



Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura

Soluções Energéticas para a Amazônia



Eduardo José Fagundes Barreto
(Coordenador)

Wilma de Araújo Gonzalez



Wilma Araújo Gonzalez
Claudia Rosembach Machado
Eduardo José Fagundes Barreto
Evandro Luiz Dall'Oglio
José de Castro Correia
Luiz Eduardo Pizarro Borges
Marcos Danilo de Almeida
Nídia Maria Ribeiro Pastura
Nilson Belo Mendonça
Paulo Teixeira de Sousa Jr
Pedro Paulo Nunes
Raquel Medeiros da Silva
Rodrigo Otávio Lopes de Souza
Vaniomar Rodrigues

BIODIESEL E ÓLEO VEGETAL IN NATURA
Soluções Energéticas para a Amazônia

1ª Edição
Brasília
Ministério de Minas e Energia
2008

Ministro de Minas e Energia

Edison Lobão

Secretário Executivo

Márcio Zimmermann

Secretário de Energia

Josias Matos de Araújo

Diretor do Programa Luz para Todos

Hélio Morito Shinoda

Diretor Nacional do Projeto PNUD BRA 99/011

Programa de Erradicação da Exclusão da Energia Elétrica

Jeová Silva Andrade

Coordenador da Região Norte

Aurélio Pavão de Farias

Coordenador de Universalização

Manoel Soares Dutra Neto

Coordenação Técnica

Eduardo José Fagundes Barreto

Assessoria de Comunicação do Programa Luz para Todos

Lucia Mitico Seo

Jose Renato Penna Esteves

Unidade e Gestão de Projetos – Projeto PNUD BRA 99/011

Antonio João da Silva – Coordenador Técnico

Eder Júlio Ferreira

Manoel Antonio do Prado

Novembro, 2008

BIODIESEL E ÓLEO VEGETAL IN NATURA

Soluções Energéticas para a Amazônia

Coordenador Geral:

Eduardo José Fagundes Barreto

Autores:

Wilma Araújo Gonzalez (*Coordenadora*)

Claudia Rosemback Machado

Eduardo José Fagundes Barreto

Evandro Luiz Dall'Oglio

José de Castro Correia

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Marcos Danilo de Almeida

Nídia Maria Ribeiro Pastura

Nilson Belo Mendonça

Paulo Teixeira de Sousa Jr

Pedro Paulo Nunes

Raquel Medeiros da Silva

Rodrigo Otávio Lopes de Souza

Vaniomar Rodrigues



Ideorama Design e Comunicação Ltda.
www.ideorama.com.br

Projeto Gráfico e Diagramação

Sílvio Spannenberg
Aline Weirich de Paula
Carolina Farion
Gustavo Aguiar

Capa

Sílvio Spannenberg

Revisão de Textos

Bárbara Fernandes

Produção Gráfica

Rafael Milani Medeiros

Dados internacionais de catalogação na publicação

Bibliotecária responsável: Mara Rejane Vicente Teixeira

Biodiesel e óleo vegetal in natura / Wilma Araújo Gonzalez ... [et al.].

Brasília : Ministério de Minas e Energia, 2008.

168 p. : il. ; 21 × 30cm. – (Soluções energéticas para a Amazônia)

ISBN 978-85-98341-04-0

Inclui bibliografia.

1. Energia – Fontes alternativas – Brasil.
2. Recursos energéticos – Brasil. 3. Biodiesel.
4. Óleos vegetais como combustível. I. Gonzalez, Wilma Araújo.
II. Brasil. Ministério das Minas e Energia. III. Série.

CDD (22ª ed.) 333.79

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Energias Alternativas × Crises Energéticas	17
1.2	Energia Elétrica e a Exclusão	18
2	Matéria Prima para Produção de Biodiesel – Óleos Vegetais	23
2.1	Óleo Vegetal no Mundo	23
2.2	Óleo Vegetal no Brasil	24
3	Extração de Óleos Vegetais	48
3.1	Extração de Óleos Vegetais	48
3.2	Secagem em Secador de Bandeja	49
3.3	Cinética de Secagem.....	49
3.4	Tipos de Extração de Óleos Vegetais	49
3.5	Refino de Óleos Vegetais.....	52
3.6	Degradação de Óleos e Gorduras	60
4	Biocombustíveis a Partir de Óleos Vegetais	67
4.1	Introdução.....	67
4.2	Biodiesel	68
4.3	Biodiesel no Mundo	70
4.4	Biodiesel na Europa.....	71
4.5	Biodiesel nos Estados Unidos	73
4.6	Problemas do Biodiesel no Mundo	73
4.7	Biodiesel no Brasil	73
5	Tecnologia Para Aproveitamento da Cadeia Produtiva de Dendê	78
5.1	Introdução	78
5.2	Processos para Obtenção do Biodiesel	79
5.3	Prospecção de Processos	81
5.4	Análise do Óleo Vegetal	82
5.5	Pré-tratamento do Óleo	83
5.6	Produção de Biodiesel.....	86
5.6.1	Reação de Transesterificação – Rota Etílica – Catálise Homogênea.....	86
5.6.2	Reação de Transesterificação – Rota Etílica – Catálise Heterogênea	88
5.6.3	Reação de Transesterificação – Aumento de Escala	89
5.7	Usina Piloto de Biodiesel	90

5a Tecnologia de Aproveitamento de Co-Produto da Palma como Catalisador para Produção de Biodiesel Dendê	93
---	-----------

6 Rotas Tecnológicas para o Aproveitamento da Glicerina

6a Rotas Biotecnológicas para o Aproveitamento da Glicerina

6.1 Introdução	98
6.2 Biotransformação do Efluente Líquido do Biodiesel de Dendê	100
6.3 Biotransformação da glicerina	105
6.4 Atividade Biológica dos produtos obtidos a partir da biotransformação da glicerina	111

6b Tecnologia de Aproveitamento da Glicerina para Produção de Biodiesel Aditivado – Por Rota Química em Única Etapa

6.5 Introdução	113
6.6 Resultados Experimentais.....	114

6c Aproveitamento da Glicerina para Produção de Biofilmes

6.7 Introdução.....	116
6.8 Produção dos Biofilmes.....	116
6.9 Caracterização dos Biofilmes	117
6.10 Resistência Mecânica	117
6.11 Resultados Experimentais	117

7 Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento de Óleos Vegetais

7.1 Introdução	120
7.2 Avaliação de catalisadores.....	124
7.2.1 Ensaio no reator de batelada – contato a vapor	124
7.2.2 Ensaio no reator de batelada com destilação:	124
7.2.3 Ensaio no reator de fluxo contínuo.....	127
7.2.4 Compostos Modelos	131

8 Projetos com Biodiesel na Amazônia

8.1 Introdução	133
8.2 Geração de Energia a Partir de Oleaginosas da Amazônia.....	133
8.3 Produção Sustentável de Biodiesel a partir de Oleaginosas da Amazônia em Comunidades Isoladas da Reserva Extrativista do Médio Juruá	135

9 Óleo Vegetal In Natura em Motores de Combustão Interna.....

9.1 Introdução	138
9.2 Uso de Óleo Vegetal in Natura em Motores	139
9.3 Propriedades Físico-Químicas dos Óleos Vegetais que Influenciam o Funcionamento dos Motores Diesel	140
9.4 Motores com pré-câmara de combustão.....	142
9.5 Kit de Conversão.....	142

9.6 Motor Elsbett	143
9.7 Motor Veicular –Cristalização do óleo de dendê in natura	145
9.8 Uso do óleo de dendê refinado – oleína	145
9.9 Experiências de Eletrificação Rural Utilizando Óleo Vegetal como Combustível – Projetos implantados na Amazônia.....	146
9.10 Conclusão	146
Referências Bibliográficas.....	149

Apresentação

O Programa Luz para Todos, maior programa de eletrificação rural já feito no Brasil, já realizou, desde a sua criação em novembro de 2003, até outubro de 2008, mais de um milhão e oitocentas mil ligações domiciliares em todo o País, correspondendo a mais de nove milhões de beneficiados na zona rural brasileira. Essas ligações foram realizadas essencialmente por extensão de rede convencional.

Na Região Amazônica, as longas distâncias, os obstáculos naturais, as dificuldades de acesso e a baixa densidade populacional dificultam o atendimento de grande parte da população pelo sistema convencional de distribuição. Por outro lado, o atendimento alternativo, com sistemas térmicos a diesel, muito utilizados na Região, apresenta custos elevados associados à operação e manutenção e à logística de distribuição do combustível.

Para vencer as dificuldades de eletrificar as comunidades rurais isoladas da Amazônia, o Ministério de Minas e Energia – MME promoveu, no âmbito do Programa Luz para Todos, com o apoio de recursos financeiros não reembolsáveis do Fundo Multilateral de Investimentos do Banco Interamericano de Desenvolvimento – FUMIN/BID, uma série de atividades destinadas ao desenvolvimento e implantação de projetos de geração de energia elétrica de pequeno porte e a capacitação de profissionais, principalmente das concessionárias da Região, para a implantação de soluções energéticas alternativas a partir de fontes renováveis de energia.

Entre essas atividades se destaca a produção da presente coleção, denominada *Soluções Energéticas para a Amazônia*, constituída de 5 volumes, que abordam as seguintes tecnologias de geração de energia renovável: i) *Pequenos Aproveitamentos Hidroelétricos*; ii) *Sistemas Híbridos*; iii) *Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura*; iv) *Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida*; v) uma versão resumida de todas as tecnologias descritas anteriormente, intitulada *Tecnologias de Energias Renováveis*.

O uso dessas tecnologias a partir de recursos locais disponíveis na Amazônia, principalmente a biomassa e os pequenos aproveitamentos hidroelétricos, tem sido pouco considerado por um conjunto de questões relacionadas à cultura das concessionárias, sedimentada na extensão de rede elétrica, ou à falta de informação quanto à viabilidade técnica e econômica das tecnologias relacionadas a esses potenciais. As iniciativas para viabilizar o uso dessas alternativas, no horizonte de médio e longo prazos, requerem ações imediatas.

Entretanto, soluções energéticas alternativas para a Amazônia devem ser buscadas, não para substituir o atendimento convencional, mas principalmente como complemento, pelo menos até o tempo em que a maturidade tecnológica se revele para as concessionárias da Região. Além da energia, essa geração apresenta grandes perspectivas para a renda local, com o aproveitamento de recursos da região, a fim de diversificar a matriz energética e também reduzir os custos de transporte de combustíveis.

Soluções energéticas estruturadas a partir da disponibilidade local de energia primária podem

ser uma alternativa viável e sustentável para eletrificar essas áreas. Para isso, este Ministério tem trabalhado em diversas frentes, desde a realização de projetos-piloto com tecnologias renováveis para o atendimento de comunidades da Região Amazônica, até a realização de cursos de capacitação em tecnologias renováveis, apropriadas para a Região, para as concessionárias e outros interessados.

Assim, essa iniciativa do MME, de difundir o conhecimento sobre tecnologias de geração de energia alternativas para atendimento de comunidades isoladas, busca construir o alargamento de opções para o futuro, prestigiando o conhecimento das opções locais. É outro enfoque, complementar às soluções concretas posta em marcha pelo Programa LUZ para TODOS – LpT.

Ministério de Minas e Energia

Prefácio

A Amazônia é um desafio desde que foi descoberta pela civilização européia. Primeiramente sob o domínio da coroa espanhola, assenhoreada de quase toda *Hylea* pelo Tratado de Tordesilhas, foi conquistada, ao longo dos séculos XVI a XVIII, em mais uma das memoráveis epopéias portuguesas. Fato registrado, sob protesto, pelo padre jesuíta Samuel Fritz, alemão, missionário da Igreja espanhola na América, que em sua saga pelo Amazonas, desde a província de Quito a Belém do Pará, buscou proteger as missões espanholas que se estendiam até as barras do Rio Negro. Reclamou os direitos da igreja e coroa espanhola junto ao governador do Maranhão e Grão-Pará, contra os excessos dos portugueses, “que como verdaderos piratas de los rios que pertencian ao domínio de Castilha, llevábán cautivos y hacian esclavos á cuantos índios encontraban...”¹. Em sua viagem cartografou o grande rio e seus tributários, mapa de grande valor, primeiramente reproduzido pelos ingleses².

Paul Marcoy³, viajante francês, em famoso périplo pelo Amazonas em meados do século XIX, ao dar com a aparência triste e desolada das cidades ribeirinhas abandonadas, e com o impacto do colonizador sobre o nativo e a natureza, opina que as conquistas portuguesas e espanholas lançaram nos países subjugados e nos seus povoados os germes da destruição e não as sementes da vida. Mais, nas suas palavras: que “a regeneração desse belo país é tarefa acima das suas forças e que um futuro virá na forma de uma migração européia, abundante de gênio e vigor natural”.

Esqueceu-se Marcoy que Espanha e Portugal são parte do gênio e vigor natural do Velho Continente?

Euclides da Cunha viajou pelo Purus e outros rios importantes da planície Amazônia; legou-nos brilhantes relatos⁴ do que viu e do que sentiu. Contradizendo Marcoy, desfia vigorosa e poética narrativa sobre a migração nordestina para os confins do Acre, designando-a como uma seleção natural invertida, na qual todos os fracos, todos os inúteis, todos os doentes e todos os sacrificados, eram expedidos a esmo, como o rebotalho das gentes, impelidos pelas grandes secas de 1879–1880, 1889–1890, 1900–1901, para ocupar a vastíssima, despovoada, quase ignota Amazônia, o que equivalia a expatriá-los dentro da própria pátria. A intervenção governamental se resumia à tarefa expurgatória para livrar os grandes centros urbanos. Segundo ele, “os banidos levavam a missão dolorosíssima e única de desaparecerem. E não desapareceram. Ao contrário, em menos

¹ **O diário do Padre Samuel Fritz**, organizado por Renan Freitas Pinto. Editora da Universidade do Amazonas. Manaus, 2006

² A frota espanhola que, entre outras coisas, levava o mapa para a Espanha, foi atacada e aprisionada por navios ingleses em 1708. Rodolfo Garcia. Introdução. **O diário do Padre Samuel Fritz**, organizado por Renan Freitas Pinto. Editora da Universidade do Amazonas. Manaus, 2006

³ **Viagem pelo Rio Amazonas**. Editora da Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2006.

⁴ *Um Clima Caluniado*, in **Amazônia – Um Paraíso Perdido**. Editora Valer Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2003.

de trinta anos, o Estado que era uma vaga expressão geográfica, um deserto empantanado, a estirar-se, sem lindes, para sudoeste, definiu-se de chofre, avantajando-se aos primeiros pontos do nosso desenvolvimento econômico.”

Fazendo coro a Euclides da Cunha podemos então dizer que conquistamos a Amazônia, e da forma mais surpreendentemente possível, talvez sem precedentes na história da humanidade. Demos seguimento à saga portuguesa.

Desses tempos para cá muitas coisas aconteceram e muitos conhecimentos foram aos poucos revelados: a importância da floresta para o equilíbrio climático do planeta hoje é incontestável; a riqueza dos produtos da floresta abre um sem-número de oportunidades; inegável o valor ecológico e econômico da *Hylea*, que desperta cobiças globais.

A planície amazônica – toda a bacia do Solimões com seus mais importantes afluentes Purus, Javari, Juruá, e parte do Amazonas com seus tributários – permanece ainda pouco tocada, com exceção das grandes cidades, principalmente Manaus. A expansão do capitalismo para a fronteira amazônica transfigurou a região, hoje conhecida como o Arco do Desmatamento. Revelam-se, portanto, duas Amazônias: de um lado, a urbana, igual a qualquer grande centro do Sul-Sudeste, e a rural do capital, produtora de excedentes; de outro lado, a rural, tradicional, de subsistência, oriunda daquela ocupação relatada por Euclides da Cunha, ainda detentora de conhecimentos herdados dos nativos, isolada da civilização e ainda teimosamente sobrevivente. É sobre esses últimos que devemos voltar nossos esforços. A Amazônia que nos espera, portanto, é talvez mais complexa. Nossa missão é preservá-la, explorando-a com toda a inteligência legada pela civilização. A primeira tarefa é oferecer dignidade àqueles que a dominaram: minimizar seus sofrimentos e assegurar uma vida com o melhor da civilização: educação e saúde públicas de boa qualidade. A eletrificação dessas comunidades rurais isoladas é fundamental para trazer suas populações para a contemporaneidade do mundo, e esse é o papel desempenhado pelo Programa Luz para Todos.

