se lavar por 9 vezes foi tomada com base na avaliação do pH da água residual, que após 7 lavagens ainda estava muito básico em algumas amostras.

Após cada lavagem, o pH da água residual era medido. O éster já purificado foi colocado em estufa a vácuo, 70°C, até as amostras atingirem massa constante, tendo evaporado completamente toda água e álcool remanescentes.

Apesar de um excesso de álcool ser usado na transesterificação, apenas 3 mols são efetivamente reagidos, resultando em 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres. Considerando as massas molares do óleo, metanol e glicerol e também a massa do óleo e metanol reagidos, obteve-se a Equação 4.4 para estimar o rendimento teórico dos ésteres metílicos.

$$m_{BIO\_Teórica} = \frac{m_{\text{óleo}} * (MM_{\text{óleo}} + (3 * MM_{\text{metanol}} - MM_{\text{glicerol}}))}{MM_{\text{óleo}}} \quad \text{Equação 4.4}$$

O rendimento real é dado pela Equação 4.5, onde  $m_{BIO\_REAL}$  é a massa final de éster após purificação e secagem.

$$Re\ nd_{BIO} = \frac{m_{BIO\_REAL} * 100}{m_{BIO\_Teórica}} \quad \text{Equação 4.5}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 BIODIESEL A PARTIR DE AMENDOIM

#### 5.1.1 Prensagem dos grãos

O teor de lipídios nos grãos de amendoim foi de 44,78%. A Tabela 5.1 apresenta os rendimentos em óleo bruto para cada um dos pontos do planejamento experimental. O maior valor de rendimento ficou próximo a 75%.

**Tabela 5.1 – Rendimento em óleo bruto de amendoim para cada um dos pontos do planejamento.**

|                     | ENSAIOS | VARIÁVEL REAL |       | RENDIMENTO EM ÓLEO |
|---------------------|---------|---------------|-------|--------------------|
|                     |         | T (°C)        | U (%) | BRUTO (%)          |
| Pontos<br>Fatoriais | 1       | 25            | 8,0   | 4,80               |
|                     | 2       | 60            | 8,0   | 40,82              |
|                     | 3       | 25            | 10,0  | 24,01              |
|                     | 4       | 60            | 10,0  | 74,44              |
| Pontos<br>Centrais  | 5       | 42,5          | 9,0   | 28,81              |
|                     | 6       | 42,5          | 9,0   | 36,02              |
|                     | 7       | 42,5          | 9,0   | 48,02              |

A Tabela 5.2 apresenta os efeitos lineares dos parâmetros bem como suas interações na avaliação do rendimento em óleo bruto na prensagem. Os valores em negrito indicam que o fator ou a interação é significativo para um nível de confiança de 95% ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 5.2 – Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração de óleo de amendoim.**

| VARIÁVEIS                  | EFEITO          | ERRO PADRÃO     | p                  |
|----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Temperatura T (linear)     | <b>43,22206</b> | <b>8,015512</b> | <b>0,012497729</b> |
| Teor de Umidade U (linear) | <b>26,41348</b> | <b>8,015512</b> | <b>0,045895126</b> |
| Interação T x U            | 7,203677        | 8,015512        | 0,435036128        |

Para o rendimento em óleo bruto pode-se observar que a interação entre temperatura e teor de umidade não influenciaram significativamente na resposta ( $p > 0,05$ ). Retirando-se o termo não significativo, foi feita uma Análise de Variância (ANOVA) com aplicação do teste F para a verificação da significância da regressão e geração dos modelos preditos, conforme Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 – Análise de Variância (ANOVA) para a extração de óleo de amendoim.**

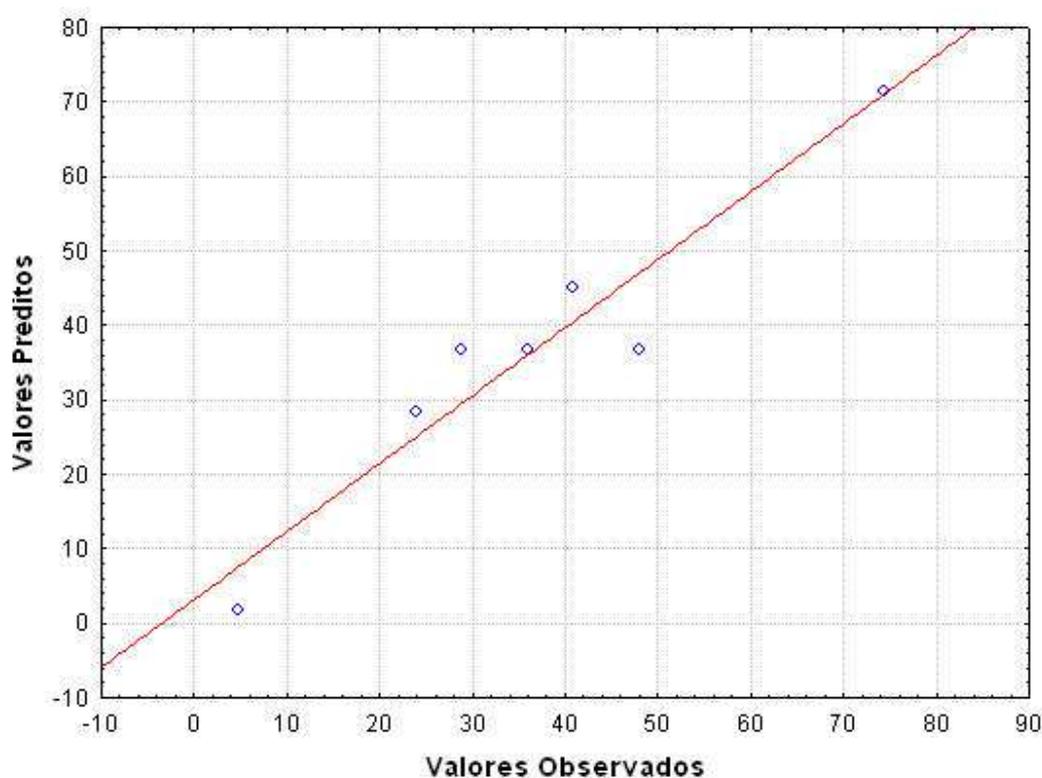
| Fonte de variação | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F <sub>calc</sub> | F <sub>tab</sub> | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|
| Regressão         | 2,57E+03        | 2                  | 1,28E+03         | 20,98             | 6,94             | 0,91295        |
| Resíduo           | 2,45E+02        | 4                  | 6,12E+01         |                   |                  |                |
| Falta de ajuste   | 5,63E+01        | 2                  | 2,81E+01         | 0,30              | 19,00            |                |
| Erro puro         | 1,88E+02        | 2                  | 9,42E+01         |                   |                  |                |
| Total             | 2,81E+03        | 6                  |                  |                   |                  |                |

Como o  $F_{\text{calc}}$  é superior ao  $F_{\text{tab}}$  pode-se dizer que o modelo apresentou uma regressão significativa, com os respectivos graus de liberdade. BARROS NETO *et al.* (2002) afirmam que uma regressão pode ser significativa do ponto de vista do teste F mas não servir para realizar previsões, uma vez que cobre uma faixa pequena da variação dos fatores estudados.

O critério estabelecido por Box & Wetz (1973), citados por BARROS NETO *et al.* (2002) sugere que para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também para fins preditivos, o valor de  $F_{\text{calc}}$  para a regressão deve ser maior que o valor de  $F_{\text{tab}}$ .

A falta de ajuste do modelo não foi significativa pois o  $F_{\text{calc}}$  foi inferior ao  $F_{\text{tab}}$ , o que significa que não há evidência de falta de ajuste do modelo. O alto valor do coeficiente da determinação ( $R^2$ ) indica que a porcentagem da variação explicada pelo modelo foi de 91,3%.

A distribuição dos resíduos, mostrada na Figura 5.1, indica uma aleatoriedade, confirmando que não houve uma formação de tendência na distribuição dos valores preditos pelo modelo. Com isso, pode-se afirmar que os resíduos não apresentaram um comportamento sistemático e o modelo se mostrou adequado.