Nesse ponto devemos admitir que toda nossa rica cultura de prestação de serviços de energia, baseada na extensão da rede convencional do sistema interligado e todas as regras impostas pela legislação para garantir a qualidade do serviço e o equilíbrio econômico financeiro da concessão, podem não servir para a Amazônia isolada.

De igual modo, o atendimento convencional realizado com sistemas térmicos a diesel não é conveniente, seja pela sinalização dada de contradizer, em plena Amazônia, a consciência universal de restrição ao uso de combustíveis fósseis, seja pela cristalização de interesses, cada vez mais difíceis de serem demovidos. Sem mencionar os custos econômicos e os problemas logísticos dessa alternativa.

A imensidão do território e a sua descontinuidade imposta pelos rios, igapós, igarapés, florestas e outros acidentes geográficos e o tempo, que se conta em dias, não em horas, exigirá a quebra de paradigmas no setor elétrico: a descentralização do serviço. A grandeza do território deverá ser enfrentada de forma fragmentada, aproveitando as disponibilidades locais e diversificada de energéticos. A resposta mais adequada poderá ser o uso de tecnologias renováveis adaptáveis às condições locais: pequenos aproveitamentos hidroelétricos, energia solar, resíduos de biomassa sólida para caldeiras e turbinas a vapor, produção de óleo vegetal in natura, biodiesel e etanol para uso motores de combustão interna.

Todavia, a resposta tecnológica atende apenas a um lado do problema. O outro, bem mais complexo, se refere ao uso da energia e à gestão de cada unidade de geração descentralizada.

Novamente nos deparamos com a necessidade de um modelo que aparentemente contradita com o regime de concessão dos serviços públicos. Esta necessita de escala, simplicidade e uniformidade das suas operações, que são fundamentais para manter suas tarifas em um nível suportável pelos seus usuários.

Talvez a resposta para esse desafio possa ser encontrada num programa complementar de estímulo à cooperação nessas comunidades. Difícil, mas não impossível. O uso produtivo da energia poderá estar associado à formas de gestão que possa vir a facilitar o serviço da concessionária nessas áreas remotas. Apoiar vigorosamente o beneficiamento de espécies da Região que pode assentar firmemente o homem, principalmente os mais jovens, nas áreas rurais, ajudando a conter a migração para os grandes centros, talvez até mesmo inverter o processo migratório.

Contudo, todas essas conjecturas podem de nada valer se legítimos representantes dos amazônidas não participarem ativamente das soluções. Por certo, pesquisadores com muitos anos de serviço em campo, labutando com comunidades isoladas e com larga experiência em tecnologias alternativas, serão fundamentais para apontar as melhores soluções.

Por isso que o Ministério de Minas e Energia buscou a cooperação desses profissionais, com suas expertises, desde o Edital do CT-Energ, 2003, que objetivava identificar respostas tecnológicas aos desafios colocados. Posteriormente, parte dos projetos aprovados nesse Edital foi apoiada pelo Fundo Multilateral de Investimentos – FUMIN, da Cooperação Técnica ATN/MT 6697-BR, realizada entre o MME e o BID, para identificar modelos de gestão adequados e sustentáveis para os projetos.

Posteriormente, nasceu também no MME, em 2006, o Projeto *Soluções Energéticas para a Amazônia*, concebido no transcorrer da implantação dos projetos-pilotos aprovados no Edital do CT-Energ, 2003. A idéia consistia basicamente em usar recursos do Japan Special Fund – JSF da Cooperação Técnica ATN/JF-6630-BR, realizada entre o MME e o Banco Interamericano de Desenvolvimento – BID, para capacitar profissionais do setor elétrico, de universidades e de outras instituições relacionadas, para a elaboração e execução de projetos descentralizados com energias renováveis para atendimento de comunidades isoladas da Amazônia.

As tecnologias escolhidas foram aquelas que ofereciam condições para o atendimento desse objetivo, preferencialmente que devessem apresentar os seguintes atributos: *simplicidade, confiabilidade, robustez e baixo custo de manutenção e produção em escala*. As tecnologias foram: i) sistemas híbridos, com a combinação de energia eólica, solar fotovoltaica e grupo-gerador diesel; ii) pequenos aproveitamentos hidroelétricos com turbinas de baixa queda; iii) queima de resíduos de biomassa em caldeira/turbina a vapor e iv) produção e de biodiesel e de óleo vegetal in natura para uso em motores de combustão interna. Posteriormente, achamos por bem incluir gasificação de biomassa sólida, que se ainda não madura para geração de eletricidade, apresenta potencial para outros aproveitamentos, inclusive para produção de frio.

O Projeto *Soluções Energéticas para a Amazônia* foi executado, por meio de Cartas de Acordo com o MME, por professores/pesquisadores da Universidade Federal da Pará – UFPA; da Universidade Federal de Itajubá-Unifei; da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, esta última tendo contado com a fundamental colaboração do Instituto Militar de Engenharia – IME. A escolha dessas instituições se deveu à experiência dos seus pesquisadores na implantação de projetos com energias renováveis no interior da Amazônia, inclusive no âmbito do Edital CT-Energ, 2003.

Os resultados desse projeto são conhecidos: realização de dois cursos de capacitação para cerca de 400 profissionais, um básico (40h), realizado simultaneamente nas nove capitais da

Amazônia Legal, e um avançado (160h), realizado nas universidades acima citadas. Esses treinamentos foram realizados entre novembro de 2007 e maio de 2008, ambos apoiados por manuais de elaboração de projetos nas tecnologias acima citadas, também preparados no âmbito dessa cooperação técnica.

O último produto dessa bem sucedida cooperação técnica é a presente coleção de livros “Soluções Energéticas para a Amazônia”, sendo que quatro deles representando um conjunto de tecnologias e um volume com a síntese das tecnologias apresentadas: i) Sistemas Híbridos; ii) Pequenos Aproveitamentos Hidroelétricos; iii) Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida; iv) Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura; e v) Tecnologias de Energias Renováveis. Espera-se que esses livros se constituam como referência para o setor elétrico, principalmente quando se for dada a necessária atenção ao atendimento de comunidades isoladas.

Para finalizar, gostaria de agradecer a todos aqueles que colaboraram ativamente com a execução desse projeto, primeiramente, os professores/pesquisadores que meteram a mão na massa, verdadeiros artífices: João Tavares Pinho, que coordenou o tema sistemas híbridos e Gonçalo Rendeiro e Manoel Nogueira que coordenaram combustão e gasificação de biomassa, e suas respectivas equipes, todos da UFPA; Geraldo Lúcio Tiago, da Unifei, que embora não sendo da Amazônia, juntamente com sua equipe desenvolveu alguns projetos bem sucedidos de pequenos aproveitamentos hidroelétricos na região e Antonio Cesar Pinho Brasil Jr. e Rudi Van Els, da UnB, que também contribuíram nessa área com seus conhecimentos em turbinas hidrocínéticas; José de Castro Correia, da UFAM, que com o providencial apoio da prof^a Wilma de Araújo Gonzalez e equipe, do IME, coordenaram o tema produção de biodiesel e de óleo vegetal in natura para uso em motores de combustão interna.

Ao professor Roberto Zilles, da USP, responsável por um dos mais bem sucedidos projetos do CT-Energ,2003, que aceitou fazer a revisão técnica do livro Sistemas Híbridos, trabalho que executou com entusiasmo desinteressado. E ao professor Gutemberg Pereira Dias, pela disposição em discutir todos os assuntos referentes às tecnologias em pauta, em especial o uso de biocombustíveis em motores de combustão interna; ele também procedeu a uma revisão técnica das publicações que trataram desse tema.

No MME esse projeto contou com o firme apoio de Antonio João da Silva, que, arrisco dizer, sem ele não teria sido possível. Esteve presente desde a concepção e acompanhou todo o processo de execução, sempre buscando apresentar as soluções quando o projeto encontrava dificuldades no seu cumprimento. Mobilizou toda a sua equipe para viabilizar o projeto: Eder Julio Ferreira e Manoel Antonio do Prado, sempre trabalhando com muita diligência, e a Manuela Ordine Lopes Homem Del Rey, Alessandro Ferreira Caldeira e Samuel da Silva Lemos, pela presteza e competência no apoio.

Devemos agradecimentos ainda a Armando Cardoso, Assiz Ramos e Roberto Flaviano Amaral, sempre muito solícitos para o atendimento de demandas do projeto, e a Marcelo Zonta, que na execução de uma das suas partes mais difíceis, a capacitação simultânea de 370 profissionais nas nove capitais da Amazônia, gentilmente cedeu parte da sua equipe, que acabou por contribuir de forma decisiva para o sucesso do evento: Carla Segui Scheer, que ajudou com muita eficiência a coordenação dos trabalhos, Aron Costa Falek, Elane da Cunha Muiz Caruso e Luis Henrique dos Santos Bello.

Ainda um agradecimento muito especial a Lucia Mitico Seo e José Renato Esteves Júnior, sempre dispostos a discutir assuntos do projeto, principalmente quando se tratava das propostas

de arte das publicações.

Por fim, sinceros agradecimentos a Dr. Helio Morito Shinoda, Diretor do Programa Luz para Todos, e demais integrantes da equipe.

No BID, os agradecimentos vão para Dr. Ismael Gílio, especialista setorial, que acreditou no projeto, apesar de todas as dificuldades por que passamos, e também à sua fiel escudeira, Marília Santos.

As opiniões constantes neste prefácio, bem como aquelas expressas nos livros desta coleção, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Eduardo José Fagundes Barreto

Coordenador

1 Introdução

1.1 ENERGIAS ALTERNATIVAS × CRISES ENERGÉTICAS

O histórico do uso de óleos vegetais puros em motores de combustão interna remonta ao início da operação dos próprios motores diesel, no final do século XIX, pelo engenheiro Rudolph Diesel (OLIVEIRA, 2005). No entanto, até os “choques do petróleo” (1973 e 1979) não havia interesse na utilização de outras fontes de combustível. A partir de então para diminuir a dependência do petróleo, houve a necessidade de se investir em pesquisas para o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Nesta época, o uso de óleos vegetais como combustíveis substituindo o diesel, seguindo a mesma lógica do Pró-Álcool, começou a ser discutida pelo governo federal em 1975, sob a coordenação do Ministério da Agricultura, dando origem ao Pró-Óleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos). Desde *então*, diversos estudos foram realizados para aplicação de óleos vegetais *in natura* ou de misturas ao petrodiesel em motores de ignição por compressão (GONZALEZ, 2003).

No entanto, entre 1983 e 1985, o aumento da produção de petróleo pela Arábia Saudita e Kuwait, visando forçar os países da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) a fixarem cotas de produção, conduziu a uma acentuada queda do preço do barril de petróleo no mercado internacional, denominada de contrachoque do petróleo (1986). Em consequência, vários países, inclusive o Brasil tiveram seus projetos interrompidos de produção e uso de energias alternativas.

Mas em 1991, um novo conflito, a Guerra do Golfo, gerou rápido e acentuado aumento do preço do barril de petróleo. Foram então retomadas as discussões sobre a questão energética ligada à dependência do petróleo. Após esta guerra, as crises nas principais regiões produtoras passaram a ser constantes e, no final do ano 2000, o preço do barril de petróleo se estabilizou em níveis altos. Entretanto, esta estabilidade durou pouco. Com o advento da Guerra do Iraque em 2003 e das catástrofes ocorridas, o preço do barril de petróleo chegou a atingir valores em torno de \$75.00, preço estimado para ser atingido em 2010, segundo analistas especializados. Assim, países desenvolvidos como EUA, Alemanha e França, e em desenvolvimento, como Brasil e Argentina, retomaram suas pesquisas em energia renovável. A figura 1.1 apresenta a variação do preço do petróleo tipo Brent no mercado internacional desde a crise até 2007.

Além dos conflitos supracitados tem se destacado o consumo de petróleo, que passou a superar as novas descobertas, o que de alguma forma obrigou muitos países a investir em tecnologias para a utilização de energias renováveis. Os dados apontam ainda para um decréscimo significativo da produção de petróleo, com escassez aos redores de 2050 (Figura 1.2).

Aliados a estes fatos e as sabotagens ocorridas recentemente nas instalações da Shell Nigéria, que é um dos países fornecedores de petróleo para os EUA, o preço do barril de petróleo tipo light (baixo teor de enxofre), superou a barreira de US\$134,00 em maio de 2008. Além disso,



Figura 1.1 – Evolução do preço do barril de petróleo

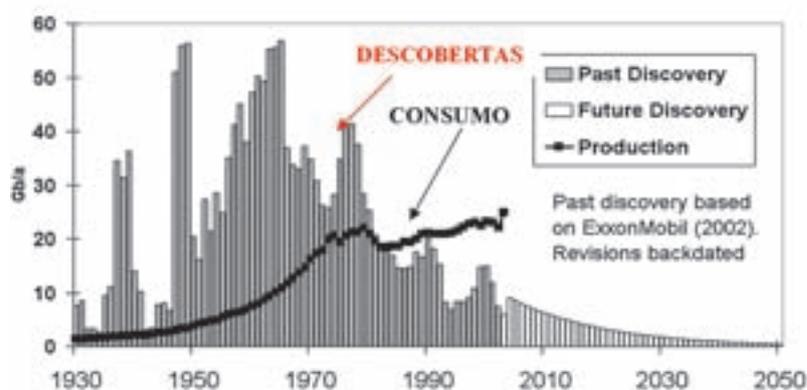


Figura 1.2 – Comparação entre as descobertas e o consumo de petróleo

como o crescimento energético e o econômico se influenciam, ressalta-se a contribuição dos países emergentes como China e Índia como parcela deste aumento devido à maior demanda de petróleo, que cresce vertiginosamente com o consumo.

1.2 ENERGIA ELÉTRICA E A EXCLUSÃO

A necessidade mínima de energia para a sobrevivência de um ser humano adulto é estimada em 1.000 Kcal/dia. Para um homem realizando trabalho pesado, a entrada de energia necessária é de 4.000 kcal/dia. Entretanto, a demanda de energia pelas sociedades aumenta constantemente como consequência do desenvolvimento tecnológico e da melhora nas condições de vida. O consumo médio de energia pelo ser humano tem crescido enormemente, desde um valor inicial de 2.000 Kcal/dia, que caracteriza o homem primitivo de 1 milhão de anos atrás, até o moderno, média de 250.000 Kcal/dia *per capita* (nos EUA em 1970) (Figura 1.3). Entretanto, é importante enfatizar que há uma enorme diferença no consumo de energia em países industrializados (25% da população mundial) quando comparado com o resto do mundo. Os EUA, com 6% da população, contabilizam 35% da energia consumida no mundo. Essa diferença repercute no consumo médio *per capita* de energia no mundo (Figura 1.3), chegando em 1998 ao valor de 18.000 Kcal ou 1.79 TEP (GOLDEMBERG & VILLANUEVA, 2003). A sociedade moderna, entretanto, depende

enormemente da utilização de fontes externas de energia: até o final do século XIX, o esforço humano constituía 94% de todo o trabalho industrial nos EUA; hoje representa somente 8% (LOMBORG, 2002).

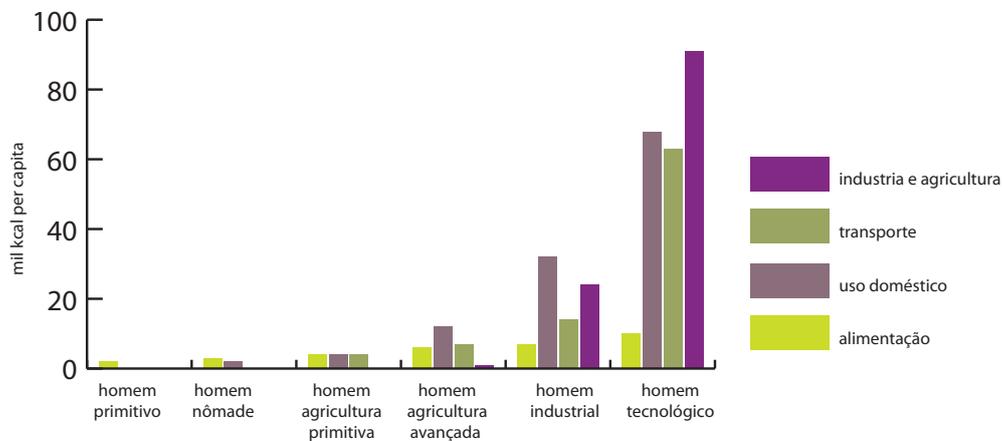


Figura 1.3 – Consumo de energia per capita com o tempo. Fonte: Goldemberg & Villanueva, 2003

O crescimento na população mundial é acompanhado de um crescente aumento no consumo *per capita* de energia. Para suprir a demanda crescente, a humanidade tem utilizado diferentes fontes de energia com importâncias relativamente diferentes entre países industrializados e em desenvolvimento. Em 1988, por exemplo, 37% da energia consumida em países industrializados eram provenientes do petróleo, 25% do gás, 19% do carvão, 9% da energia nuclear e somente 10% de fontes renováveis como a hídrica e biomassa. Em contraste, em países em desenvolvimento, embora o petróleo seja responsável por 33% das fontes de energia, as renováveis como biomassa (22%) e hídrica (7%), respondem por 29% de suas fontes de energia (GOLDEMBERG & VILLANUEVA, 2003). Com relação à matriz de combustíveis veiculares, no Brasil por exemplo, em 2005 os combustíveis fósseis representaram 83% (Figura 1.4).

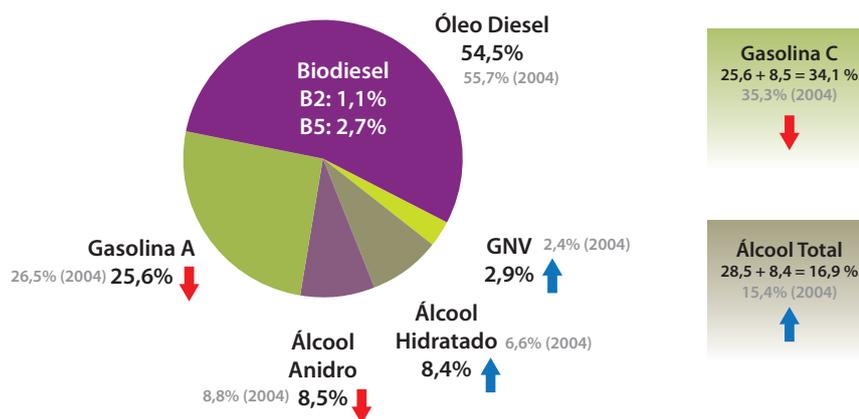


Figura 1.4 – Matriz de Combustíveis Veiculares no Brasil – 2005. Fonte: GT Biodiesel MME: 2006

O grande aumento no consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis observado, sobretudo no último século, junto com o aumento nos preços, forçou muitos países nos últimos trinta anos a procurar fontes alternativas de energia e melhorar o consumo energético.

Países que pertencem à OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) são responsáveis por 80% da atividade econômica no mundo e por um consumo energético anual em torno de 300 Hexajoules (EJ). Esses países são altamente dependentes da importação de petróleo e são responsáveis por 63% do consumo total de energia primária. Estima-se que em 2100 esse consumo chegará entre 500 e 2.700 EJ/ano. Fontes renováveis como a solar e a biomassa devem ocupar um papel central no abastecimento da demanda futura, cabendo um papel menor para outras fontes como a hidro, marés e geotérmica. O uso atual de energia renovável no mundo atinge um valor estimado em 56 EJ/ano (incluindo 38 EJ/ano provenientes da biomassa tradicional, como a lenha), o que equivale a 14% do consumo mundial de energia primária (Figura 1.5).

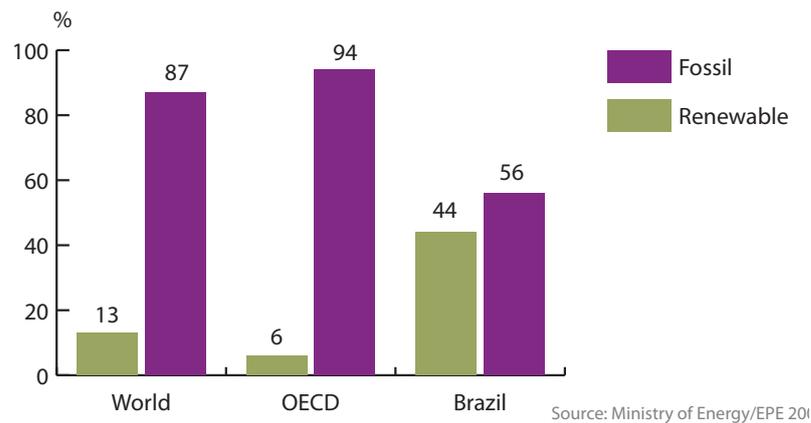


Figura 1.5 – Comparação entre o uso de energia renovável e a fóssil no mundo

Entre 1970 e 1990 cerca de 800 milhões de pessoas foram beneficiadas por programas de eletrificação rural, principalmente na China. Apesar deste monumental esforço, hoje o número de pessoas sem acesso à eletricidade permanece o mesmo em termos absolutos: cerca de 2 bilhões de pessoas (GOLDEMBERG, 2002). O desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias para a eletrificação com biomassa, bem como para o fornecimento de energia limpa em todos os setores, incluindo o transporte possui importância fundamental para melhorar o padrão de vida das populações excluídas. Essas tecnologias permitem ao mesmo tempo a substituição de usos tradicionais da biomassa (lenha para cozinhar e executar outras atividades no meio rural) por formas mais eficientes de sua conversão.

Segundo Ministério das Minas e Energia (MME, 2005), o mapa da exclusão elétrica no país revela que as famílias sem acesso à energia, estão majoritariamente nas localidades de menor Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) e nas famílias de baixa renda (cerca de 90% têm renda inferior a três salários mínimos). Na Amazônia, o índice de eletrificação rural ainda é muito baixo, com percentuais de não-atendimento superiores a 80% das propriedades rurais (ROCHA & SILVA, 2005).

Para as sedes municipais e vilarejos de maior porte, a solução foi o uso de geradores movidos a derivados de petróleo. Na maioria dos casos, o suprimento nos sistemas isolados, está baseado na utilização de grupos geradores a óleo diesel. Atualmente, uma parcela dos gastos é paga através da Conta de Consumo de Combustíveis Fósseis (CCC) embutida na fatura e paga por todos consumidores.

De acordo com a ANNEEL o parque gerador dos sistemas isolados, em 2004, operava com 291 sistemas, totalizando 1234 unidades geradoras térmicas com 2608 MW e 56 hidráulicas com 606

MW de potência nominal instalada. Se considerarmos o consumo específico para a previsão de consumo de combustíveis limitado ao valor de 0,300 l/kWh para grupos motogeradores, temos o consumo de 892.538 x10³ L de óleo diesel. O consumo de energia elétrica, registrado no 1º trimestre de 2005 nestes sistemas isolados foi de 1.684GWh, assinalando um crescimento de 7% em relação a 2004 (Eletrobrás – Informe de Mercado – Sistemas isolados Norte, 2005). Assim, para continuar assegurando o fornecimento de energia elétrica a estas comunidades é necessário buscar soluções que utilizem recursos locais, que proporcionem desenvolvimento econômico.

Além da questão do abastecimento destas comunidades, algumas com gerador a diesel destacam-se as comunidades isoladas, onde não houve implementação de energia, que correspondem a 50% da população amazônica, que continuam sem atendimento. Devido, provavelmente, à logística complexa de acesso ocasionada pelas grandes distâncias, aliada ao fato de representarem uma pequena parcela do mercado nacional de energia elétrica, com baixa demanda, fazendo com que a geração nestes sistemas mantenha-se de forma descentralizada. Além disso, ressalta-se a questão de muitas destas comunidades ainda praticarem uma economia significativamente baseada na troca de produtos da floresta por produtos industrializados. Portanto, sem economia monetária, não há como remunerar o fornecimento de bens e serviços, razão pela qual a energia nesses locais não pode ser entendida como insumo econômico, mas, como insumo social. Portanto, o desafio é como fazer a gestão da geração de energia elétrica nestas comunidades isoladas?

Assim, o enorme contingente de pessoas excluídas, sem acesso às formas comerciais de energia, mostra que este insumo constitui-se num bem básico e social para a integração do ser humano ao desenvolvimento, pois proporciona emprego e conseqüentemente renda e tudo que ela proporciona como alimento, habitação, saúde, saneamento básico, educação, lazer e oportunidades para que o cidadão tenha melhoria da sua qualidade de vida, que possa ser continuada pelas próximas gerações. Desta forma, ao ser humano deve ser disponibilizada infraestrutura para o desenvolvimento de uma localidade ou região que possa estar associada ao desenvolvimento econômico e produtivo, com resultante na redução do analfabetismo, êxodo rural, pobreza entre outros.

Portanto, o grande desafio é acabar com a exclusão elétrica no país, mostrado na figura 1.6, através de atividades coordenadas pelo Ministério das Minas e Energia.

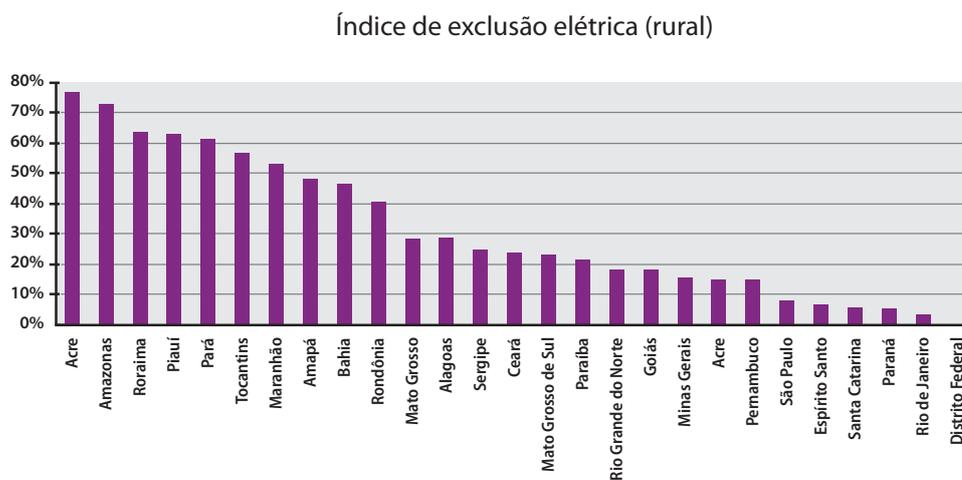


Figura 1.6 – Índice rural de exclusão elétrica

A busca por alternativas às fontes tradicionais de produção de energia abre caminho para um novo mercado no País. Ainda em seus primeiros passos, mas com imenso potencial, a geração por aproveitamento da irradiação solar (fotovoltaica), a força dos ventos (eólica) e a biomassa, tem no Brasil o cenário ideal para se desenvolver. Além disso, a necessidade de um marco regulatório para Sistemas isolados corrobora esta procura, especificamente em energia renovável a partir de óleos vegetais.

A Lei nº 9.648, de 27 de maio de 1998, altera várias leis do setor elétrico e, entre outros aspectos, estabelece incentivos às fontes alternativas renováveis de energia. Além disso, essas fontes possibilitam o uso de benefícios da sistemática de rateio da Conta Consumo de Combustíveis (CCC), para geração de energia elétrica em sistemas isolados, conforme estabelecido na Lei nº 8.631, de 4 de março de 1993. A regulamentação desse dispositivo foi feita pela Resolução ANEEL nº 245, de 11 de agosto de 1999, revogada e substituída pela Resolução ANEEL nº 784, de 24 de dezembro de 2002, em atendimento aos novos dispositivos da Lei 10.438, de 26 de abril de 2000, relativos à sub-rogação da Conta de Consumo de Combustíveis (CCC).

A diferença entre custos de produção do diesel, sem impostos, e custos de oportunidade, que são os valores pagos no mercado internacional para os óleos vegetais, indica o valor do subsídio a ser pago diretamente ou por meio de renúncia fiscal. Mesmo no caso da soja, que conta com um subsídio mínimo, apenas a renúncia fiscal não seria suficiente para atingir o valor ideal para a incorporação do biodiesel com alternativa econômica do óleo mineral.

O uso de B2 (adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel) criou um mercado interno potencial de 800 milhões de litros/ano de biodiesel, que possibilitou ganhos à balança comercial, com uma economia, de até US\$160 milhões/ano, devido à redução das importações de óleo diesel. Além disso, criou nova opção de renda para a agricultura familiar. Entretanto, o atendimento às comunidades isoladas ainda não está contemplado de forma adequada, existe ainda uma necessidade real de alternativas de suprimento de energia elétrica para estes sistemas isolados, através da implantação de projetos com fontes renováveis de energia. O uso destas energias para atendimento de comunidades isoladas não-atendidas por rede elétrica convencional pode ser uma solução para a região amazônica, no entanto, implantar um projeto nesta região é um desafio devido à complexidade de logística, política, socioeconômica e cultural.

2 Matéria Prima para Produção de Biodiesel – Óleos Vegetais

Marcos Danilo de Almeida, Luiz Eduardo Pizarro Borges, Cláudia Maria Campinha dos Santos, Nídia Maria Ribeiro Pastura e Wilma de Araujo Gonzalez

As fontes renováveis de energia têm importância crescente por ser uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis.

Dentre as matérias-primas para a produção de biocombustíveis têm-se óleos vegetais, gordura animal, espuma de esgoto, óleos e gorduras residuais. Estas são compostas por moléculas de triglicerídeos, que são triésteres de glicerina, ou seja, são produtos de condensação da glicerina com três moléculas de ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm número de átomos de carbono variável.

Os óleos e gorduras são diferenciados pelo estado físico, em relação à temperatura ambiente. As gorduras apresentam aspecto sólido e os óleos, líquido. Apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas categorias: glicerídeos e os não-glicerídeos. Os ácidos graxos livres, componentes naturais das gorduras ocorrem em quantidades pequenas. No entanto, eles têm uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos, que chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas propriedades mais características dos óleos e gorduras (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

No Brasil, o Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA resolução nº 20/77), define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. Os lipídios abrangem um número elevado de substâncias e podem ser agrupados de acordo com a estrutura química tais como mono, di e triacilgliceróis, ceras, fosfoglicerídeos, esfingolipídeos, esteróis e seus ésteres de ácidos graxos. As unidades fundamentais da maioria dos lipídios são os ácidos graxos.

Dentre as diversas fontes renováveis, destaca-se o óleo vegetal como uma biomassa disponível de grande potencial.

2.1 ÓLEO VEGETAL NO MUNDO

Diferentes óleos são usados nas várias regiões do mundo, como óleo de soja nos Estados Unidos, Argentina e Brasil, óleo de girassol e de colza na Europa, óleo de palma no sudeste da Ásia e óleo de coco nas Filipinas. A produção mundial de óleos vegetais está apresentada na tabela 2.1. Destacam-se os óleos vegetais, de soja e de palma que possuem uma produção em torno de 30%, seguido da produção de colza 15% e 8,8% de girassol.

No entanto, cabe destacar que a produção mundial de soja deverá totalizar 224,35 milhões de toneladas em 2007/08. A previsão é da publicação alemã *Oil World*, que revisou a sua estimativa de safra global, anteriormente projetada em 227,61 milhões de toneladas. Em 2006/07, a produção foi de 236,53 milhões, segundo esta publicação. A revisão na estimativa é feita basicamente

Óleos vegetais	1960	1970	1980	1990	2000	2007	% Share
Palma	1,284	1,742	4,543	11,014	21,874	38,163	30,6
Soja	3,300	6,477	13,382	16,097	25,541	37,481	30,0
Colza	1,099	1,833	3,478	8,160	14,466	18,521	14,8
Girassol	1,788	3,491	5,024	7,889	9,700	10,997	8,8
Algodão	2,325	2,503	2,992	3,782	3,884	5,119	4,1
Palmiste	4,21	3,80	5,47	1,450	2,691	4,397	3,5
Côco	1,949	2,020	2,717	3,387	3,281	3,033	2,5
Oliva	1,339	1,442	1,701	1,855	2,540	2,993	2,4
Total	16,072	22,932	37,248	57,511	88,517	124,860	100,0

Tabela 2.1 – Produção mundial de óleos vegetais (106T). Produção de oleos vegetais – 2007 (Adaptado das fontes: APCC,FAO e OIL WORLD)

em cima da esperada queda na produção norte-americana, que deve ser compensada em parte pelas boas safras estimadas para o Brasil e a Argentina, caso não ocorram maiores problemas. O consumo mundial deverá ficar em 237,4 milhões de toneladas, o que deverá reduzir os estoques finais para 57,2 milhões de toneladas em 2007/08. Em 2006/07, os estoques eram de 70,25 milhões de toneladas.