**Figura 5.1 – Gráfico dos resíduos para prensagem do amendoim.**

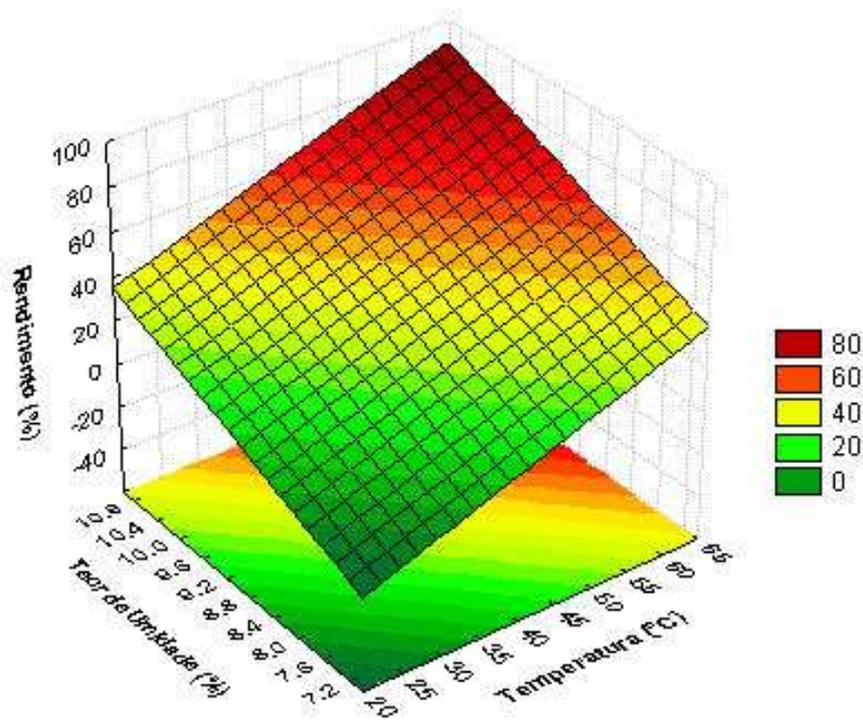
A análise dos resultados indicou que o modelo é linear e não existe a necessidade de se expandir o planejamento para um central composto, com adição dos pontos axiais. Portanto, o modelo escolhido para a representação do rendimento em óleo bruto pode ser representado pela equação não codificada (Equação 5.1).

$$Re_{nd} = 36,70445 + 21,61103 * T + 13,20674 * U$$

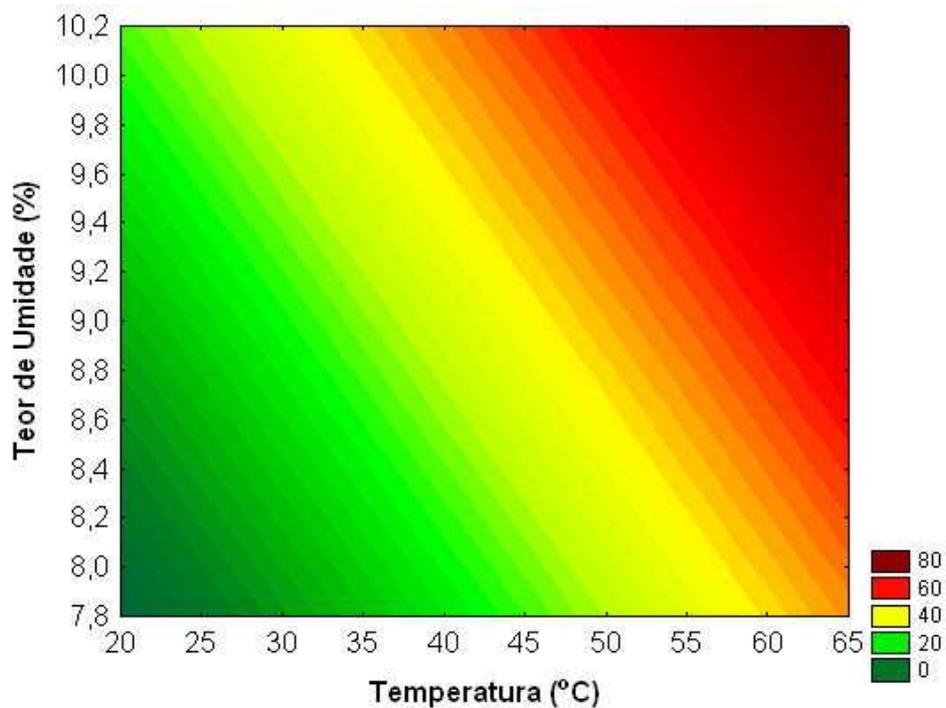
**Equação 5.1**

O erro médio relativo apresentado pelo modelo foi de 20,8%.

A partir deste modelo construiu-se a superfície de resposta (Figura 5.2) e as curvas em nível para o rendimento em óleo bruto da prensagem de grãos de amendoim (Figura 5.3).



**Figura 5.2 – Superfície de resposta para os parâmetros da extração do óleo de amendoim.**



**Figura 5.3 - Curvas em nível para os parâmetros da extração do óleo de amendoim.**

Pela superfície de resposta pode-se observar que maiores valores de teor de umidade e de temperatura contribuíram para um maior rendimento em óleo bruto. A faixa de temperatura de 50 a 65°C e teor de umidade de 10 a 10,8%, corresponde a rendimentos máximos. Na literatura não foi encontrado nenhum estudo semelhante ao aqui desenvolvido; MPAGALILE, HANNA & WEBER (2006) avaliaram a prensagem de grãos de amendoim picados, a 12% de teor de umidade, sob um eixo aquecido a 60°C, alcançando rendimento de 70% em óleo bruto.

### 5.1.2 Caracterização do óleo extraído

O óleo caracterizado é uma mistura das sete amostras obtidas na prensagem.

A composição em ácidos graxos do óleo de amendoim está mostrada na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de amendoim.**

| <b>ÁCIDOS GRAXOS</b>   | <b>MASSA MOLAR (g/mol)</b> | <b>CONCENTRAÇÃO (%)</b> |
|--|----------------------------|-------------------------|
| C16:0 Palmítico  | 226,445                    | 10,2                    |
| C17:0 Margárico  | 240,471                    | 0,1                     |
| C18:0 Esteárico  | 254,498                    | 2,0                     |
| C18:1 $\omega$ 9 Oléico  | 252,482                    | 46,7                    |
| C18:2 $\omega$ 6 Linoléico   | 250,467                    | 32,0                    |
| C20:0 Araquídico   | 282,552                    | 1,2                     |
| C20:1 $\omega$ 11 <i>cis</i> -11-eicosenóico                                 | 280,536                    | 1,4                     |
| C22:0 Behênico   | 310,605                    | 3,7                     |
| C22:1 Erúcico  | 308,59                     | 0,1                     |
| C24:0 Lignocérico  | 338,659                    | 2,2                     |
| C22:5 $\omega$ 3 <i>cis</i> – 7, 10, 13, 16, 19<br>– docosapentaenóico (DPA) | 300,526                    | 0,4                     |

FERNANDEZ & ROSOLEM (1998) encontraram a seguinte composição em ácidos graxos para o óleo de amendoim: 10,52% de palmítico, 2,90% de esteárico, 41,28% de oléico, 37,22% de linoléico, 1,61% de araquídico, 3,48% de behênico e 1,48% de lignocérico. A composição encontrada para o óleo bruto de amendoim está próxima da literatura, indicando que o processamento adotado não alterou suas características quanto aos ácidos graxos. Com

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

base nos valores da Tabela 5.4, calculou-se que a massa molar do óleo bruto de amendoim é de 800,77 g/mol.

Na Tabela 5.5 estão os resultados das demais análises de caracterização feita no óleo.

**Tabela 5.5 – Caracterização do óleo bruto de amendoim.**

| <b>ANÁLISES</b>                             | <b>RESULTADOS</b>         |
|---|---------------------------|
| Índice de iodo – Método de Wijs (cgl/g)     | 94,85                     |
| Índice de refração (20°)                    | 1,4600                    |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)          | 184,54                    |
| Matéria insaponificável (g/100g)            | 0,29                      |
| Densidade relativa (20°C)                   | 0,92                      |
| Ácidos graxos livres (g/100g de ac. oléico) | 0,32                      |
| Índice de peróxidos (meq/kg)                | 1,2                       |
| Teor de Umidade (g/100g)                    | 0,06                      |
| Cor Lovibond (cubeta 5 ¼’')                 | 2 amarelo<br>0,1 vermelho |

Para o óleo de amendoim refinado, a faixa de variação do índice de saponificação é de 188 a 195 mgKOH/g e a densidade relativa entre 0,910 e 0,915 (WEISS, 1983, FREIRE *et al.*, 2005). O índice de peróxidos encontrado para o óleo bruto apresentou um valor bem inferior ao citado na literatura. CHU & KUNG (1998) encontraram um índice de peróxidos de 7,70 meq/kg enquanto CHU & HSU (1999) um valor de 3,28 meq/kg. Quanto ao parâmetro cor Lovibond, WEISS (1983) citam uma variação entre 16 e 25 no amarelo e entre 1 e 2 no vermelho.

### **5.1.3 Caracterização da torta**

A torta obtida para cada ponto experimental foi pesada e caracterizada quanto ao seu teor de lipídios (Tabela 5.6). Os altos teores de óleo indicam a necessidade de uma segunda prensagem ou um tratamento com solventes, para contribuir com um maior rendimento do processamento.