2.2 ÓLEO VEGETAL NO BRASIL

A demanda por fontes de energia alternativas ao petróleo abre amplas possibilidades para o Brasil, que graças a uma conjugação de fatores climáticos e naturais tem potencial para se tornar líder mundial na produção de biocombustíveis. O país possui condições climáticas favoráveis à produção das principais oleaginosas, além de apresentar um vasto território cultivável que pode ser explorado, caso a produção se torne economicamente vantajosa (Figura 2.1). Mas, para que isto ocorra outros fatores devem ser considerados como produtividade; zoneamento socioeconômico e ambiental, além do estudo inerente a cada espécie oleaginosa.

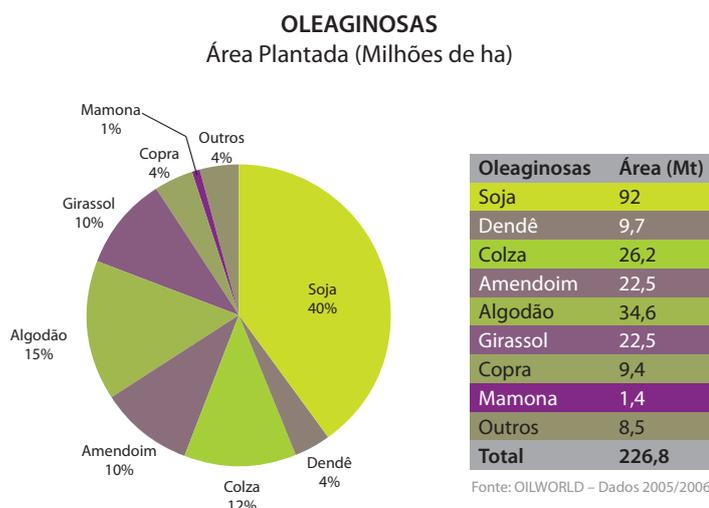


Figura 2.1 – Área plantada de oleaginosas em 2005/2006

Os óleos vegetais possuem alto valor energético são biodegradáveis e renováveis, podem ser utilizados *in natura*, necessitando apenas de refino, transformados quimicamente quer pelo processo de transesterificação, de esterificação e de craqueamento térmico e catalítico. A definição do processo é função da qualidade do óleo, da localidade onde se quer instalar a unidade de geração, do zoneamento e da logística existente.

O potencial de oleaginosas no país está apresentado por regiões na figura 2.2.



Figura 2.2 – Oleaginosas por região no Brasil

Os ácidos graxos de ocorrência natural possuem uma cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, chamados de “grupo carboxila”. Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia e pelo número e posição das duplas ligações, sendo classificados em ácidos graxos saturados, insaturados e incomuns. Na Tabela 2.2 são mostrados os principais ácidos graxos de ocorrência natural.

Ácido graxo	Nome químico	Estrutura (no de átomos de C: nº de duplas ligações)
Butírico	Butanóico	4:0
Hexanóico	Capróico	6:0
Octanóico	Caprílico	8:0
Decanóico	Cáprico	10:0
Dodecanóico	Láurico	12:0
Tetradecanóico	Mirístico	14:0
Hexadecanóico	Palmítico	16:0
Octadecanóico	Esteárico	18:0
9-Octadecenóico	Oléico	18:1 (9)
11-Octadecenóico	Vacênico	18:1 (11)
9,12-Octadecadienóico	Linoléico	18:2 (9, 12)
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico	18:3 (9,12,15)

Tabela 2.2 – Principais ácidos graxos de ocorrência natural

Com poucas exceções, os ácidos graxos de ocorrência natural contêm número par de átomos de carbono e apresentam uma cadeia hidrocarbonada reta, isto é, sem ramificações.

A composição química de alguns óleos vegetais encontrados está representada na tabela 2.3.

Ácidos (%)	Algodão	Amendoim	Canola	Girassol	Palma	Soja
Óleos						
Láurico	<0,1	<0,4	–	<0,4	0,0–0,4	<0,1
Mirístico	0,4–2,0	<0,6	<0,2	<0,5	0,6–1,6	<0,5
Palmítico	17,0–31,0	6,0–16,0	2,5–6,5	3,0–10,0	41,0–47,0	7,0–14,0
Esteárico	1,0–4,0	1,3–6,5	0,8–3,0	1,0–10,0	3,7–5,6	1,4–5,5
Araquídico	<0,7	1,0–3,0	0,1–1,2	<1,5	0,0–0,8	<1,0
Behênico	<0,5	1,0–5,0	<0,6	<1,0	–	<0,5
Lignocérico	<0,5	0,5–3,0	<0,2	<0,5	–	–
Óleico	13,0–44,0	35,0–72,0	53,0–70,0	14,0–35,0	38,2–43,5	19,0–30,0
Linoléico	–	13,0–45,0	15,0–30,0	55,0–75,0	6,6–11,9	44,0–62,0
Linolênico	0,1–2,1	<0,3	5,0–13,0	<0,3	0,0–0,5	4,0–11,0
Erúcido	<0,5	<0,3	<5,0	<0,5	–	–

Tabela 2.3 – Composição química de alguns óleos vegetais

Cada tipo de óleo, de acordo com sua origem, com a sazonalidade e/ou até mesmo do local de cultivo da espécie oleaginosa, possui propriedades próprias.

A produtividade de alguns tipos de oleaginosas por hectare é apresentada na tabela 2.4.

SAFRA SAZONAL (toneladas de óleo por hectare)	
Óleo de soja	0,35–0,45
Óleo de amendoim	0,36–1,20
Óleo de algodão	0,1–0,20
Óleo de girassol	0,35–0,50
Óleo de rícino	0,45
SAFRA PERENE (toneladas de óleo por hectare)	
Óleo de coco	2,0–3,0
Óleo de palma	3,5–5,0
Óleo de palma híbrido	5,0–8,0

Tabela 2.4 – Produtividade de óleos vegetais. Fonte: OLIVEIRA, 2005

Devido a sua capacidade produtiva, o Brasil tem assumido um papel importante no panorama mundial na produção de óleos. Destaca-se no país a produção de soja.

Apesar de a soja possuir baixa produtividade por hectare (500t/ha) a sua cultura possui a maior área plantada devido à tecnologia instalada. Além disso, é responsável por 98% da produção brasileira de óleos vegetais, apesar de o óleo ser apenas um subproduto (20%).

Em 2007, a produção brasileira de cereais, leguminosas e oleaginosas, conhecidos como grãos, atingiu um novo recorde: 133,3 milhões de toneladas colhidas, 13,7% a mais que na safra de 2006. O bom desempenho da soja (aumento de 10,6%) e do milho (21,5%) garantiu o crescimento da

produção. O cenário internacional favorável e as boas condições climáticas beneficiaram o desempenho das plantações. Com a valorização dos principais grãos, o valor da produção cresceu 36,5% em relação a 2006, atingindo R\$55,9 bilhões, o que significou um aporte de quase R\$15 bilhões.

A produção brasileira de soja (Tabela 2.5), neste ano, foi de 58.038.033 t, superando em 10,6% a do ano anterior, num novo recorde. A área colhida, 6,5% menor que a de 2006, totalizou 20.614.606 ha. Na média nacional, o rendimento da soja foi de 2.815 kg/ha, 18,3% maior que os 2.379 kg/ha registrados em 2006, em razão das condições climáticas mais favoráveis e da priorização do plantio pelos produtores nas áreas mais aptas de seus estabelecimentos.

Área colhida, quantidade produzida, rendimento médio, variação da produção em relação ao ano anterior, participação no total da produção nacional e valor da produção segundo os principais estados e municípios produtores de soja (Brasil – 2007)						
Principais Estados e Municípios produtores de Soja	Área colhida (ha)	Quantidade produzida (t)	Rendimento médio (kg/ha)	Variação da Produção em relação ao ano anterior (%)	Participação no total da produção nacional (%)	Valor da produção (1000 R\$)
Brasil	20 614 606	58 038 033	2815	10,6	100,0	25 684 575
Mato Grosso	5 075 079	15 274 887	3010	-2,0	26,3	5 877 016
Paraná	4 007 323	11 876 790	2964	26,8	20,5	5 801 038
Rio Grande do Sul	3 890 183	9 926 005	2552	31,3	17,1	4 518 297
Goiás	2 168 441	5 937 727	2738	-1,3	10,2	2 752 269
Mato Grosso do Sul	1 718 031	4 846 031	2821	16,7	8,3	2 113 975
Minas Gerais	884 982	2 417 996	2732	-1,5	4,2	1 194 463
Bahia	851 000	2 298 000	2700	15,4	4,0	1 210 763
Demais Estados	2 019 567	5 457 597	2702	2,4	9,4	2 196 753
Sorriso – MT	543 000	1 662 666	3062	-7,1	2,9	631 813
Sapezal – MT	324 600	1 011 140	3115	8,5	1,7	496 470
Nova Mutum – MT	310 000	970 610	3131	0,9	1,7	339 714
Campo Novo do Parecis – MT	298 000	894 000	3000	2,9	1,5	368 328
Diamantino – MT	276 660	796 147	2878	0,2	1,4	298 555
São Desidério – BA	254 287	686 575	2700	11,2	1,2	343 288
Lucas do Rio Verde – MT	215 535	623 758	2894	-8,8	1,1	232 662
Primavera do Leste – MT	200 000	620 000	3100	12,6	1,1	235 600
Jataí – GO	202 000	606 000	3000	-2,4	1,0	266 640
Rio Verde – GO	230 000	579 600	2520	-3,4	1,0	250 967

Tabela 2.5 – Produção brasileira de soja. Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Produção Agrícola Municipal, 2007.

Em Mato Grosso, principal produtor, foram colhidas 15.274.887 t, 26,3% do total nacional. O decréscimo de 2,0% em relação à safra de 2006 foi devido a 736.828 ha a menos que em 2006. Os cinco municípios mato-grossenses: que mais produziram soja em 2007 foram: Sorriso (2,9% de participação na produção nacional); Sapezal (1,7%); Nova Mutum (1,7%); Campo Novo do Parecis (1,5%); e Diamantino (1,4%). Comparando o valor desta produção (R\$5,877 bilhões), observa-se que ficou muito próximo do valor da sojicultura paranaense (R\$5,801 bilhões), apesar de a área mato-grossense ser 20% maior (1 milhão de hectares).

O Paraná é o segundo maior produtor de soja, com 11.876.790 t, 20,5% do total nacional,

colhidas numa área de 4.007.323 ha. Em relação a 2006, a produção paranaense cresceu 26,8%. Já no Rio Grande do Sul, terceiro maior produtor, a safra, de 9.929.005 t, foi 31,3% maior que a de 2006 e representou 17,1% do total da soja colhida no país. Destaca-se ainda São Desidério (BA), que em 2006 era o nono maior produtor nacional, e que assumiu a sexta colocação em 2007, com crescimento de 11,2% na produção (de 617.583 para 686.575 toneladas); contudo, sua participação se manteve em 1,2% do total nacional, o que representa 29,9% da produção baiana.

ÓLEO VEGETAL DA AMAZÔNIA

♦ OLEAGINOSAS PERENES – ÓLEO DE PALMA

No início do século XX e durante a Segunda Guerra Mundial o Brasil exportou cerca de 40 tipos diferentes de óleos vegetais extraídos de plantas nativas da Amazônia. A síntese da diversidade de espécies exploradas pode ser estudada no livro *Oleaginosas da Amazônia*, publicado em 1941 pelo brasileiro Celestino Pesce (PESCE, 1941).

Após a segunda guerra, a demanda por óleos vegetais produzidos na Amazônia caiu vertiginosamente até a completa extinção do complexo industrial existente em Belém. Contribuíram para esse fato a massificação do uso de energia elétrica e o cultivo em larga escala de espécies oleaginosas anuais como milho, soja e girassol, e de espécies perenes, principalmente o dendê. Esta tendência se manteve inalterada até o final do século XX, quando se verificou um crescente interesse pelos óleos vegetais provenientes de sistemas de extração e produção que causassem baixos impactos ambientais, a chamada exploração sustentável. Portanto, o uso de óleos vegetais de oleaginosas perene e/ou nativa de uma região da Amazônia para uso na produção de biodiesel para geração de energia depende de certas condições locais. A logística é um fator importante, pois em regiões isoladas e de difícil acesso, os custos de produção são dependentes da escolha do processo a ser utilizado para gerar o biocombustível. Estes custos serão fortemente reduzidos, pela utilização de mão-de-obra local, tecnologia compatível e pela ausência de setores concorrentes nas demandas. Com base nessas premissas e empenhada na busca constante de alternativas economicamente viáveis, socialmente justas e ecologicamente adequadas para a sustentabilidade da população da Amazônia, por meio de ações permanentes que permitam fixar o homem no campo com dignidade, há a necessidade real de utilização de combustíveis de fonte renovável para geração de energia nessas comunidades isoladas, com promoção de desenvolvimento sustentável e de atendimento de forma descentralizada.

Destaca-se ainda que as palmeiras estejam entre as plantas mais antigas do globo. Na Amazônia estas podem ser de ocorrência nativa extrativista (buriti, babaçu), de cultivo de ciclo curto (soja, amendoim) e de cultivo de ciclo longo ou perene (dendê) (FERREIRA, 1978; PRANCE, 1995).

A palma é uma cultura perene com retorno em longo prazo. As mudas para serem levadas ao plantio definitivo demandam entre 15 e 18 meses de crescimento em viveiros. O início de produção ocorre aos 30 a 36 meses após o plantio. Alcança o seu patamar de produção (25 a 30 t/ha) aos 8 anos.

O uso de matéria prima, de espécies nativas espalhadas pela região, poderia abastecer pequenas unidades industriais, conferindo auto-eficiência local em energia, constituindo as chamadas “Ilhas Energéticas” (CAVALIERO, 2000).

No entanto, há que se ressaltar que a biodiversidade da região amazônica somente poderá ser utilizada de forma sistematizada por meio de uma proposta de uso econômico das plantas, que se preocupe com a manutenção e preservação da cobertura vegetal, principalmente para espécies submetidas à exploração extrativista. (MIRANDA, 2001).

Óleo de Palma (*Elaeis* sp)

A palma africana (*Elaeis guineensis*) (Figura 2.3) é uma palmeira originária da África e conhecida no Brasil como dendzeiro. Muito pouco se conhece da introdução dessa oleaginosa, considerada exótica, no Brasil.

O caiaué (*Elaeis oleifera* Cortés) ocorre naturalmente na região amazônica, sendo também encontrado nas zonas tropicais do norte da América do Sul e na América Central. Esta espécie produz pouco óleo e tem pouca importância econômica. Pode ser utilizado na hibridação com *E. guineensis* para obtenção de cruzamentos resistentes a determinadas doenças.

Portanto, o cultivo de dendê é bastante apropriado à Região Norte devido às características climáticas por ela apresentadas. Nessa região, a maior flutuação em energia solar, temperatura do ar e umidade atmosférica está associada à distribuição das chuvas, que é o elemento climático de maior variação espacial e de maior repercussão na produtividade do dendzeiro na Amazônia (VIÉGAS, MÜLLER, 2000). Dessa forma, nesta região destaca-se o Pará como o maior produtor nacional de óleo de dendê, com uma produção anual de 100 mil toneladas, numa área cultivada de 50 mil hectares (MÜLLER, 2001). Neste estado, o dendzeiro foi introduzido em 1951, quando o antigo Instituto Agrônomo do Norte (IAN), hoje Embrapa Amazônia Oriental, importou algumas linhagens da África com a finalidade de obter informações básicas sobre as possibilidades do cultivo na região amazônica.

A viabilidade econômica do processamento de dendê para a produção de biocombustíveis no Amazonas, destacando-se a produção de biodiesel, é salientada pelo fato de a maior parte de energia elétrica utilizada na região ser oriunda do óleo diesel e da gasolina, sendo o custo do transporte deste para as localidades mais remotas excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do próprio combustível, o que se torna um agravante, pois o diesel é o combustível usado nas embarcações fluviais.



Figura 2.3 – Palmeira do dendê

No campo experimental de Rio Urubu (CERU), EMBRAPA Amazônia Ocidental, podem ser encontrados diferentes tipos de palma, que são usados no processamento dos cachos para a produção, principalmente, de óleo de dendê. A classificação mais importante, tanto do ponto de vista taxonômico quanto econômico, diz respeito à espessura do endocarpo (casca da semente), distinguindo-se os seguintes tipos:

1º) Tipo dura: produz frutos com endocarpo de espessura superior a 2 mm. A frequência deste tipo de palmeira ou dendezais naturais é de 96% (Figura 2.4).