***Tabela 5.6 – Rendimento e teor de lipídios da torta resultante da prensagem.***

| <b>ENSAIOS</b> | <b>TORTA (%)</b> | <b>LIPÍDIOS NA TORTA (%)</b> |
|----------------|------------------|------------------------------|
| 1              | 95,7             | 43,82                        |
| 2              | 81,7             | 36,15                        |
| 3              | 88,2             | 37,27                        |
| 4              | 64,5             | 21,60                        |
| 5              | 89,2             | 43,71                        |
| 6              | 82,8             | 37,06                        |
| 7              | 75,3             | 31,29                        |

#### **5.1.4 Transesterificação**

Os valores de pH das águas residuais, após 9 lavagens, estão na Tabela 5.7. Os valores de pH<sub>1</sub> indicam o pH após a primeira lavagem e pH<sub>9</sub> os valores observados após as nove lavagens efetuadas.

O intuito das lavagens é a remoção de traços de catalisador remanescente na fase éster. Quanto mais próximo do neutro estiver o pH da água, mais puro estará o éster.

**Tabela 5.7 - pH da água residual de lavagem dos ésteres metílicos de amendoim para cada ponto do planejamento.**

| <b>ENSAIOS</b> | <b>Conc. Catalisador (%)</b> | <b>Razão molar</b> | <b>pH<sub>1</sub></b> | <b>pH<sub>9</sub></b> |
|----------------|------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1              | 0,79                         | 4,16               | 10,77                 | 7,09                  |
| 2              | 2,21                         | 4,16               | 11,05                 | 8,30                  |
| 3              | 0,79                         | 9,84               | 10,70                 | 7,07                  |
| 4              | 2,21                         | 9,84               | 11,21                 | 7,22                  |
| 5              | 1,5                          | 7                  | 11,16                 | 7,22                  |
| 6              | 1,5                          | 7                  | 11,24                 | 6,90                  |
| 7              | 1,5                          | 7                  | 11,10                 | 6,87                  |

Quanto maior a concentração inicial do catalisador, mais básico é o pH da água, indicando a necessidade de um maior número de lavagens, como mostra o ensaio 2. No entanto, no ensaio 4, onde uma maior quantidade de álcool é utilizada, percebe-se que o pH é inferior. Uma maior quantidade de álcool torna a reação mais eficiente, restando menos catalisador no produto final.

A Tabela 5.8 apresenta os rendimentos em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento experimental. O maior valor de rendimento ficou próximo a 97%.

**Tabela 5.8 – Rendimento em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento.**

| ENSAIOS             |   | VARIÁVEL REAL         |             | RENDIMENTO EM         |
|---------------------|---|-----------------------|-------------|-----------------------|
|                     |   | Conc. Catalisador (%) | Razão Molar | ÉSTERES METÍLICOS (%) |
| Pontos<br>Fatoriais | 1 | 0,79                  | 4,16        | 95,55                 |
|                     | 2 | 2,21                  | 4,16        | 95,11                 |
|                     | 3 | 0,79                  | 9,84        | 97,01                 |
|                     | 4 | 2,21                  | 9,84        | 96,76                 |
| Pontos<br>Centrais  | 5 | 1,5                   | 7           | 95,48                 |
|                     | 6 | 1,5                   | 7           | 95,40                 |
|                     | 7 | 1,5                   | 7           | 95,89                 |

A Tabela 5.9 apresenta os efeitos lineares dos parâmetros bem como suas interações na avaliação do rendimento em ésteres metílicos. Os valores em negrito indicam que o fator ou a interação é significativo para um nível de confiança de 95% ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 5.9 - Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da transesterificação do óleo de amendoim.**

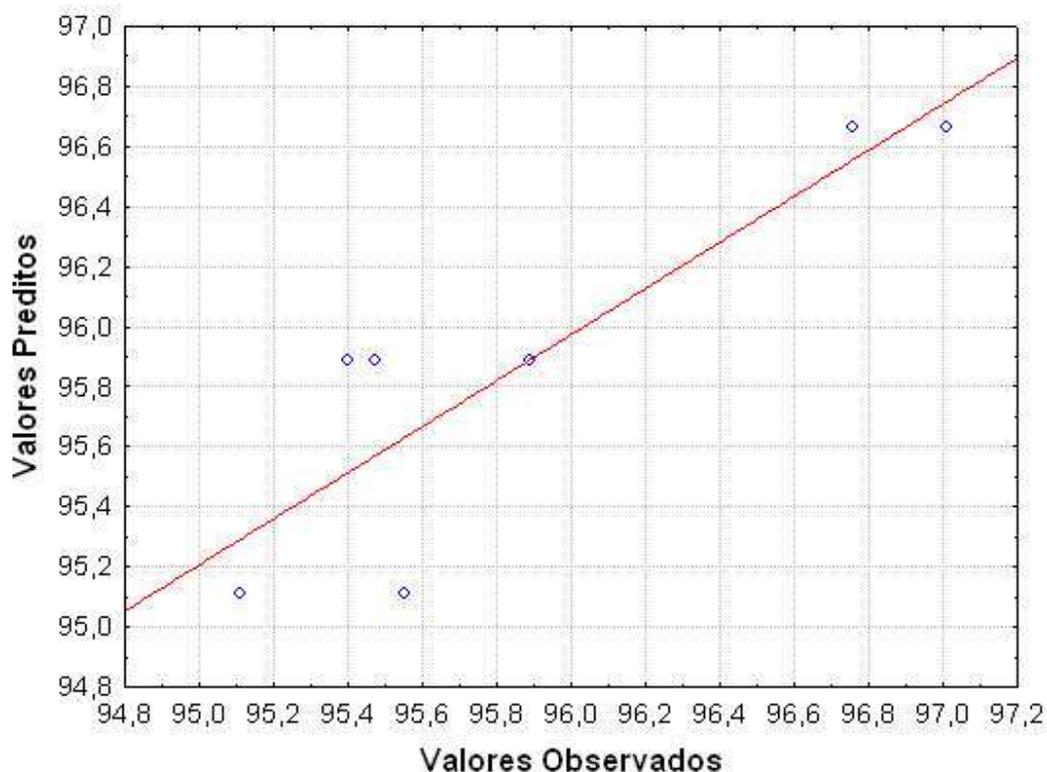
| VARIÁVEIS             | EFEITO         | ERRO PADRÃO     | p               |
|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Conc. Catalisador C   | -0,34555       | 0,447679        | 0,496415        |
| <b>Razão Molar RM</b> | <b>1,55142</b> | <b>0,447679</b> | <b>0,040479</b> |
| Interação C x RM      | 0,09576        | 0,447679        | 0,844329        |

Para o rendimento em ésteres, pode-se observar que tanto a concentração de catalisador como a interação entre concentração de catalisador e razão molar não influenciaram significativamente na resposta. Retirando-se os termos não significativos, foi feita uma Análise de Variância (ANOVA) com aplicação do teste F para a verificação da significância da regressão e geração dos modelos preditos, conforme Tabela 5.10.

**Tabela 5.10 – Análise de Variância (ANOVA) para a transesterificação do óleo de amendoim.**

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | Fcalc | Ftab  | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|-------|-------|----------------|
| Regressão         | 2,41E+00        | 1                  | 2,41E+00         | 16,49 | 6,61  | 0,76733        |
| Resíduo           | 7,30E-01        | 5                  | 1,46E-01         |       |       |                |
| Falta de ajuste   | 5,92E-01        | 3                  | 1,97E-01         | 2,87  | 19,16 |                |
| Erro puro         | 1,38E-01        | 2                  | 6,88E-02         |       |       |                |
| Total             | 3,14E+00        | 6                  |                  |       |       |                |

Como explicado anteriormente, o modelo apresentou uma regressão significativa e não houve falta de ajuste do modelo. O valor do coeficiente da determinação (R<sup>2</sup>) indica que a porcentagem da variação explicada pelo modelo foi de 76,7%. A Figura 5.4 mostra que não houve formação de tendência na distribuição dos valores preditos pelo modelo.



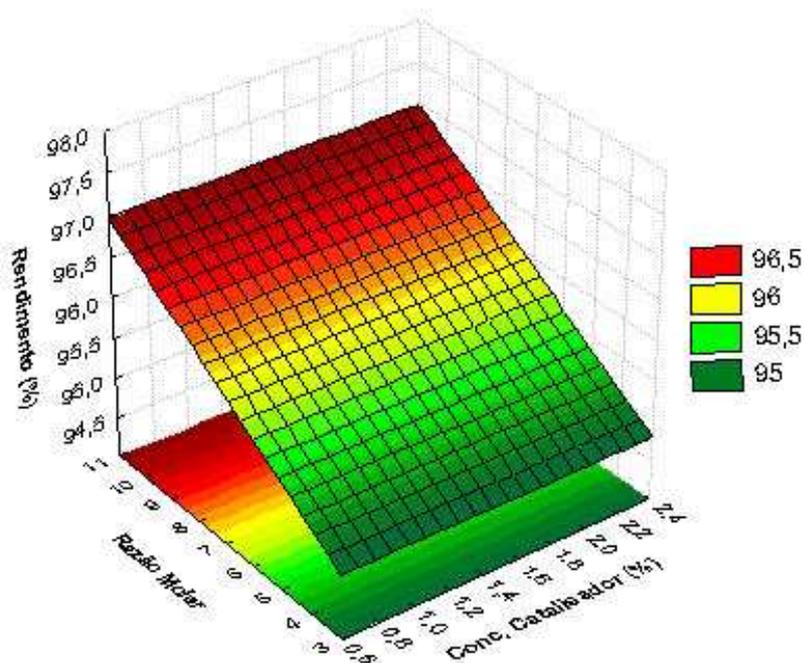
**Figura 5.4 – Gráfico dos resíduos para a transesterificação do óleo de amendoim.**

O modelo escolhido para a representação do rendimento em ésteres metílicos está na equação não codificada (Equação 5.2).

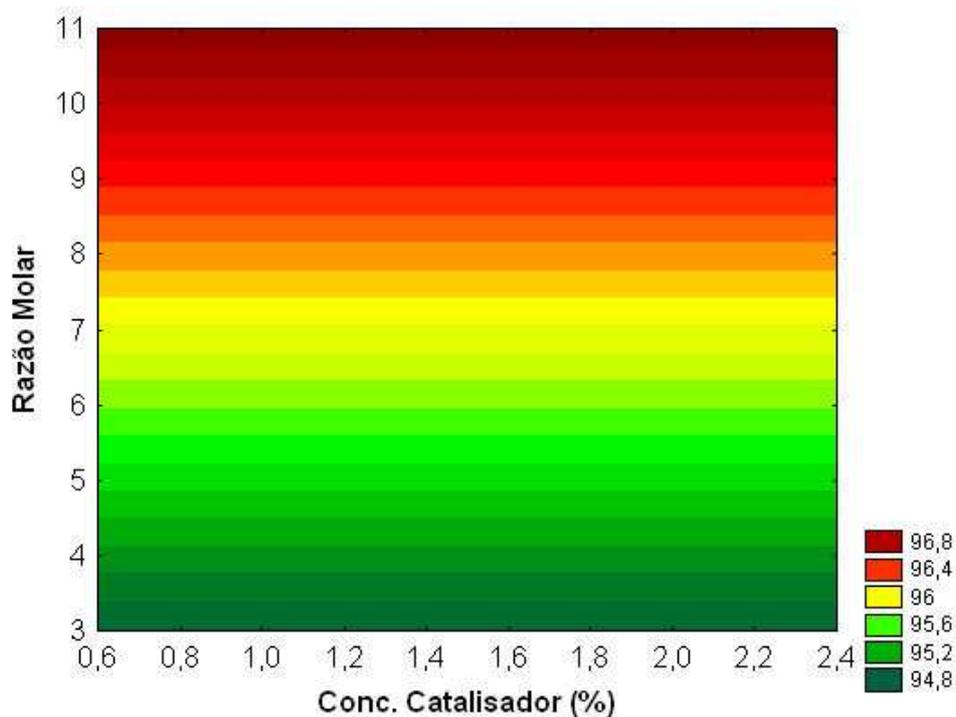
$$Rend = 95,88656 + 0,77571 * RM$$

**Equação 5.2**

O erro médio relativo apresentado pelo modelo foi de 0,27%. A partir deste modelo construiu-se a superfície de resposta (Figura 5.5) e as curvas em nível para o rendimento em ésteres metílicos obtidos do óleo bruto de amendoim (Figura 5.6).



**Figura 5.5 - Superfície de resposta da transesterificação do óleo de amendoim.**



**Figura 5.6 - Curvas em nível para os parâmetros da transesterificação do óleo de amendoim.**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela superfície de resposta pode-se observar que os maiores rendimentos estão relacionados aos maiores valores de razão molar, independente da concentração de catalisador utilizada, considerando a faixa de variação adotada nos experimentos. Razões molares acima de 1:10, são as mais adequadas para a realização das reações. Não foram encontrados estudos de transesterificação de óleo de amendoim. ENCINAR *et al.* (2002), para a transesterificação etílica de óleo de girassol constataram que as razões molares entre 1:9 e 1:12 foram as melhores.

## 5.2 BIODIESEL A PARTIR DE GIRASSOL

### 5.2.1 Prensagem dos grãos

O girassol continha 46,8% de óleo. Os rendimentos em óleo bruto para cada um dos 7 pontos do planejamento experimental, estão mostrados na Tabela 5.11. O melhor rendimento alcançado foi de aproximadamente 65%.

**Tabela 5.11 - Rendimento em óleo bruto de girassol para cada um dos pontos do planejamento.**

| ENSAIOS             | VARIÁVEL REAL |       | RENDIMENTO EM ÓLEO |
|---------------------|---------------|-------|--------------------|
|                     | T (°C)        | U (%) | BRUTO (%)          |
| Pontos<br>Fatoriais | 1             | 25    | 59,90              |
|                     | 2             | 60    | 64,44              |
|                     | 3             | 25    | 55,21              |
|                     | 4             | 60    | 49,19              |
| Pontos<br>Centrais  | 5             | 42,5  | 55,56              |
|                     | 6             | 42,5  | 55,76              |
|                     | 7             | 42,5  | 58,85              |

A análise dos efeitos lineares dos parâmetros bem como suas interações na avaliação do rendimento em óleo bruto na prensagem está mostrada na Tabela 5.12. Em negrito estão os fatores ou a interação que apresentou significância para um nível de confiança de 95% ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 5.12 – Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da extração de óleo de girassol.**

| VARIÁVEIS                  | EFEITO           | ERRO PADRÃO     | p                  |
|----------------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| Temperatura T (linear)     | -0,738771        | 1,548143        | 0,66582972         |
| Teor de Umidade U (linear) | <b>-9,967721</b> | <b>1,548143</b> | <b>0,007596801</b> |
| Interação T x U            | <b>-5,285052</b> | <b>1,548143</b> | <b>0,042033412</b> |

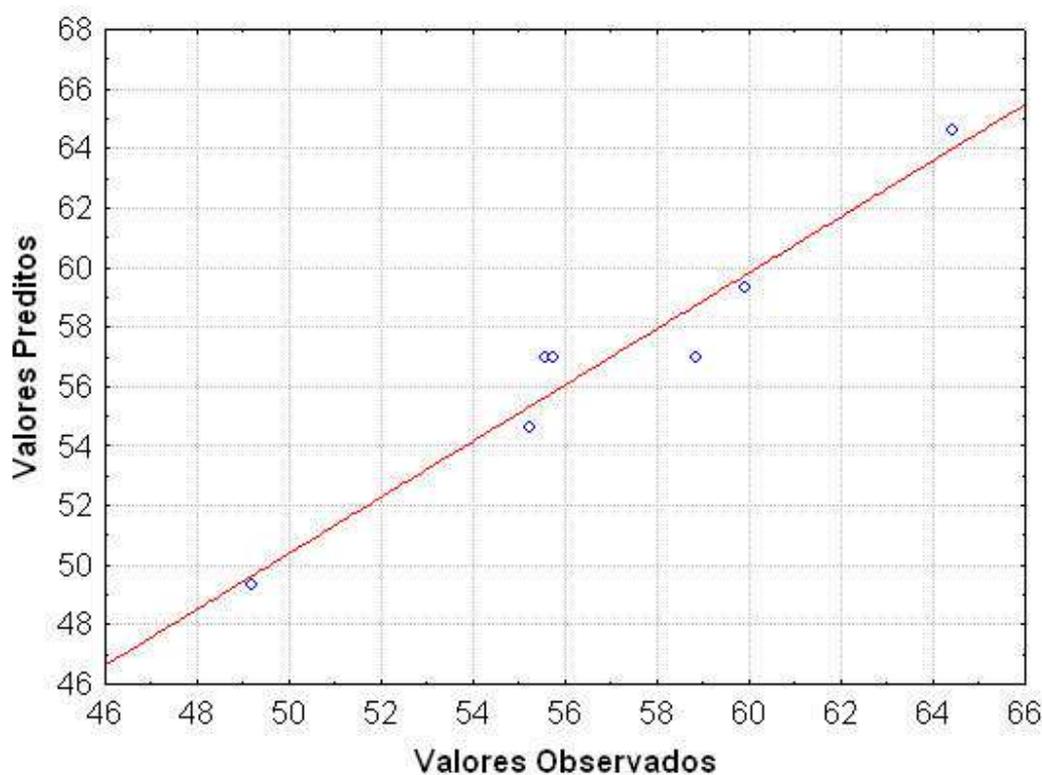
Para os grãos de girassol, o teor de umidade e a interação teor de umidade x temperatura afetaram significativamente na resposta (rendimento em óleo bruto), tendo um efeito negativo sobre ela. Após a retirada do único termo não significativo, foi feita uma Análise de Variância (ANOVA) com aplicação do teste F para a verificação da significância da regressão e geração dos modelos preditos, conforme Tabela 5.13.