2º) Tipo tenera: a palmeira produz frutos cujo endocarpo tem espessura inferior a 2 mm. Este tipo apresenta-se em palmeiras naturais com frequência próxima a 3% (Figura 2.5).

3º) Tipo pisífera: seus frutos não apresentam endocarpo, assim sendo, possui esterilidade feminina e, em palmeiras naturais, sua frequência é inferior a 1% (Figura 2.6).



Figura 2. 4 – Dendê tipo dura



Figura 2.5 –Dendê tipo tenera.



Figura 2.6 – Dendê tipo pisífera

O tipo tenera é um híbrido intra-específico, isto é, é obtido pelo cruzamento da mesma espécie entre os tipos dura e pisífera. A tabela 2.6 apresenta a frequência no cruzamento de diferentes tipos de dendezeiros:

Tipos	Dura (DD)	Tenera (DP)	Pisífera (PP)
Dura (DD)	100% dura	50% dura 50% tenera	100% tenera
Tenera (DP)	50% dura 50% tenera	50% tenera 25% dura 25% pisífera	50% tenera 50% pisífera
Pisífera (PP)	100% tenera	50% tenera 50% pisífera	100% pisífera

Tabela 2.6 – Frequência esperada como resultante dos cruzamentos entre diferentes tipos de dendezeiros (VIÉGAS, MÜLLER, 2000)

O óleo de palma como matéria-prima apresenta as melhores condições técnicas e econômicas para produção de gorduras especiais sem ou com baixas necessidades de hidrogenação, quando comparado com outros óleos vegetais, como pode ser observado na Tabela 2.7.

Óleo	Quantidade de hidrogênio para solidificar uma tonelada de óleo a 40°C (m³)
Girassol	62,3
Algodão	45,4
Soja	62,6
Óleo de palma	2,3

Tabela 2.7 – Necessidade comparativa de hidrogenação de alguns óleos vegetais

O seu conteúdo equilibrado entre ácidos graxos saturados e insaturados, permite uma elevada gama de usos. É um óleo/gordura muito versátil que se presta não somente como matéria-prima para a indústria de alimentos como também na óleoquímica.

Como cultura, o dendzeiro é a oleaginosa mais produtiva, como se verifica na Tabela 2.8 mostrando o mercado de óleos vegetais na produção mundial 2005/2006.

Cultura	Kg de óleo/ha/ano
Dendê	4000 a 6000
Coco	1500 a 3000
Oliveira	2000 a 2500
Colza	400 a 500
Girassol	350 a 500

Tabela 2.8 – Produtividade de óleo das principais oleaginosas

A alta produtividade faz desta cultura do dendzeiro um candidato ideal para produção do biodiesel. Algumas das propriedades do óleo de dendê são apresentadas na tabela 2.9.

Análises	Óleo da Polpa
Ponto de fusão inicial	32°C
Ponto de fusão completa	38°C
Índice de saponificação	200–203 mg KOH/g
Índice de Iodo	34–58 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4364

Tabela 2.9 – Propriedades físico-químicas do óleo de dendê. Fonte: PESCE, 1941

O processamento dos frutos do dendê por extração do óleo do mesocarpo (polpa) produz o óleo de palma e o do endocarpo gera o óleo de palmiste. Tanto o óleo de palma quanto o de palmiste, um óleo láurico, obtido a partir das amêndoas, tem cotação garantida no mercado nacional e internacional. Por um processo físico, tanto o óleo de dendê como o de palmiste, podem ser separados em duas partes: uma líquida, a oleína e outra sólida, a estearina. Na Tabela 2.10 está apresentada a composição dos ácidos graxos mais comuns do óleo de palma e de palmiste, nestes ácidos a variação de número de carbono se encontra entre doze e vinte (BARNWAL, 2005).

A necessidade de incorporar novas áreas de plantio, torna a Amazônia Brasileira a região com melhores condições para a expansão da cultura. Em nenhum período, desde o fim do ciclo da borracha, a Amazônia teve uma oportunidade como esta, de criação de um sólido segmento

agroindustrial, que permitirá a melhoria da qualidade de vida da sua população. A cultura do dendezeiro, além das vantagens de mercado, cria condições para recuperação de áreas alteradas (BARCELOS).

Ácido graxo	Representação	Óleo de dendê	Oleína de dendê	Estearina de dendê	Óleo de palmiste
Láurico	C12:0	<0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	41,0-55,0
Mirístico	C14:0	0,5-2,0	0,5-1,0	1,1-1,8	14,0-16,0
Palmítico	C16:0	41,0-47	34,0-39,0	48,4-73,8	6,5-10,0
Palmitoléico	C16:1	<0,6	<0,5	0,05-0,2	-
Esteárico	C18:0	3,5-6,0	2,0-3,0	3,9-5,6	1,3-3,0
Oléico	C18:1	36,0-44,0	43,0-50,0	15,6-36,0	12,0-19,0
Linoléico	C18:2	6,5-12,0	9,0-13,0	3,2-9,8	1,0-3,5
Linolênico	C18:3	<0,5	<0,1	0,1-0,6	-
Araquítico	C20:1	<1,0	-	0,3-0,6	-

Tabela 2.10 – Composição dos ácidos graxos comuns de óleo de dendê e de palmiste. Fonte: BARNWAL, 2005

São poucas as opções econômicas que oferecem uma garantia de renda permanente para a população amazônica, sem agredir o meio ambiente. A cultura do dendezeiro se apresenta como uma opção excelente e com grande capacidade para a geração de emprego e renda, pois para cada dez hectares plantados, cria-se um emprego direto (VEIGA *et al*, 2000).

O dendezeiro pode ser cultivado em solos pobres, como são a maioria dos solos na Amazônia estabelecendo rapidamente uma cobertura arbórea, imitando a floresta tropical, protegendo o solo contra lixiviação e erosão, restaurando assim o balanço hídrico climatológico e contribuindo na fixação de CO₂ e liberação de O₂ (FURLAN JR, 2004 e <http://www.malaysiapalmoil.org>) (Tabela 2.11).

Óleo	Área plantada (mil ha)	CO ₂ Absorvido (mil Ton)	O ₂ liberado (mil Ton)	Média CO ₂ Absorvido (t/ha)	Média O ₂ liberado (t/ha)
Soja	92,40	325,20	236,50	3,52	2,56
Palma	9,24	270,70	196,80	29,3	21,3

Tabela 2.11 – Seqüestro de carbono do óleo de palma e de soja. Fonte: Oil Word Malasyan Palm Oil Board – 2006

♦ OLEAGINOSAS NATIVAS DA AMAZÔNIA

Segundo PESCE (1941), a classificação das plantas mais importantes que produzem sementes oleaginosas na Bacia Amazônica, seja pela quantidade de produção, como pelo valor comercial dos óleos que produzem, são aquelas produzidas pelas palmeiras, muito numerosas e de diversas variedades.

No entanto, para o aproveitamento de oleaginosas nativas da região tornam-se necessários: pesquisas sobre a domesticação das espécies identificadas, avaliação da suas potencialidades como plantas bioenergéticas, as questões vinculadas ao zoneamento e sazonalidade, de modo a classificar esta espécie como fonte de matéria prima renovável. As principais oleaginosas encontradas na Amazônia estão mostradas na figura 2.7.

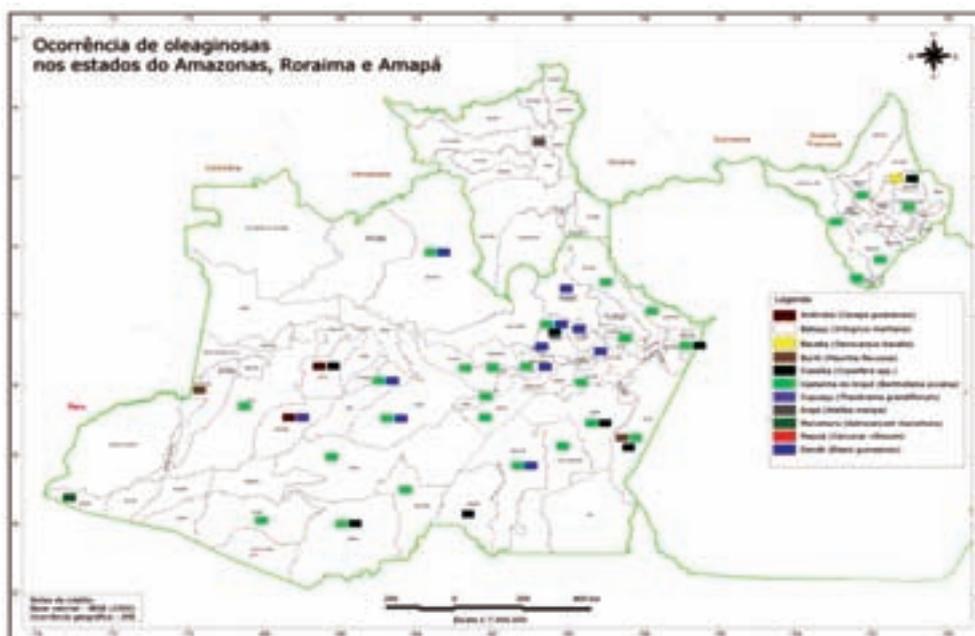


Figura 2.7 – Localização no mapa das principais oleaginosas nos estados do Amapá, Amazonas e Roraima

Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*)

Palmeira monocaule (Figura 2.8), com até 2,5 m de altura e caule com espinhos nos entrenós medindo 25 cm de diâmetro; número de pinas 100 a 130 por lado, regularmente agrupadas e dispostas em diferentes planos, prateadas na superfície inferior. Frutifica o ano todo, porém o pico da produção ocorre nos meses de janeiro a junho (MIRANDA *et al*, 2001).

O fruto do tucumã (Figura 2.9) desta variedade é composto de um caroço lenhoso quase preto, que contém uma amêndoa de massa branca oleaginosa, bastante dura, recoberta de uma película de cor parda, aderente. A polpa apresenta cerca de 47,50% de óleo, enquanto que a amêndoa apresenta na faixa de 32,50% a 43,50% de óleo (PESCE, 1941).



Figura 2.8 – Palmeira de tucumã.

Figura 2.9 – Fruto de tucumã

O peso médio do fruto é de 30 g e tem umidade de 40%. Segundo PESCE (1941), o fruto seco é composto de 39,22% de polpa externa, 38,85% de casca lenhosa e 21,93% de amêndoa. A tabela 2.12 apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de tucumã.

Análises	Óleo da polpa externa	Óleo da polpa interna
Ponto de fusão inicial	27°C	30°C
Ponto de fusão completa	35°C	32°C
Índice de saponificação	220,2 mg KOH/g	240–245,2 mg KOH/g
Índice de lodo	46,4 mg l ₂ /g	12,2–13,91 mg l ₂ /g
Índice de refração	1,5892	1,1460

Tabela 2.12 – Propriedades físico-químicas do óleo de tucumã. Fonte: PESCE, 1941.

A polpa do fruto é consumida de forma *in natura*, ou usada para fazer sorvete, sanduíches, vinho e creme para pães; estudos mostram que é rica em caroteno, proteínas, minerais, lipídios, carboidratos, óleos e fibras. A casca do fruto é usada na defumação de borracha. A amêndoa quando verde serve de alimento, e quando madura extrai-se um óleo que é empregado como matéria-prima para fazer sabões (MIRANDA *et al*, 2001).

A tabela 2.13 apresenta a composição de ácidos graxos no óleo de tucumã.

Ácidos graxos	Óleo da Polpa
Caprínico (C8:0)	0,6%
Cáprico (C10:0)	0,8%
Láurico (C12:0)	44,4%
Mirístico (C14:0)	27,7%
Palmítico (C16:0)	8,3%
Esteárico (C18:0)	3,0%
Oléico (C18:1)	14,7%
Linoleico (C18:2)	0,7%

Tabela 2.13 – Ácidos graxos presentes no óleo de tucumã. Fonte: ROCHA FILHO, 2006

Murumuru (Astrocaryum farinosum)

Palmeira monocaule (Figura 2.10), sub-acaulescente; número de pinas 60 a 70 por lado, regularmente agrupadas e dispostas no mesmo plano. Frutos obovóides densamente cobertos com espinhos (Figura 10.b), medindo 5,7 × 4,2 cm de diâmetro, de coloração marrom-escura na maturidade. Frutifica nos meses de novembro e dezembro (MIRANDA *et al*, 2001).



Figura 2.10 – (a) Palmeira do murumuru; (b) amêndoa de murumuru

Segundo PESCE (1941) o peso médio do caroço do murumuru é de 12 g e é composto de 50% – 55% de casca lenhosa e 50% – 45% de amêndoa. As amêndoas contêm de 40% a 42% de óleo. A gordura não é muito diferente da gordura da amêndoa do tucumã, do palmiste e do coco, porém ela tem a vantagem de maior consistência por causa do seu ponto de fusão (32,5°C), superior ao do palmito africano (25°C) e do coco (22,7°C). Esta sua qualidade faz com que esta seja adicionada a gorduras vegetais que fundem a temperatura mais baixa. A tabela 2.14 apresenta as propriedades físico-químicas da gordura de murumuru.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	32°C
Ponto de fusão completa	33°C
Densidade a 15°C	0,9325
Índice de saponificação	241,6 mg KOH/g
Índice de Iodo	11 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,1919

Tabela 2.14 – Propriedades físico-químicas da gordura de murumuru. Fonte: PESCE, 1941.

A tabela 2.15 evidencia a composição de ácidos graxos presentes no óleo de murumuru.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Capróico (C6:o)	1,2%
Cáprico (C10:o)	1,3%
Láurico (C12:o)	47,8%
Mirístico (C14:o)	29,0%
Palmítico (C16:o)	8,9%
Esteárico (C18:o)	3,1%
Linolênico (C18:2)	6,3%

Tabela 2.15 – Composição de ácidos graxos presentes no óleo de murumuru. Fonte: CASTRO, 2006.

Babaçu (*Ornignya pharlerata*)

Palmeira monocaule (Figura 2.11a), com até 20 m de altura e estipe liso medindo até 41 cm de diâmetro; número de pinas 170 a 224 por lado, regularmente agrupadas e dispostas no mesmo plano. Polpa fibrosa e tegumento com 3 a 6 amêndoas (Figura 2.11b e 2.11c). Frutifica o ano todo, porém o pico da produção ocorre nos meses de agosto a janeiro e cada planta pode produzir até 6 cachos. A amêndoa do babaçu contém de 65% a 66% de óleo (MIRANDA *et al*, 2001).



Figura 2.11 – (a) Palmeira de babaçu; (b) ouriço de babaçu; (c) amêndoas ricas em óleo

Durante o século XX, o babaçu tornou-se um importante recurso de subsistência no sul meridional da Amazônia, especialmente no Maranhão e Piauí. No Maranhão, cerca de 300.000 famílias coletam o babaçu, cuja maioria depende desta atividade para sua sobrevivência econômica. O óleo de babaçu ainda é considerado como a fonte mais importante de ácidos láuricos. As indústrias do Sul do Brasil alegam que a produção de óleo de babaçu é mais cara que outras fontes alternativas de óleo como o dendê e o coco. Atualmente, os babaçuais estão tornando-se privatizados ou eliminados (CLAY, 1990).

A Tabela 2.16 apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	22°C
Ponto de fusão completa	26°C
Índice de saponificação	245–255 mg KOH/g
Índice de Iodo	10 – 18 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,449–1,451

Tabela 2.16 – Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu. Fonte: ECKEY, 1954

A tabela 2.17 apresenta a composição química de ácidos graxos presentes no óleo de babaçu.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Capróico (C6:o)	0,0–0,8%
Capriníco (C8:o)	4,0–6,5%
Capríco (C10:o)	2,7–7,6%
Láurico (C12:o)	44–46%
Mirístico (C14:o)	15–20%
Palmítico (C16:o)	6–9%
Esteárico (C18:o)	3–6%
Oléico (C18:1)	12–18%

Tabela 2.17 – Ácidos graxos constituídos do óleo de babaçu. Fonte: ECKEY, 1954

Bacaba (Oenocarpus bacaba)

Palmeira monocaule (Figura 2.12), com 7 a 22 m de altura e caule liso medindo de 12 a 25 cm de diâmetro; número de pinas 75 a 179 por lado, regularmente agrupadas e dispostas em diferentes planos. Frutos elipsóides globosos lisos (Figura 2.13) medindo 1,3 × 1,5 cm de diâmetro, de coloração escura- arroxeada. Frutifica nos meses de julho a novembro. Da polpa se extrai um óleo semelhante ao de oliva, utilizado às vezes em frituras caseiras (MIRANDA *et al*, 2001).