**Tabela 5.13 – Análise de Variância (ANOVA) para a extração de óleo de girassol.**

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F <sub>calc</sub> | F <sub>tab</sub> | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|
| Regressão         | 1,27E+02        | 2                  | 6,36E+01         | 32,91             | 6,94             | 0,94271        |
| Resíduo           | 7,74E+00        | 4                  | 1,93E+00         |                   |                  |                |
| Falta de ajuste   | 9,15E-01        | 3                  | 3,05E-01         | 0,04              | 215,71           |                |
| Erro puro         | 6,82E+00        | 1                  | 6,82E+00         |                   |                  |                |
| Total             | 1,35E+02        | 6                  |                  |                   |                  |                |

Para a regressão, o  $F_{\text{calc}}$  é superior ao  $F_{\text{tab}}$ , para os respectivos graus de liberdade, concluindo-se que o modelo apresentou uma regressão significativa. Quando a falta de ajuste do modelo, esta não foi significativa, pois o  $F_{\text{calc}}$  foi inferior ao  $F_{\text{tab}}$ , evidenciando que não há falta de ajuste do modelo. O modelo conseguiu explicar 94,3% da variação, conforme mostra do valor de seu coeficiente da determinação ( $R^2$ ).

Analisando o gráfico dos resíduos (Figura 5.7), observa-se que os pontos preditos pelo modelo estão dispostos aleatoriamente, confirmando que não houve uma formação de tendência. Com isso pode-se afirmar que os resíduos não apresentaram um comportamento sistemático, fazendo com que o modelo seja adequado.

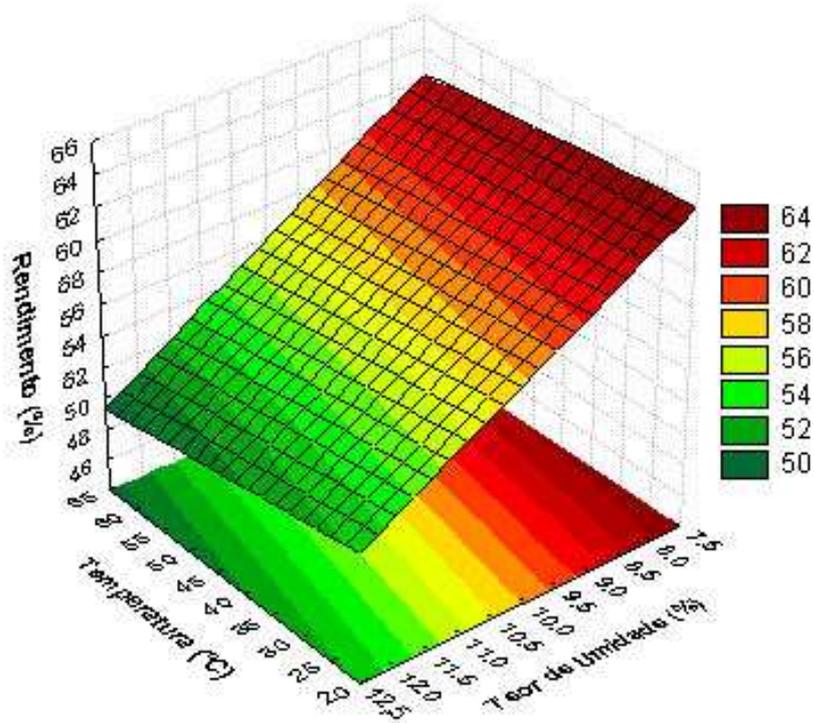


**Figura 5.7 – Gráfico dos resíduos para prensagem do girassol.**

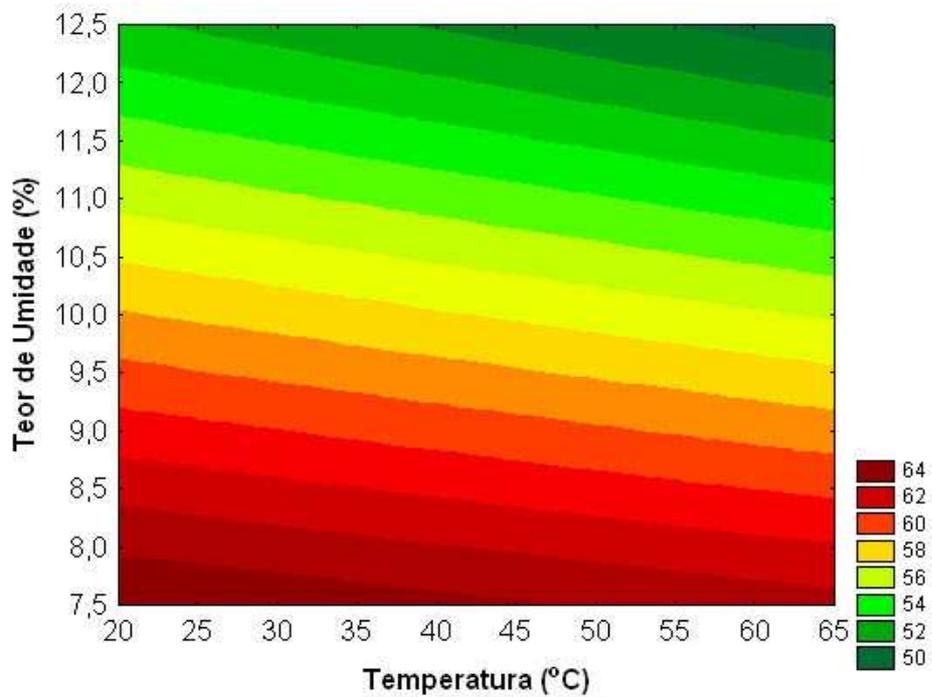
O modelo tem característica linear, não sendo necessário a expansão do planejamento para um central composto, com adição dos pontos axiais. O modelo para a representação do rendimento em óleo bruto está mostrado na equação abaixo, não codificada (Equação 5.3).

$$REND = 56,98763 - 4,983861 * U - 2,642526 * U * T \quad \text{Equação 5.3}$$

O desvio relativo médio encontrado para o modelo de superfície de resposta foi de 4,77%. Assim, foram geradas a superfície de resposta (Figura 5.8) e as curvas em nível (Figura 5.9) para a prensagem mecânica contínua dos grãos de girassol.



**Figura 5.8 – Superfície de resposta para os parâmetros da extração do óleo de girassol**



**Figura 5.9 - Curvas em nível para os parâmetros da extração do óleo de girassol**

Na prensagem dos grãos de girassol, tanto o teor de umidade quanto a interação teor de umidade e temperatura afetaram negativamente o rendimento em óleo bruto. Os melhores rendimentos foram conseguidos para teores de umidade variando de 7,5 a 8,0% e temperatura na faixa de 20 a 45°C.

### 5.2.2 Caracterização do óleo extraído

A composição em ácidos graxos do óleo de girassol está mostrada na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol.**

| ÁCIDOS GRAXOS                                | MASSA MOLAR (g/mol) | CONCENTRAÇÃO (%) |
|--|---------------------|------------------|
| C14:0 Mirístico                              |                     | 0,1              |
| C16:0 Palmítico                              | 226,445             | 7,0              |
| C18:0 Esteárico                              | 254,498             | 3,1              |
| C18:1 $\omega$ 9 Oléico                      | 252,482             | 14,6             |
| C18:2 $\omega$ 6 Linoléico                   | 250,467             | 73,9             |
| C18:3 $\omega$ 3 $\alpha$ Alfa linolênico    |                     | 0,1              |
| C20:0 Araquídico                             | 282,552             | 0,2              |
| C20:1 $\omega$ 11 <i>cis</i> -11-eicosenóico | 280,536             | 0,1              |
| C22:0 Behênico                               | 310,605             | 0,7              |
| C24:0 Lignocérico                            | 338,659             | 0,2              |

A composição em ácidos graxos está bem próxima daquela mostrada na literatura (MANDARINO, 2005).

Com base nos valores da Tabela 5.14, calculou-se que a massa molar do óleo bruto de girassol é de 788,52 g/mol. Na Tabela 5.15 estão os resultados das demais análises de caracterização feita no óleo.

**Tabela 5.15 – Caracterização do óleo bruto de girassol.**

| <b>ANÁLISES</b>                             | <b>RESULTADOS</b>          |
|---|----------------------------|
| Índice de iodo – Método de Wijs (cgl/g)     | 148                        |
| Índice de refração (40°)                    | 1,4700                     |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)          | 186,0                      |
| Matéria insaponificável (g/100g)            | 0,7                        |
| Densidade relativa (20°C)                   | 0,922                      |
| Ácidos graxos livres (g/100g de ac. oléico) | 0,3                        |
| Índice de peróxidos (meq/kg)                | 1,8                        |
| Teor de Umidade (g/100g)                    | 0,04                       |
| Cor Lovibond (cubeta 5 ¼’')                 | 70 amarelo<br>1,3 vermelho |

WEISS (1983), analisando óleo de girassol refinado, encontrou os seguintes valores: índice de iodo variando entre 125 e 136 cgl/g, índice de saponificação de 188 a 190 mgKOH/g, índice de peróxidos entre 3,2 e 4,5 meq/kg e cor Lovibond de 1 a 2 amarelo e 0,1 a 0,3 vermelho. Estas análises foram as únicas que diferiram dos valores citados na literatura.

**5.2.3 Caracterização da torta**

A torta obtida para cada ensaio experimental foi pesada e caracterizada quanto ao seu teor de lipídios (Tabela 5.16). Os altos teores de óleo indicam a necessidade de uma segunda prensagem ou um tratamento com solventes, para contribuir com um maior rendimento do processamento.

***Tabela 5.16 – Rendimento e teor de lipídios da torta resultante da prensagem.***

| <b>ENSAIOS</b> | <b>TORTA (%)</b> | <b>LIPÍDIOS NA TORTA (%)</b> |
|----------------|------------------|------------------------------|
| 1              | 68,1             | 24,3                         |
| 2              | 68,1             | 22,7                         |
| 3              | 73,4             | 25,1                         |
| 4              | 80,9             | 30,7                         |
| 5              | 73,4             | 26,9                         |
| 6              | 73,4             | 26,6                         |
| 7              | 72,3             | 26,6                         |

#### 5.2.4 *Transesterificação*

Na Tabela 5.17 estão os valores de pH da água residual de lavagem. pH<sub>1</sub> é a leitura da primeira água de lavagem e pH<sub>9</sub>, após a nona lavagem.

**Tabela 5.17 – Valores de pH da água residual de lavagem dos ésteres metílicos de girassol para cada ponto do planejamento.**

| <b>ENSAIOS</b> | <b>Conc. Catalisador (%)</b> | <b>Razão molar</b> | <b>pH<sub>1</sub></b> | <b>pH<sub>9</sub></b> |
|----------------|------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1              | 0,79                         | 4,16               | 10,7                  | 7,97                  |
| 2              | 2,21                         | 4,16               | 10,74                 | 8,89                  |
| 3              | 0,79                         | 9,84               | 10,71                 | 7,3                   |
| 4              | 2,21                         | 9,84               | 11,26                 | 7,67                  |
| 5              | 1,5                          | 7                  | 11,16                 | 7,22                  |
| 6              | 1,5                          | 7                  | 11,24                 | 6,9                   |
| 7              | 1,5                          | 7                  | 11,1                  | 6,87                  |

O comportamento do pH da água residual de lavagem dos ésteres metílicos de girassol foi semelhante ao observado para o óleo de amendoim. Quanto maior a concentração inicial do catalisador, um maior número de lavagens é necessário, como mostra o ensaio 2. No entanto, quando uma maior quantidade de álcool é utilizada (ensaio 4), o pH é menor. Uma maior quantidade de álcool torna a reação mais eficiente, restando menos catalisador no produto final.

A Tabela 5.18 apresenta os rendimentos em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento experimental. O maior valor de rendimento ficou próximo a 97%.

**Tabela 5.18 – Rendimento em ésteres metílicos para cada um dos pontos do planejamento.**

| ENSAIOS             |   | VARIÁVEL REAL         |             | RENDIMENTO EM         |
|---------------------|---|-----------------------|-------------|-----------------------|
|                     |   | Conc. Catalisador (%) | Razão Molar | ÉSTERES METÍLICOS (%) |
| Pontos<br>Fatoriais | 1 | 0,79                  | 4,16        | 96,56                 |
|                     | 2 | 2,21                  | 4,16        | 92,49                 |
|                     | 3 | 0,79                  | 9,84        | 95,57                 |
|                     | 4 | 2,21                  | 9,84        | 85,68                 |
| Pontos<br>Centrais  | 5 | 1,5                   | 7           | 95,04                 |
|                     | 6 | 1,5                   | 7           | 93,74                 |
|                     | 7 | 1,5                   | 7           | 95,16                 |

A Tabela 5.19 apresenta os efeitos lineares dos parâmetros bem como suas interações na avaliação do rendimento em ésteres metílicos. Os valores em negrito indicam que o fator ou a interação é significativo para um nível de confiança de 95% ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 5.19 - Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (p) para o rendimento da transesterificação do óleo de girassol.**

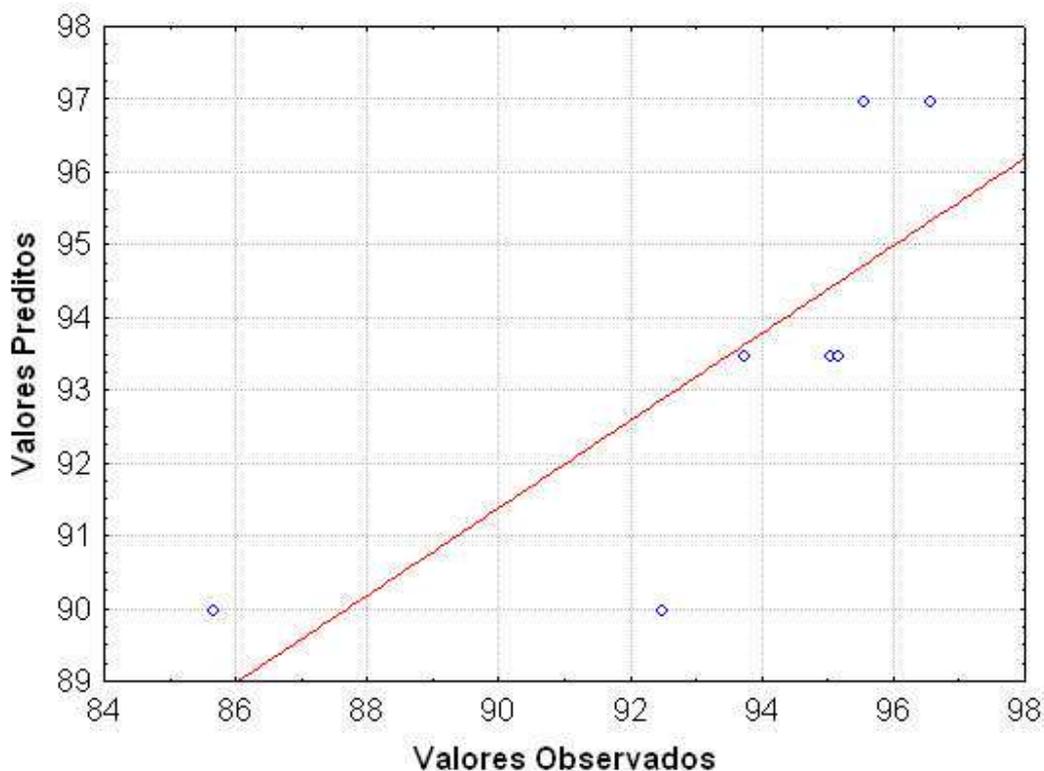
| VARIÁVEIS           | EFEITO          | ERRO PADRÃO     | p                |
|---------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Conc. Catalisador C | <b>-6,97941</b> | <b>1,694239</b> | <b>0,0259244</b> |
| Razão Molar RM      | -3,90174        | 1,694239        | 0,1047053        |
| Interação C x RM    | -2,91368        | 1,694239        | 0,1839651        |

Para o rendimento em ésteres pode-se observar que tanto a razão molar como a interação entre concentração de catalisador e razão molar não influenciaram significativamente na resposta. Retirando-se os termos não significativos, foi feita uma Análise de Variância (ANOVA) com aplicação do teste F para a verificação da significância da regressão e geração dos modelos preditos, conforme Tabela 5.20.

**Tabela 5.20 – Análise de Variância (ANOVA) para a transesterificação do óleo de girassol.**

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | F <sub>calc</sub> | F <sub>tab</sub> | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|
| Regressão         | 4,87E+01        | 1                  | 4,87E+01         | 7,53              | 6,61             | 0,6011         |
| Resíduo           | 3,23E+01        | 5                  | 6,46E+00         |                   |                  |                |
| Falta de ajuste   | 3,11E+01        | 3                  | 1,04E+01         | 16,59             | 19,16            |                |
| Erro puro         | 1,25E+00        | 2                  | 6,24E-01         |                   |                  |                |
| Total             | 8,10E+01        | 6                  |                  |                   |                  |                |

O modelo apresentou uma regressão significativa, não houve falta de ajuste e a distribuição dos resíduos (Figura 5.10) confirmou que não houve formação de tendência na distribuição dos valores preditos pelo modelo.