A polpa amarela é recoberta por uma casca fina roxa vermelha e um pó branco. A polpa da bacaba, de peso médio de 2 g contém 25% de óleo, isto é, 10% no fruto inteiro (PESCE, 1941).

O fruto apresenta uma umidade de 25% e é composto de 38% de polpa oleosa e 62% de caroço (PESCE, 1941). A Tabela 2.18 apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de bacaba.



Figura 2.12 – Palmeira da bacaba

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	23°C
Ponto de fusão completa	26°C
Índice de saponificação	198,7 mg KOH/g
Índice de Iodo	67,5 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4690

Tabela 2.18 – Propriedades físico-químicas do óleo de bacaba. Fonte: PESCE, 1941.

A polpa do fruto é usada para produzir um vinho, que é bastante nutritivo e energético. Da amêndoa é extraído um óleo amarelo-claro de sabor agradável, sem odor que pode ser empregado na alimentação em substituição ao azeite doce (MIRANDA *et al*, 2001).



Figura 2.13 – Fruto da bacaba

Andiroba (Carapa guianensis)

A árvore (Figura 2.14a) que tem nome originado pelas populações indígenas devido seu sabor amargo (*nhandi* – óleo e *rob* – amargo), pertence à família das meliáceas. O fruto é um ouriço redondo (Figura 2.14b e 2.14c), formado de 4 valvas, de 3 – 4mm de espessura, coriáceas, duras, de cor parda, e, quando o fruto está maduro, abre-se deixando cair no chão as sementes que recobre, normalmente em número de 7 a 9. As sementes são grossas poligonais, chatas na parte interna e convexas na parte externa. A semente inteira seca contém 43% de óleo; e na massa sem casca 56% (PESCE, 1941).



Figura 2.14 – (a) árvore de andiroba; (b) ouriços de andiroba; (c) amêndoas de andiroba

O peso médio de uma semente seca é de 25 g, e é composta de 25% de casca e 75% de massa oleosa (PESCE, 1941). O óleo, conhecido na região como “azeite de andiroba”, é muito utilizado na medicina doméstica, para tecidos inflamados, tumores, distensão muscular. É usado pelos indígenas em mistura com corante de urucum (*Bixa orellana* L.), como repelente contra insetos e como medicamento para parasitas do pé, podendo também ser utilizado como protetor solar (SUDAM/PNUD, 2000). A tabela 2.19 apresenta as características físico-químicas do óleo de andiroba.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	22°C
Ponto de fusão completa	28°C
Índice de saponificação	195–205 mg KOH/g
Índice de Iodo	58–76 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,452–1,459

Tabela 2.19 – Propriedades físico-químicas do óleo de andiroba. Fonte: SEBRAE, 1998

A tabela 2.20 evidencia os principais ácidos graxos presentes no óleo de andiroba.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Palmitico (C16:0)	26,4%
Palmitoleico (C16:3)	0,4%
Esteárico (C18:0)	7,6%
Oléico (C18:1)	56,1%
Linoléico (C18:2)	7,3%

Tabela 2.20 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de andiroba. Fonte: SAMPAIO, 2000

Cacau (*Theobroma speciosum*)

O cacaeiro (Figura 2.15a.) é uma pequena árvore perene que cresce em zonas de vegetação densa e produz finas folhas lustrosas de até 40 cm. O tronco apresenta casca escura e os ramos se esgalham, formando grande copa. As flores pequenas, amarelo-avermelhadas, inodoras e pouco atraentes, nascem unidas ao tronco. Delas se originam as bagas ou frutos, que medem até 25 cm de comprimento e adquirem, quando maduros, tonalidade esverdeada, amarela ou roxa. Cada fruto (Figura 2.15b e 2.15c) contém cinqüenta ou mais sementes envoltas numa polpa viscosa e esbranquiçada. O cacaeiro pode viver mais de cem anos e começa a frutificar com três anos. A árvore produz abundantemente a partir dos oito anos e em geral até os trinta anos mantém uma produção satisfatória. As regiões com temperaturas médias anuais entre 24 e 28°C são as que apresentam melhores condições para o cultivo do cacaeiro. Temperaturas inferiores a 12°C impedem ou reduzem a frutificação. Em cultivo, para facilitar a colheita, é costume podá-lo quando ultrapassa os quatro metros (PESCE, 1941).

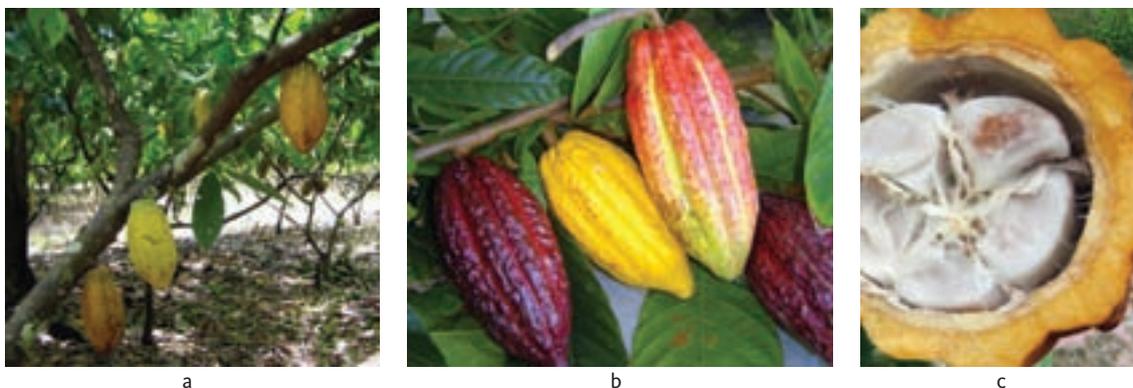


Figura 2.15 – (a) árvore de cacau; (b) frutos de cacau; (c) fruto aberto de cacau

A tabela 2.21 mostra as principais propriedades físico-químicas do óleo de cacau.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	32°C
Ponto de fusão completa	36°C
Índice de saponificação	189–196 mg KOH/g
Índice de Iodo	33–42 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4565

Tabela 2.21 – Propriedades físico-químicas do óleo de cacau. Fonte: PESCE, 1941

Segundo PESCE (1941), o peso médio das sementes, quando secas, é de 12 g, composta de 30% de casca e 70% de amêndoas. As amêndoas contêm 27% de óleo branco. A tabela 2.22 evidencia os principais ácidos graxos presentes no óleo de cacau.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Palmítico (C16:0)	26,0%
Palmitoléico (C16:3)	0,3%
Esteárico (C18:0)	34,4%
Oléico (C18:1)	34,8%
Linoléico (C18:2)	3,0%
Linolênico (C18:3)	0,2%

Tabela 2.22 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de cacau. Fonte: FACIOLI & GONÇALVEZ, 1998

Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)

Depois do cacau, a mais importante destas espécies é o cupuaçu. O fruto (Figura 2.16a) é uma bola elipsóide, de cerca de 20 cm de comprimento e de 10 a 13 cm de diâmetro. É constituído por uma casca bastante dura cor pardo-vermelha aveludada, 3 a 4 cm de espessura. No interior (Figura 2.16b) encontram-se as sementes recobertas completamente de massa mole, aderente, branca, muito aromática, um pouco ácida, da mesma forma que o cacau. A amêndoa apresenta 59,94% de óleo (PESCE, 1941).



Figura 2.16 – (a) fruto de cupuaçu; (b) fruto aberto de cupuaçu

O peso médio da amêndoa é de 1,5 g e é composta de 25% de casca e 75% de amêndoa (PESCE, 1941). O cupuaçu não é muito bem conhecido no Brasil, exceto na Região Norte. Atualmente, destacam-se duas possibilidades comerciais: a polpa que é utilizada para sucos e sorvetes, e a semente, que pode ser encontrada em abundância, em algumas áreas e depois industrializadas para produção de um substituto à manteiga de cacau, com superior qualidade. É utilizada na indústria de cosmético e de cupulate (chocolate que substitui o cacau pelo cupuaçu) (SUDAM/PNUD, 2000). A tabela 2.23, apresenta as características físico-químicas do óleo de cupuaçu, enquanto que, a tabela 2.24 evidencia a composição de ácidos graxos no óleo).

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	19°C
Ponto de fusão completa	30°C
Índice de saponificação	187,5 mg KOH/g
Índice de Iodo	43,4 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,459

Tabela 2.23 – Propriedades físico-químicas do óleo de cupuaçu. Fonte: PESCE, 1941.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Palmítico (C16:0)	6,7%
Esteárico (C18:0)	35,5%
Oléico (C18:1)	45,0%
Linoléico (C18:2)	3,3%
Araquídônico (C20:0)	9,1%

Tabela 2.24 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de cupuaçu. Fonte: CHAAR, 1980

Castanha-do-brasil (Bertholletia excelsa)

O castanheiro-do-brasil (Figura 2.17a) cresce sempre em famílias, o que facilita sua colheita. É uma das maiores árvores da floresta, chegando freqüentemente a uma altura de 50 metros. O fruto (Figura 2.17b) é um ouriço de 10 a 15 cm de diâmetro, constituído por uma casca lenhosa, muito dura. Cada ouriço contém de 12 a 22 nozes reunidas entre si. A amêndoa (Figura 2.17 c) contém 70% a 72% de óleo, é rica em substâncias albuminóides, proteína e caseína (25,50%) (PESCE, 1941).



Figura 2.17 – (a) árvore de castanha-do-brasil; (b) Ouriço da castanha; (c) amêndoas de castanha-do-brasil

Uma castanha pesa em média de 5 a 20 g com umidade média de 28%, é composta de 50% de casca lenhosa e 50% de amêndoa (PESCE, 1941). O óleo começou a ser comercializado mais recentemente e se destina para as indústrias de suplemento alimentar, higiene pessoal e cosméticos. Pode ser aplicado em loções cremosas, óleo de banho, óleos para massagem, barra de sabão, sabão líquido, cremes para amaciar o cabelo, condicionador, produtos para barbear e pós-barba (SUDAM/PNUD, 2000). A tabela 2.25 apresenta as principais propriedades físico-químicas do óleo de castanha-do-brasil, enquanto que na tabela 2.26 encontram-se os principais ácidos graxos presentes no óleo de castanha.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	32°C
Ponto de fusão completa	37°C
Índice de saponificação	192,5 mg KOH/g
Índice de Iodo	95,2 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4690

Tabela 2.25 – Propriedades físico-químicas do óleo de castanha-do-brasil. Fonte: PESCE, 1941.

Ácidos graxos	Óleo da Amêndoa
Mirístico (C _{14:0})	0,05%
Palmítico (C _{16:0})	13,85%
Palmitoléico (C _{16:1})	0,45%
Esteárico (C _{18:0})	10,25%
Oléico (C _{18:1})	30,50%
Linoléico (C _{18:2})	44,90%

Tabela 2.26 – Principais ácidos graxos presentes na castanha-do-brasil. Fonte: ADAMS, 1975

Buriti (Mauritia flexuosa)

Palmeira monocaule (Figura 2.18), dióica, com 2,8 a 35 m de altura e caule liso medindo de 25 a 50 cm de diâmetro. Frutifica durante todo o ano, porém o pico da produção ocorre nos meses de junho a setembro. Os frutos são elipsóide-oblongos, cobertos por escamas córneas, medindo 5,0 × 4,2 cm de diâmetro, de coloração marrom-avermelhada. Da polpa do fruto extrai-se um óleo comestível e como tal é empregado em frituras. A proporção do óleo contido na polpa é de 18,19% e na amêndoa é 7,40%. (MIRANDA *et al*, 2001).

A massa oleosa que se acha aderente à casca externa, é de cor amarelo-vermelha e o óleo que se extrai da mesma, é amarelo como o de palma. A polpa fornece cerca de 20% de óleo. Seu peso médio é de 50 g, com umidade de 50% e é composto de 45,85% de caroço lenhoso e de 54,15% de casca externa (PESCE, 1941) (Figura 2.19).

O mesocarpo comestível ou a polpa do fruto é a parte mais utilizada do buriti. Da polpa fresca, prepara-se uma bebida muito apreciada na região amazônica, conhecida como “vinho de buriti” (CLAY, 1990). Utiliza-se a polpa também na preparação de doces, sorvetes e um refresco congelado em saquinhos plásticos (CAVALCANTE, 1988).

O caroteno contido no óleo extraído da polpa de buriti possui excelente potencial econômico. Alguns autores se referem à polpa do buriti como sendo a maior reserva de carotenos conhecida



Figura 2.18 – Palmeira de buriti



Figura 2.19 – Fruto de buriti

no reino vegetal. CHAVES & PECHNIK (1949) reportam 5.000 U.I. de pró-vitamina A/g de óleo, um nível 5 vezes superior ao óleo de dendê.

O potencial do fruto ainda não tem sido explorado em sua totalidade dentro de sua área de ocorrência. Por ocupar habitats ecológicos inadequados (várzeas) para atividades agrícolas, a exploração de populações naturais de buriti poderia ter um papel de importância no desenvolvimento da Amazônia (PETERS *et al*, 1989). A tabela 2.27 apresenta as principais propriedades físico-químicas do óleo de Buriti.

Análises	Óleo da Amêndoa
Ponto de fusão inicial	20°C
Ponto de fusão completa	13°C
Índice de saponificação	190 mg KOH/g
Índice de Iodo	72,6 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4554

Tabela 2.27 – Propriedades físico-químicas do óleo de buriti. Fonte: PRANCE, 1987

A tabela 2.28 evidencia os ácidos graxos constituintes do óleo de buriti.

Ácidos graxos	Óleo da Polpa
Palmítico (C16:0)	17,34%
Oléico (C18:1)	78,73%
Linoléico (C18:2)	3,93%

Tabela 2.28 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de buriti. Fonte: FRANÇA, 1999.

Copaíba (Copaifera langsdorffii)

A copaibeira (Figura 2.20) pertence à família das leguminosas – *Caesalpinoideae* (PRANCE & SILVA, 1975), e é comumente conhecida na região amazônica, como mari-mari, copaíba-roxa, pau-d'óleo ou simplesmente copaíba. Segundo DWYER (1951) a copaibeira pode ser caracterizada como: árvores com casca aromática; folhas compostas com 1 a 12 pares de folíolos; inflorescências paniculadas com flores pequenas, numerosas e sésseis dispostas em espigas; sépalas quatro;

estames geralmente dez, ovários estipilados; dois óvulos; fruto com duas válvulas, geralmente liso, com endocarpo subfibroso; sementes solitárias, brilhosas e cobertas com arilo colorido.

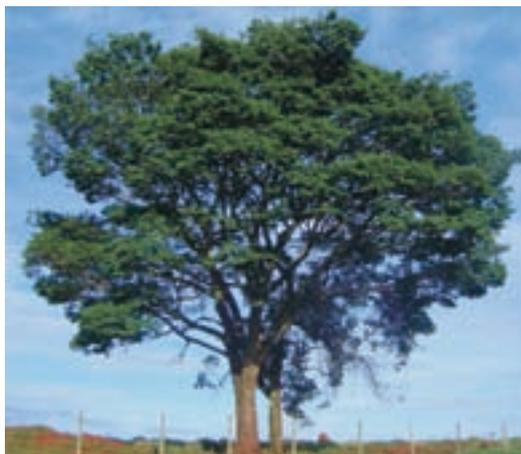


Figura 2.20 – Árvore de onde é extraído o bálsamo de copaíba

A copaíba fornece o bálsamo de copaíba, um líquido transparente e terapêutico, que é a seiva extraída mediante a aplicação de furos no tronco da árvore até atingir o cerne. O óleo da copaíba é um líquido transparente, viscoso e fluido, de sabor amargo com cor entre amarela até marrom-clara dourada. O uso mais comum é o medicinal, sendo empregado como anti-inflamatório e anticancerígeno. Pelas propriedades químicas e medicinais, o bálsamo de copaíba é bastante procurado nos mercados regional, nacional e internacional (TAYLOR, 1971).

É usada também como componente de vernizes resistentes à alta temperatura e cosméticos (como fixador para perfumes) (PRANCE, 1987). É utilizada na indústria fotográfica para melhorar a claridade da imagem em áreas de pouco contraste. De acordo com NASCIMENTO (1980), essa resina também é usada na indústria fixadora de papel.