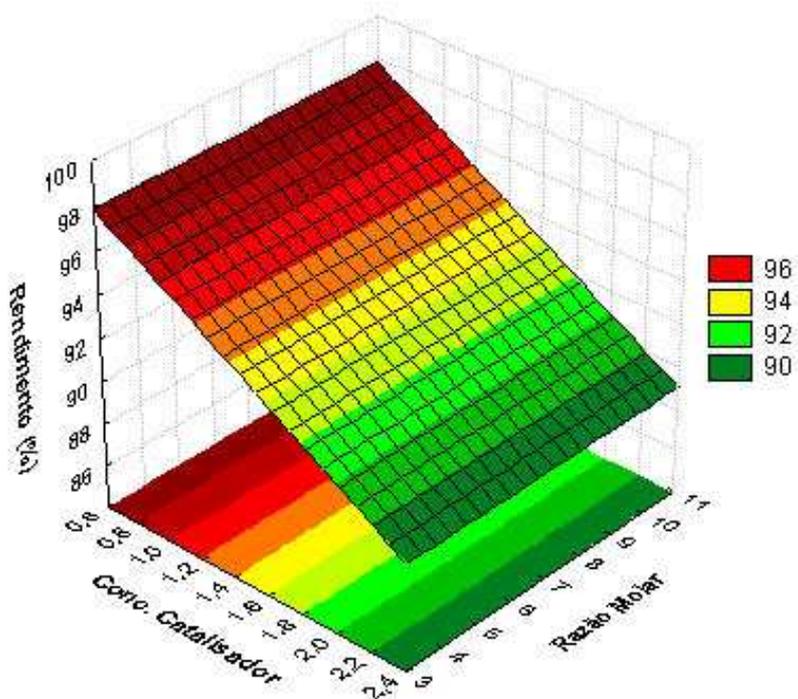
**Figura 5.10 – Gráfico dos resíduos para a transesterificação do óleo de girassol.**

O rendimento em ésteres metílicos pode ser representado pela equação não codificada (Equação 5.4).

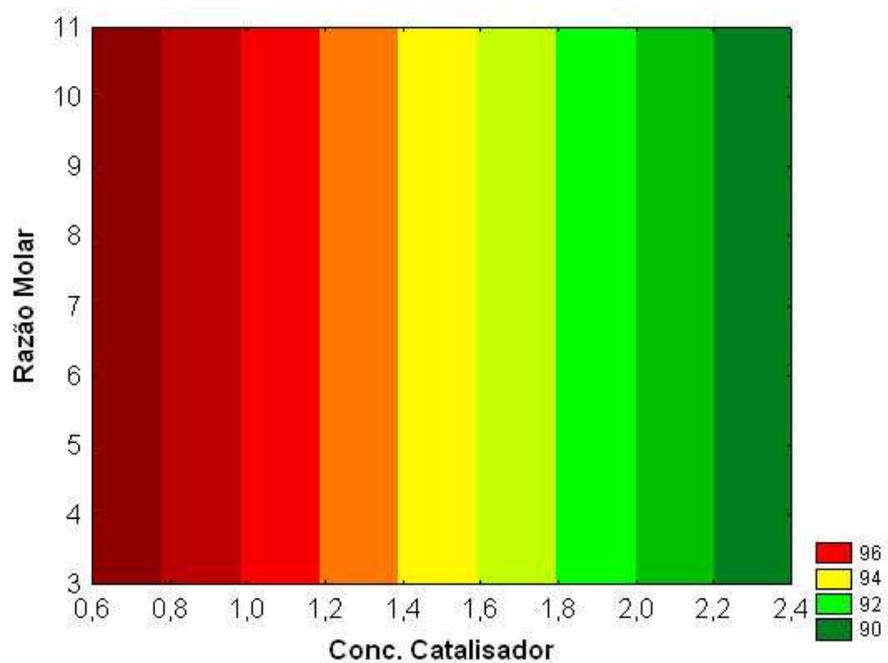
$$Rend = 93,46213 - 3,48971 * C$$

**Equação 5.4**

O erro médio relativo apresentado pelo modelo foi de 1,90%. A partir deste modelo construiu-se a superfície de resposta (Figura 5.11) e as curvas em nível para o rendimento em ésteres metílicos obtidos do óleo bruto de girassol (Figura 5.12).



**Figura 5.11 - Superfície de resposta para a transesterificação do óleo de girassol.**



**Figura 5.12 - Curvas em nível para a transesterificação do óleo de girassol.**

Os maiores rendimentos de biodiesel, visualizados pela superfície de resposta, estão relacionados as menores concentrações de catalisador, independente da razão molar utilizada, considerando a faixa de variação adotada nos experimentos. Valores inferiores a 1% de KOH foram os mais adequados para a realização das reações.

### **5.3 COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO: AMENDOIM E GIRASSOL**

O comportamento dos grãos de girassol foi melhor do que os de amendoim na prensagem, permitindo uma extração de óleo mais rápida, mais eficiente e também uma movimentação contínua da massa de grãos pelo eixo helicoidal, evitando travamentos da prensa. A casca externa do grão de girassol, mais dura que a do amendoim, cria um maior atrito na massa de grãos, facilitando a remoção do óleo. Por essa razão, pode-se afirmar que o girassol é mais adequado para este tipo de prensagem nas condições experimentais avaliadas.

A transesterificação dos dois óleos teve um comportamento semelhante, tanto quanto ao rendimento em biodiesel quanto aos aspectos reacionais e experimentais. A escolha de um tipo de óleo deverá levar em consideração a disponibilidade deste na localidade onde se produzirá o biodiesel.

## 6 CONCLUSÕES

Na prensagem dos grãos, os efeitos analisados (temperatura e teor de umidade) tiveram um comportamento diferente para cada tipo de grão. Para os grãos de amendoim tanto a temperatura quanto o teor de umidade afetaram de forma positiva o rendimento em óleo bruto. Para o girassol, a interação entre os dois efeitos bem como o teor de umidade, tiveram um efeito negativo sobre o rendimento.

As condições ótimas para a prensagem do amendoim situam-se próximas aos valores mais altos de temperatura e teor de umidade; para o girassol, situam-se próxima aos valores menores de temperatura e teor de umidade. Para o amendoim, as faixas de temperatura de 50 a 65°C e teor de umidade de 10 a 10,8%, corresponderam a rendimentos máximos; para o girassol, os melhores rendimentos foram conseguidos para teores de umidade entre 7,5 e 8,0% e temperatura na faixa de 20 a 45°C.

Os óleos brutos obtidos apresentaram uma caracterização próxima daquela citada na literatura, concluindo-se que nem o tipo de extração nem os pré-tratamentos empregados nas matérias-primas afetam a qualidade do óleo.

O rendimento em ésteres metílicos na transesterificação do óleo de amendoim foi afetado pelo efeito positivo da razão molar independente da concentração de catalisador utilizada. Razões molares acima de 1:10 se mostraram as mais adequadas para a realização das reações. Para o girassol, o único efeito significativo foi o da concentração de catalisador, que agiu de forma negativa sobre o rendimento, sendo os valores inferiores a 1% os mais adequados para realização das reações.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, E. M., YOUNG, C. T. Composition, quality and flavor of peanuts. In: PATTE, H. E., YOUNG, C. T. (Ed). **Peanut Science and Technology**. American Peanut Research and Education Society Inc., Yoakum, TX, USA, pp. 655-88.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**.. Champaign: A.O.C.S., 1998.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of A.O.A.C. international**. 16a ed. Arlington: A.O.A.C., Inc., Virginia, 1998.

ANTOLÍN, G., TINAUT, F.V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMIRÉZ, A.I. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111 – 114, 2002.

BARGALE, P. C., FORD, R. J., SOSULSKI, F. W., WULFSOHN, D., IRUDAYARAJ, J. I. Mechanical oil expression from extruded soybean. (1999). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 223 – 229, 1999.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.

BOBBIO, P. A., BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, p. 397 – 409, 2001.

BOLONHEZI, D. Colheita e pós-colheita do amendoim. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 247 - 251.

BOLONEHZI, D., GODOY, I. J., SANTOS, R. C. Manejo cultural do amendoim. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 195 - 232.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOX, G. E. P.; & WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Tec. Report. n.9, 1993.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. An introduction designs, data analysis and model building. Nova York: Wiley, 1978.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Avaliação da Safra Agrícola 2006/2007 – Terceiro Levantamento. Disponível em: [www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br). Acesso em 10 janeiro 2007.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº42 para análises de qualidade do biodiesel. Brasília, 2006.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília, 2005.

CAETANO, T. **Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel**. 2003. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CÂMARA, G. M. S., MARTINS, M. C. Amendoim: cultura e agronegócio. In: CÂMARA, G.M.S., CHIAVEGATO, E.J (Ed). **O agronegócio das plantas oleaginosas: algodão, amendoim, girassol e mamona**. Piracicaba: Esalq, 2001. p. 89 - 122.

CARRÃO-PANIZZI, M., MANDARINO, J. M. G. Produtos protéicos do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 51 – 68.

CASTRO, C. A cultura do girassol. Circular técnica EMBRAPA, 1996, n. 13, p. 7 - 38

CASTRO, C., FARIAS, J. R. B. Ecofisiologia do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 163 – 218.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÇETINKAYA, M., KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1888 – 1895, 2004.

CHU, Y., HSU, H. Effects of antioxidants on peanut oil stability. **Food Chemistry**, v. 66, p. 29 – 34, 1999.

CHU, Y., KUNG, Y. A study on vegetable oil blends. **Food Chemistry**, v. 62, p. 191 – 195, 1998.

CÂMARA, G. M. S., MARTINS, M. C. Amendoim: cultura e agronegócio. In: CÂMARA, G.M.S., CHIAVEGATO, E.J (Ed). **O agronegócio das plantas oleaginosas: algodão, amendoim, girassol e mamona**. Piracicaba: Esalq, 2001. p. 89 - 122.

DALL´AGNOL, A., VIEIRA, O. V., LEITE, R. M. V. B. C. Origem e histórico do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 1 – 14.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion & Management**, v. 43, n.17, p. 2349-2356, nov. 2002.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., SABIO, E., RAMIRO, M.J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2927 – 2931, 1999.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ, J.J., TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.

FERNANDEZ, E. M., ROSOLEM, C. A. Ácidos graxos e proteína em grãos de amendoim em função da calagem e do método de secagem. **Bragantia**, v. 57, n. 1, 1998. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0006-87051998000100004&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87051998000100004&lng=es&nrm=iso)>. Acessado em 23 Janeiro 2007.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERRARI, R.A. et al. Biodiesel de soja: taxa de conversão em esters etílicos, caracterização físico-química e consume em geradores de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FITCH-HAUMANN, B. Mechanical extraction: capitalizing on solvent-free processing. **Inform** 8, p. 165 – 174, 1997.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 1638–1643, 1984.

FREIRE, R. M. M., NARAIN, N., MIGUEL, A. M. R. O., SANTOS, R. C. Aspectos nutricionais de amendoim e seus derivados. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 391 – 395.

FREITAS, S. M., MARTINS, S. S., NOMI, A. K., CAMPOS, A. F. Evolução do Mercado brasileiro de amendoim. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 17 - 44.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-406, set. 2001.

GODOY, I. J., MORAES, S. A., KASAI, F. S., MARTINS, A. L. M., PEREIRA, J. C. V. N. A., TEIXEIRA, J. P. F. **Cultivares de amendoim IAC: novas opções para o mercado de confeitaria**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2003. 10 p. (IAC Boletim Técnico).

GOMES, C. IAC lança girassol exclusivo para produção de óleo. Disponível em: <[www.iac.sp.gov.br](http://www.iac.sp.gov.br)>. Acesso em 13 maio 2005.

GUERREIRO, J. F. **Cultura do amendoim**. Cruz das Almas: IPEAL, 1973. 10p. (IPEAL. Circular, 28)

HAMMONS, R. O. Early history and origin of the peanuts. In: HAMMONS, R. O. **Peanuts**

**culture and uses.** Oklahoma: American Peanut Research and Education Association, 1973. 684p.

HARTMAN, L., ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** Governo do Estado de São Paulo, 1982. 169p.

HINDS, M. Fatty acid composition of Caribbean – grown peanuts (*Arachis hypogaea* L.) at three maturity stages. **Food Chemistry**, v. 53, p. 7 – 14, 1995.

LAGO, R.C.A. **Compilação dos trabalhos da Embrapa Alimentos na área de bioenergia nos anos 80.** Rio de Janeiro. 2004. Não publicado.

LAZZAROTTO, J. J., ROESSING, A. C., MELLO, H. C. O agronegócio do girassol no mundo e no Brasil. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil.** Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 15 – 42.

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

MANDARINO, J. M. G. Óleo de girassol como alimento funcional. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil.** Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 43 – 49.

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

MITTELBACH, M. Herstellung von Fettsäuremethylestern und deren Verwendung als Dieselmotortreibstoff. **Osterr. Chem. Z.**, v. 90, p. 147–150, 1989.

MITTELBACH, M., 1990. Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, p. 168–170, 1990.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Verela, 1998. cap. 1 - p. 1 – 28.

MPAGALILE, J.J., HANNA, M.A., WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1855-1866, 2006.

MREMA, G. C., McNULTY, P. B. Mathematical model of mechanical oil expression from oilseeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 31, p. 361 – 370, 1985.

MYERS, R. H., MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology**. New York: John Wiley & Sons Inc., 2002, p. 1 – 17.

NOGUEIRA, R. J. M. C., TÁVORA, F. J. A. F. Ecofisiologia do amendoim (*Arachis hypogaea* L.). In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 73 – 99.

NORRIS, F. A. Extraction of fats and oils. In: SWERN, D. (Ed). **Bailey's industrial oil and fat products**, vol. 2, 4<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons, 1982. p. 194 – 200.

OHLSON, I. S. R. Modern processing of rapeseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, p. 195 – 198, 1992.

OLIVEIRA, L. B. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável**. Instituto virtual internacional de mudanças globais. Rio de Janeiro. Disponível em [www.ivig.coppe.ufrj.br](http://www.ivig.coppe.ufrj.br). Acesso em: 16 julho 2004.

OLIVEIRA, F. A., CASTRO, C., FRANCHINI, J. C., TORRES, E. Manejo do solo. In: LEITE, R. M. V. B. C., BRIGHENTI, A. M., CASTRO, C. (Ed). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA, 2005. p. 299 – 316.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PATHAK, B. S., SINGH, A., SINGH, D., VERMA, R. N. Performance of oil milling technologies in India. **Agricultural Mechanism in Asia, Africa and Latin America**, v. 19, p. 68 – 72, 1988 .

PELEGRINI, B. Girassol: uma planta solar que das Américas conquistou o mundo. São Paulo: Ícona, 1985. 117p.

PUTT, E. D. Early history of sunflower. In: SCHNEITER, A. A. (Ed). **Sunflower technology and production**. Madison: American Society of Agronomy, 1997. p. 1 – 19.

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**, v. 9, n. 2, p. 151-152, jan. 1999.

SANTOS, R. C., VALE, L. V., SILVA, O. R. F., ALMEIDA, R. P. ALMEIDA, V. M. R. A. **Recomendações técnicas para o cultivo de amendoim precoce no período das águas**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 1996. 21p. (Embrapa Algodão. Circular Técnica, 20).

SANTOS, R. C., GODOY, J. I., FÁVERO, A. P. Melhoramento do amendoim.. In: SANTOS, R. C. (Ed). **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 125 - 172.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SINGH, J., BARGALE, P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of food engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SRIKANTHA, P. V. R. **A search for an appropriate technology for village oil industry**. AIDA: Lucknow (India) Publications.1980.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides – based diesel fuels. **Renew Sustain Energy Review**, v. 4, p. 111 – 133, 2000.

SZPIZ, R.R.; JABLONKA, F.H.; PEREIRA, D.A.; HARTMAN, L. Transesterificação de Óleos vegetais para fins combustíveis, Boletim de Pesquisa 8, Embrapa, 21p., 1984.

TAGUCHI, G. Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. In: **Asian Productivity Organization** (Eds.), Tokyo, 1989.

TECBIO. **Biodiesel: uma aventura tecnológica em um país engraçado**. Disponível em: <http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: 12 janeiro 2007.

TINDALE, L. H., HASS, S. R. Current equipment for mechanical oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 265 - 270, 1976.

TURATTI, J.M. **Extração de óleos vegetais utilizando-se enzimas no pré-tratamento das sementes**. 2000. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

UNGARO, M. R. G. O girassol no Brasil. **O Agrônomo**, Campinas, v. 34, p. 43 – 62, 1982.

UNGARO, M.R.G. Mercados potenciais para o girassol e os seus subprodutos. In: CÂMARA, G.M.S., CHIAVEGATO, E.J (Ed). **O agronegócio das plantas oleaginosas: algodão, amendoim, girassol e mamona**. Piracicaba: Esalq, 2001. p. 123 – 140.

UNGARO, M. R. G. **IAC – iarama**. Boletim Técnico IAC – Campinas, s/d.

VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 29 – 35, 1998.

VRÂNCEANU, A. V. **El girassol**. Madri: Ediciones Mundi – Prensa, 1977. 375p.

WARD, J. A. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 261 – 264, 1976.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WATT, B. K., MERRILL, A. L. **Composition of foods: raw, processed, prepared.** Washington: Department of Agriculture, 1978. 190p. (Agriculture Handbook, 8).

WEISS, E. A. **Oilseed crops.** 1<sup>a</sup> ed. London: Longman, 1983. cap. 11 – Oilseed processing and products, p. 528 – 596.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Cooking índices to predict screw-press performance for crambe seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 467 – 471, 2001.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 157–163, 2002.

WILLIAMS, M. A. Extrusion preparation for oil extraction. **Information on Fat and Oil Related Materials**, v. 6, p. 289 – 293, 1995.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., McLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource technology**, v. 89, n. 1, p. 1, 2003.