A tabela 2.29 apresenta as propriedades físicas da resina oleosa extraída do tronco que, de acordo com GOTTLIEB & LACHAN (1945), as propriedades físicas e químicas da resina oleosa variam de acordo com a procedência e tipo de solos.

Análises	Resina Oleosa
Densidade	1,035 g/ml
Índice de acidez	106,3 mg KOH/g
Índice de saponificação	133,2 mg KOH/g
Índice de iodo	75,7 mg I ₂ /g

Tabela 2.29 – Propriedades físico-químicas da resina oleosa de copaíba. Fonte: GOTTLIEB & LACHAN, 1945

Inajá (Maximiliana maripa)

Palmeira monocaule (Figura 2.21a), com 3,5 a 20 m de altura e caule liso na parte de baixo e com presença de bainhas mortas na parte superior, medindo de 20 a 33 cm de diâmetro; número de pinas 152 a 318 por lado, regularmente agrupadas e dispostas em diferentes planos. Frutifica nos meses de janeiro a agosto, porém o pico da produção ocorre nos meses de março a julho. Os frutos são oblongos elipsóides lisos (Figura 2.21b e 2.21c), medindo 5,2 × 2,5 cm de diâmetro,

de coloração marrom na maturidade (MIRANDA *et al*, 2001).

A massa que constitui o mesocarpo é oleosa e o óleo é de cor amarela, de gosto e cheiro bem agradável. Esta massa apresenta 37,16% de óleo, enquanto que a semente, apresenta 59,28% de óleo (PESCE, 1941).

A umidade média do fruto é de 33%, o fruto seco tem peso de 18 g na média, e é composto de 16,10% de epicarpo, 26,20% de mesocarpo, 46,20% de casca lenhosa e 8,50% de amêndoa oleosa (PESCE, 1941 e IRES, 2001). A tabela 2.28 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do óleo de inajá.

Os frutos ricos em fósforo, magnésio, ácidos graxos, são consumidos quase sempre no estado natural ou acompanhados de farinha de mandioca. A polpa de sabor levemente doce é, algumas vezes, usada no preparo de mingau, que é administrado às pessoas em estado de fraqueza (MIRANDA *et al*, 2001).



Figura 2.21 – (a) palmeira de inajá; (b) fruto de inajá

Análises	Resina Oleosa
Ponto de fusão inicial	20,95°C
Ponto de fusão completa	23,8°C
Índice de saponificação	209 mg KOH/g
Índice de Iodo	90 mg I ₂ /g
Índice de refração	1,4578

Tabela 2.30 – Propriedades físico-químicas do óleo de inajá. Fonte: PESCE, 1941

Açaí (*Euterpe oleracea*)

Palmeira multicaule (Figura 2.22a), com 3 a 20 m de altura e caule liso medindo de 7 a 18 cm de diâmetro; número de pinas 40 a 80 por lado, abertas e regularmente agrupadas no mesmo plano. Frutifica durante todo o ano, mas seu pico de produção ocorre nos meses de julho a dezembro. Os frutos (Figura 2.22b e 2.22c) são globosos lisos, medindo 1,2 × 1,3 cm de diâmetro, de coloração negro-violácea na maturidade. A amêndoa fornece óleo verde-escuro bastante usado na medicina caseira (MIRANDA *et al*, 2001).



Figura 2.22 – (a) palmeiras de açai; (b) cacho de açai; (c) frutos de açai

O fruto de açai tem peso médio de 1 a 0,5 g, e umidade de 25%. Quando seco contém cerca de 4% de óleo, cor verde escura, cheiro agradável (PESCE, 1941). O açazeiro é uma espécie de grande importância socioeconômica para a Amazônia, devido ao seu enorme potencial de aproveitamento integral de matéria-prima. A primeira, e das mais rentáveis possibilidades comerciais do açai na região, é a produção e comercialização de seu fruto *in natura*, para comercialização da polpa e do “vinho” que são utilizados na alimentação popular e na fabricação de sucos, picolés e sorvetes. As folhas servem para a cobertura de casas da população de baixa renda e as sementes, para artesanato e adubo orgânico (SUDAM/PNUD, 2000).

Uma nova aplicação do açai é como fonte de corante natural, uma vez que suas frutas maduras fornecem um pigmento da classe das antocianinas, cujo extrato possui coloração púrpura em pH ácido e verde-escura azulada em pH alcalino. Os corantes do açai podem ser obtidos através de extração utilizando-se misturas de solventes líquidos, compostos geralmente por metanol ou etanol, ácido clorídrico ou cítrico e água (NAZARE *et al.*, 1996).

A tabela 2.31 apresenta as principais características físico-químicas do óleo de açai.

Análises	Óleo da Polpa
Densidade	0,9880 g/ml
Índice de saponificação	193,7 mg KOH/g
Índice de iodo	70 mg I ₂ /g

Tabela 2.31 – Propriedades físico-químicas do óleo de açai. Fonte: PESCE, 1941

A tabela 2.32 evidencia os principais ácidos graxos constituintes do óleo de açai.

Ácidos graxos	Óleo da Polpa
Dodecanóico (C12:0)	3,5%
Mirístico (C14:0)	4,7%
Palmítico (C16:0)	9,3%
Palminoléico (C16:3)	4,8%
Esteárico (C18:0)	10,2%
Oléico (C18:1)	45,7%

Tabela 2.32 – Principais ácidos graxos constituintes do óleo de açai. Fonte: ROGÉZ, 2000

Urucuri (*Attalea excelsa*)

O urucuri possui tronco simples e curto, podendo chegar a 8 m de altura, geralmente cobertos por restos de pecíolo. Suas longas folhas são pinadas, muito eretas, medindo de 2 a 4 metros, produz frutos grandes que podem chegar a até 10 cm. *Attalea excelsa* é natural das várzeas altas desde o Acre e o Rio Purus do oeste amazônico até o baixo Amazonas no Pará e Amapá (de onde veio o material). A ocorrência se estende até o Planalto Central, desde Acre até São Paulo. No Pantanal mato-grossense forma os famosos acurizais (Figura 2.23 e Figura 2.24).



Figura 2.23 – Urucuri (*Attalea excelsa*). Fonte: Lorenzi, 1996

As brácteas secas do urucuri são importantes ferramentas usadas pelas comunidades ribeirinhas amazônicas para afugentar mosquitos. Estas são acesas e presas na altura da cintura, sempre quando se vai entrar na floresta ou dentro das casas. Este comportamento nos direcionou para o trabalho fitoquímico com as brácteas. Para a verificação da atividade repelente decidimos utilizar o *Aedes aegypti*, pertencente à mesma família dos anofelinos, espécie comum destas regiões.

Suas folhas são usadas para cobertura, em alguns estados amazônicos seu endocarpo é fonte de carvão para o preparo da borracha. O mesocarpo comestível é aproveitado pela fauna silvestre (LORENZI, 1996).



Figura 2.24 – *Attalea excelsa* – amêndoas. (www.esalq.usp.br/trilhas/palm/palm22.htm)

3 Extração de Óleos Vegetais

Autores: Marcos Danilo de Almeida, Luiz Eduardo Pizarro Borges, Cláudia Maria Campinha dos Santos, Nídia Maria Ribeiro Pastura, José Castro Correia e Wilma de Araujo Gonzalez

3.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

É uma operação unitária onde a água é removida de um material na forma de vapor, para uma fase gasosa insaturada. Ocorre através de um mecanismo de vaporização térmica (ou sublimação no caso da liofilização) (OKADA *et al.*, 1987). No processo de secagem o líquido a separar é a água e o gás empregado para secar é o ar (GEANKOPOLIS, 1983).

A operação de secagem é um processo complexo, pois, engloba um considerável número de operações unitárias, como a vaporização, transferência de massa e calor, difusão, transporte de sólidos e fluidos, filtração, mistura, psicrometria, combustão, cristalização, fluidização, separação por tamanho, evaporação (concentração de soluções líquidas), desumidificação, extração (remoção de um líquido de outro), absorção (remoção de um líquido ou de gás), entre outros (COOK; DUMONT, 1991).

A secagem de um material pode ocorrer em dois ou mais períodos distintos. Inicialmente, para materiais com umidade elevada, há um período durante o qual a secagem ocorre à taxa constante. Este período pode ser observado em condições onde a resistência interna ao transporte de umidade é muito menor do que a resistência externa de remoção do vapor de água da superfície. Em seguida, são observados um ou mais períodos em que a taxa de secagem decresce continuamente, os quais são separados do período de velocidade constante por um teor de umidade do sólido conhecido por umidade crítica (BARROZO; SARTORI; FREIRE, 1998).

O entendimento sobre a operação de secagem permite a obtenção de condições ótimas para o processo, proporcionando ao material a conservação de algumas substâncias visando mudanças ou melhorias em seu sabor, acréscimo de melhores e maiores valores ao produto final obtido (COOK; DUMONT, 1991; WILLIAMS-GARDER, 1971; BARBOSA-CÁNOVAS, 1996).

A tecnologia de secagem continua sendo direcionada no sentido de obter uma alta eficiência energética e um aumento das taxas de secagem, visando o projeto de secadores mais compactos e eficientes, que proporcionem um controle otimizado do processo e produtos com qualidades superiores (MUJUMDAR, 1987).

A operação de secagem visa proporcionar a maior durabilidade de um material, sem que este perca as suas características originais; por isso é de suma importância à cautela e o bom senso na realização do processo, buscando a seleção de condições operacionais ideais como: temperatura, agente de secagem, carga de material, que são particulares para cada produto, e a seleção de um equipamento adequado para eliminar a umidade do material em questão (PEREIRA, 2004).

3.2 SECAGEM EM SECADOR DE BANDEJA

O secador de bandeja é essencialmente uma câmara onde o material a ser seco é colocado em bandejas ou tabuleiros. É uma unidade de operação descontínua, usada para operações em pequena escala. O secador pode ter espaço para dez, vinte ou mais bandejas. As bandejas podem ter o fundo inteiriço, com o ar circulando entre o topo de uma e o fundo da superior, ou podem ter o fundo telado, com circulação de ar controlada de modo que o escoamento se faça através das bandejas e dos sólidos nelas contidos. O material a ser seco pode também estar suspenso em cavaletes ou guinchos. As operações de secagem são controladas com simplicidade e modificam-se com facilidade, de modo que o secador é especialmente apropriado para operações de laboratório ou para a secagem de materiais que exigem modificações das condições de secagem à medida que o processo avança (FOUST, 1982).

3.3 CINÉTICA DE SECAGEM

O comportamento da cinética de secagem pode ser descrito através da modelagem dos dados experimentais por equações matemáticas (tabela 3.1).

Modelo	Equação	Referencias
Newton	$x_{bs} = e^{-k.t}$	MUJUNDAR (1987)
Page	$x_{bs} = e^{-k.t^n}$	DIAMANTE; MUNRO (1993)
Page modificado	$x_{bs} = e^{-(k.t)^n}$	WHITE <i>et al.</i> (1978)
Logarítmico	$x_{bs} = a.e^{-k.t} + b$	YAGCIOGLU; DEGIRMENCIOLUR; CAGATAY (1999)

Tabela 3.1 – Modelos matemáticos utilizados na predição de curvas de secagem.

As sementes e polpas foram secas, em estufa. Os ensaios de secagem foram realizados a 105 °C. Esta faixa de temperatura foi empregada visto os triglicerídeos não sofreram degradação, tendo a vantagem que o processo é rápido. Portanto, para avaliar a cinética de secagem foram construídas curvas de taxa de secagem (em função da umidade e do tempo) utilizando a equação 3.1.

$$W_t = \frac{m}{A} \cdot \left[- \frac{dX_{bs}}{dt} \right] \quad \text{equação 3.1}$$

Esta operação apresenta dois períodos. O primeiro seria a perda da água livre na amostra fazendo com que a curva apresente um caráter linear. A segunda é caracterizada pela perda de água da estrutura da amostra, tendo uma maior resistência à vaporização da água, fazendo com que a curva apresente um caráter exponencial.

3.4 TIPOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A industrialização das sementes oleaginosas divide-se na produção do óleo bruto e da torta e/ou farelo residuais e no refino do óleo bruto. A produção do óleo bruto e dos resíduos depende do armazenamento das sementes oleaginosas, a preparação da matéria prima e a extração do

óleo bruto (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

O processo de extração de óleos vegetais sofreu mudanças e revisões contínuas com objetivos de aumentar a eficiência e reduzir o consumo de energia e causar menor impacto ambiental. Com este enfoque várias mudanças têm sido feitas desde o processo de preparação de sementes até a extração do óleo e o seu armazenamento.

EXTRAÇÃO MECÂNICA

O processo de extração mecânica de óleos vegetais compreende as fases de limpeza da semente, descascamento, pesagem, moagem, cozimento, prensagem, filtração de óleo e moagem da torta (massa). A seguir serão apresentadas algumas características de cada uma destas fases (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

- 1. Limpeza da semente:** a semente a ser processada deve estar livre de matérias estranhas que podem prejudicar os equipamentos e reduzir o rendimento de óleo. São utilizadas peneiras oscilantes com ou sem sistema de ventilação para retirada de impurezas ou mesa gravitacional que separa partículas com diferentes pesos específicos.
- 2. Descascamento de sementes:** são utilizados equipamentos para retirada das cascas como quebradores e peneiras de separação.
- 3. Pesagem:** é realizada para controle do rendimento obtido. Pode ser realizada antes do descascamento, mas o volume será maior.
- 4. Moagem:** utilizada para facilitar o cozimento e a prensagem. A quebra do descascamento pode ser suficiente em alguns casos. Em sementes com altos teores de óleo, pode-se dispensar a moagem.
- 5. Cozimento:** realizada em tachos cozedores controle da temperatura, umidade e o tempo que a semente permanece no equipamento tem por finalidade liberar as partículas de óleo contidas nos invólucros celulares. O cozimento controlado também permite eliminar as toxinas. O cozedor é construído com câmaras de vapor saturado, entretanto, no caso de pequenas produções, pode ser realizado no fogo direto, sem a necessidade de caldeira para geração de vapor.
- 6. Prensagem:** pressão para expulsão do óleo. Pode ser contínua ou descontínua. Na prensagem contínua a massa é comprimida por um eixo helicoidal que gira dentro de um recipiente com aberturas por onde sai o óleo. Na prensagem descontínua a massa é prensada por um cilindro hidráulico dentro do recipiente. Esse último é muito utilizado na extração de óleo de mamona “a frio”, pois seu funcionamento permite operar a baixas temperaturas.
- 7. Filtração do óleo:** partículas da massa presentes no óleo devem ser separadas antes da estocagem. Utiliza-se filtro prensa, filtro de placas verticais e, eventualmente, peneiras vibratórias.
- 8. Moagem da torta:** após a extração do óleo, a massa residual (torta) pode ser moída para homogeneizar a sua granulometria. A moagem é feita em moinho tipo martelo com telas reguláveis. Os equipamentos para extração de óleos vegetais mais encontrados no mercado atingem a capacidade de 400 kg de matéria-prima por hora. Para atender pequenos produtores, também são oferecidos equipamentos com capacidades de 20/50 kg/h e 100/120 kg/h. Esses equipamentos são tecnicamente simples de operar e de fácil transporte e montagem.

O processo de extração de óleo vegetal em micro-usina é o mesmo da seqüência descrita acima, sendo possível trabalhar com diversas sementes oleaginosas (principalmente aquelas com altos teores de óleo) dispondo-se de um conjunto completo como esse.

EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Os componentes de uma fase sólida podem ser separados pela dissolução seletiva da parte solúvel do sólido por meio de um solvente apropriado. O sólido deve estar finamente cominuído, de modo que o solvente líquido entre em contato com todo ele. Usualmente o componente desejável é solúvel, e o restante do sólido é insolúvel. O produto deve então ser recuperado da solução do extrato ou evaporado (FOUST, 1982).

Segundo SILVA (2004) o processo de extração se divide em três etapas:

1. O solvente se transfere para o interior do sólido, processo chamado de sorção, devido a forças osmóticas, a capilaridade e a solvatação de íons no sólido. O solvente solubiliza o soluto, formando uma solução;
2. A solução move-se através da partícula do sólido até sua superfície;
3. A solução torna-se dispersa no volume do solvente.

Numa operação de evaporação concentra-se uma solução pela vaporização do solvente na ebulição. Usualmente o produto desejado é a solução concentrada. A concentração pode prosseguir até que a solução fique saturada ou até que o soluto precipite sob a forma de um sólido cristalino. Em qualquer dos casos, ocorrem diversos processos cinéticos. Em primeiro lugar há transferência de calor do meio calefator para a solução. Em segundo lugar, há uma transferência simultânea de calor e massa do líquido para a fase vapor (FOUST, 1982)

Resumindo, os principais processos de extração industrial de óleos vegetais são: a prensagem mecânica em prensas tipo *expeller*, que consiste em se submeter a matéria-prima a altas pressões para a retirada do óleo, e o uso de solvente químico (principalmente o hexano), o qual, ao encharcar a massa oleaginosa extrai o óleo e se separa deste por evaporação, provocada por uma fonte externa de calor. A figura 3.1 mostra o fluxo do processo de extração mecânica comumente empregado.

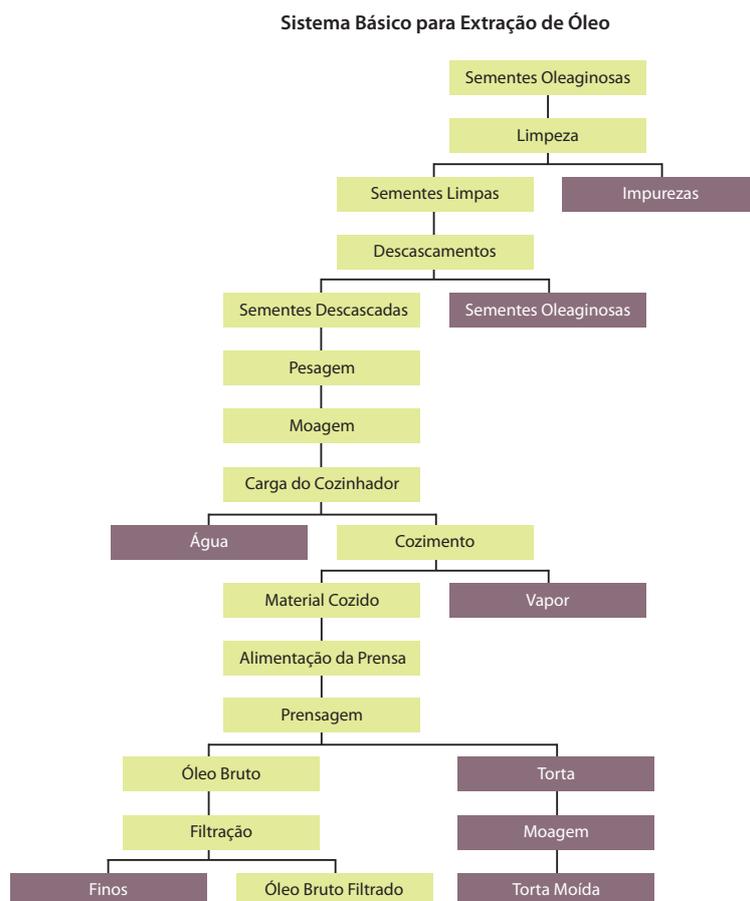


Figura 3.1 – Fluxo básico do processo de extração mecânica de óleos vegetais. Fonte: Ercitec, Equipamentos e Acessórios Industriais.

3.5 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O processo convencional e contínuo de refino de óleos vegetais divide-se em diversas etapas que variam conforme o tipo de óleo, a variedade da oleaginosa, a qualidade do óleo bruto e a aplicação que se deseja dar ao produto final. A seguir descreve-se um processo que se aplica a algumas variedades de óleo, pois dependendo do produto, pode não ser necessário o refino do óleo. Os fatores relevantes para a definição pelo refino são as características finais do produto, a aplicação do produto e a real necessidade de uma clarificação ou algum procedimento mais refinado. As Etapas de refino segundo HARTMAN & ESTEVES (1982) são:

1. **Degomagem:** É particularmente importante para o óleo de soja, sendo usado em algodão, milho e palmídeos, quando não é imprescindível, mas reduz perdas por emulsão e melhora o produto final.
2. **Neutralização:** consiste em baixar a acidez do óleo, eliminando os ácidos graxos livres (FFA – Free Fat Acid) por meio da adição de substância alcalina (soda cáustica + água), resultando na saponificação destes ácidos.
3. **Lavagem:** retirada dos restos de sabões resultantes da neutralização através da lavagem com água quente em duas etapas.
4. **Secagem:** redução no percentual de água até o mínimo para um bom desempenho na continuação do processo.
5. **Branqueamento:** retira-se parte dos pigmentos do óleo, principalmente os vermelhos e amarelos.
6. **Winterização:** retirada das ceras estearinas cristalizáveis contidas do óleo através de um resfriamento até temperaturas que podem chegar à 15°C ou 5°C, durante um período de 12/24 horas. As ceras são cristalizadas com ou sem a ajuda de um acelerador de cristalização. Este procedimento é indicado para óleos de algodão, girassol, milho e arroz, devendo ser realizado antes da desodorização para evitar fracionamento das ceras em altas temperaturas.
7. **Desodorização:** consiste em refinar fisicamente os óleos vegetais utilizando vapor direto ou alto vácuo para retirar os ácidos graxos livres e substâncias odoríferas. Os ácidos graxos separados são recuperados em um condensador de contato direto que funciona com a circulação em circuito fechado dos próprios ácidos graxos resfriados obtidos no sistema de recuperação.

PROPRIEDADES FÍSICAS – PONTO DE FUSÃO

O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes. O desempenho dos ésteres de ácidos graxos, como biocombustíveis, sofre fortes influências do ponto de fusão, especialmente em regiões onde se registram baixas temperaturas. Outro aspecto a ser considerado na caracterização de óleos e gorduras, é o índice de saponificação, através do qual é possível estimar o peso molecular da gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

O ponto de fusão dos ácidos graxos está diretamente relacionado:

- a) Ao número de átomos de carbono – ácidos graxos com cadeias de menor número de átomos de carbono têm menor ponto de fusão;

- b) Ao número de ligações insaturadas – a existência de insaturações também diminui o ponto de fusão dos ácidos graxos, comparativamente aos ácidos contendo o mesmo número de átomos de carbono. À medida que aumenta o número de insaturações, observa-se uma diminuição do ponto de fusão;
- c) À existência de ligações trans – o ponto de fusão dos ácidos graxos com ligações trans é mais alto que o dos isômeros com ligações cis. Desse modo, os pontos de fusão dos ácidos elaidico e linolelaídico, são maiores do que os pontos de fusão dos ácidos oléico e linoleico, que são, respectivamente, seus isômeros cis.

Portanto, à variação do ponto de fusão dos triglicerídeos é devido à composição em ácidos graxos, à distribuição destes e à forma de cristalização (TURATTI *et al.*, 2002).

Além disso, produtos de hidrólise, como mono e diglicerídeos e ácidos graxos livres também afetam, em maior ou menor grau, o ponto de fusão do material graxo (LAGO *et al.*, 1997). Na tabela 3.2 estão mostrados os pontos de fusão de alguns ácidos graxos.

Nome Completo	Simbologia	Ponto de Fusão (°C)
Cáprico	C10:0	31
Láurico	C12:0	48
Mirístico	C14:0	58
Palmítico	C16:0	64
Esteárico	C18:0	69
Araquídico	C20:0	75
Behênico	C22:0	80
Lignocérico	C24:0	84
Petroselínico	C18:1(6c)	29
Petroselaídico	C18:1 (6t)	54
Oléico	C18:1 (9c)	16
Elaídico	C18:1 (9t)	45
Cis-vacênico	C18:1 (11c)	15
Trans-vacênico	C18:1 (11t)	44
Gadoleico	C20:1 (9c)	34
Erúcido	C20:1 (9t)	33
Linoleico	C18:2 (9c, 12c)	-5
Linolelaídico	C18:2 (9t, 12t)	28
α -linolênico	C18:3 (9c, 12c, 15c)	-11
α -eleosteárico	C18:3 (9c, 11t, 13t)	49
β -eleosteárico	C18:3 (9t, 11t, 13t)	71

Tabela 3.2 – Ponto de fusão de alguns ácidos graxos. Fonte: (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO GRAXO LIVRE – AGL

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama de óleo.

Este índice revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, pois com o tempo pode ocorrer o fenômeno de hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres (AGL). Além disso, a conservação do óleo está relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a

qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a sua oxidação é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

Titulou-se uma alíquota de 1 g de óleo com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N com solução previamente fatorada, na presença de fenolftaleína como indicador.

Cálculo – índice de Acidez = mg de KOH/g de óleo (equação 3.2).

$$I.A = \frac{NKOH \times VKOH \times 56,1}{mÓLEO} \quad \text{equação 3.2}$$

Onde:

NKOH = é a normalidade corrigida da solução;

VKOH = é o volume gasto em mL na titulação;

mÓLEO = massa pesada da amostra, em gramas.

ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DOS ÓLEOS

Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa ou alcoólica de álcali (soda cáustica ou potassa cáustica) forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões) (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

O índice de saponificação é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de amostra de óleo. O índice de saponificação não deve ser usado para identificar o óleo, pois, muitos óleos possuem índices muito semelhantes (TURATTI *et al.*, 2002).

PROCEDIMENTO

Foi utilizado o método T11a-64 da *American Oil Chemists Society* – AOCS para determinar índice de saponificação dos óleos vegetais. Pesou-se em um erlenmeyer de rolha esmerilhada 1g de amostra, e adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio à 0,5 M, sendo aquecido a 70°C sob refluxo e com agitação magnética durante 2 horas. Após total saponificação, deixou-se esfriar e titulou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,5 M com correção conhecida na presença de fenolftaleína como indicador.

Utilizou-se a equação 3.3 para a determinação do índice de saponificação.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{56,1 \times M \times (V2 - V1)}{\text{Massa de óleo (g)}} \quad \text{equação 3.3}$$

Onde:

M = molaridade da solução padronizada de ácido clorídrico;

V1 = volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra de óleo;

V2 = volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco.

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO DOS ÓLEOS

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. É determinado pela quantidade de halogênio absorvido, e é expresso como o peso de iodo absorvido por 100 g de amostra. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; este valor também está relacionado com o método empregado na sua determinação (HARTMAN & ESTEVES, 1982).

PROCEDIMENTO

Foi utilizado o método Cd 1-25 da AOCS para determinar o grau de insaturação dos óleos vegetais. Para isso, pesou-se uma alíquota de óleo em 15 mL de tetracloreto de carbono e, sob agitação, adiciona-se 25 mL de solução de Wijs e deixa-se em repouso durante 30 minutos, guardada ao abrigo da luz e a temperatura ambiente. Posteriormente, adiciona-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 100 mL de água destilada. Titulou-se a amostra com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 M sob agitação até que a coloração inicial castanha passasse para amarelo. Adiciona-se 2 mL de solução indicadora de amido, titulando até o desaparecimento da coloração azul.

CÁLCULO

A equação 3.4 foi utilizada para o cálculo do índice de Iodo.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{12,69 \times M \times (B - S)}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad \text{equação 3.4}$$

Onde:

- B = volume de tiosulfato gasto na titulação do branco;
- S = volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra;
- M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS – OLEAGINOSAS NATIVAS (IME)

SECAGEM

Os resultados do estudo das condições de secagem (tempo *versus* umidade de relativa) para cada gênero de planta encontram-se na tabela 3.3 as umidades de equilíbrio (em base úmida), obtidas após secagem a 105°C até massa constante, e o tempo de secagem das oleaginosas estudadas. Contudo, não foi possível estudar a curva de secagem do fruto do gênero *Copaifera* (Copaíba) por este ter sido recebido na forma de um bálsamo extraído do caule da planta.

Oleaginosas	Umidade g/100g b.u.	Tempo de Secagem (min)
Tucumã	16,60	245
Murumuru	35,80	215
Babaçu	9,08	215
Bacaba	45,72	215
Andiroba	40,86	215
Cacau	36,93	215
Cupuaçu	19,10	215
Castanha do Brasil	10,83	215
Buriti	35,00	215
Inajá	80,52	275
Açaí	35,86	135

Tabela 3.3 – Umidades e Tempo de Secagem das Oleaginosas Estudadas.

Nas figuras 3.2 e 3.3 podem ser encontrados exemplos típicos de curvas de secagem para alguns os gêneros de oleaginosas estudadas.

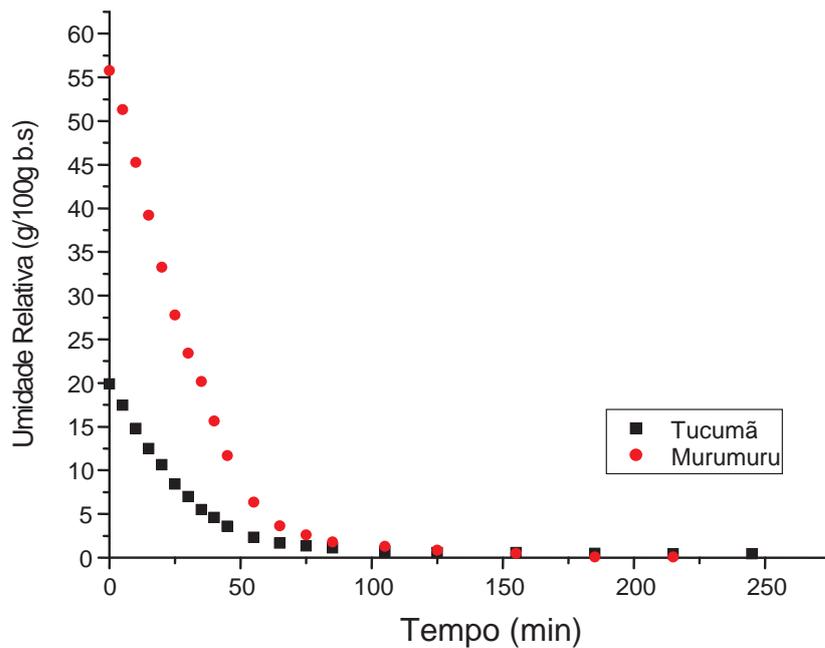


Figura 3.2 – Curva de secagem do gênero *Astrocaryum*.

A polpa de tucumã e a amêndoa de murumuru apresentam umidades de 12,04 g/100g b.u. e 35,80 g/100g b.u., sendo necessários 245 minutos e 215 minutos à 105°C, respectivamente, até se alcançar a massa constante. No entanto, foi verificado que a amêndoa de babaçu apresenta apenas 9,08 g/100g b.u. de umidade, apesar de tempo para alcançar massa constante ter sido também de 215 minutos à mesma temperatura de secagem.

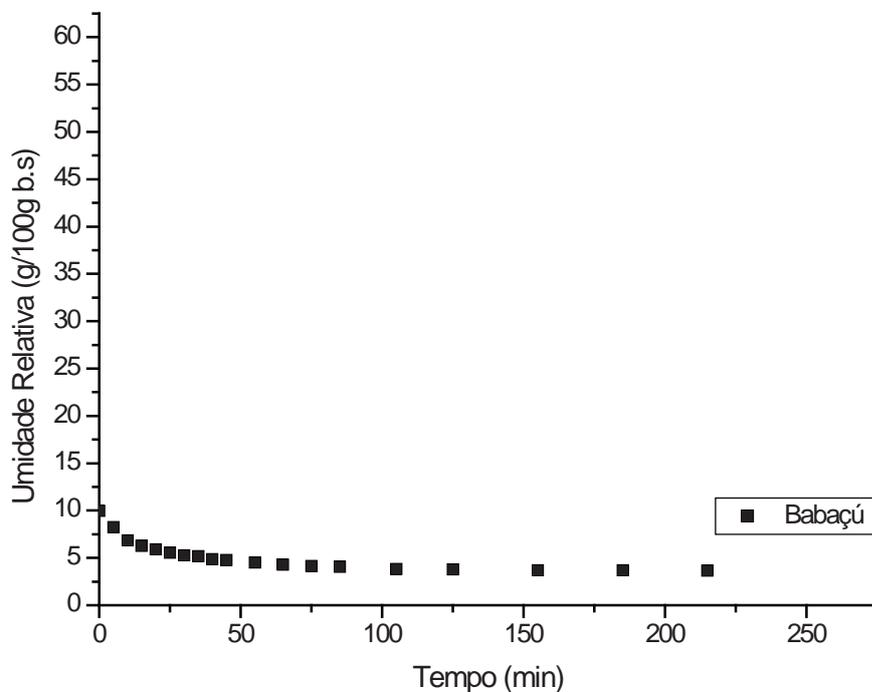


Figura 3.3 – Curva de secagem da oleaginosa do gênero *Orbignia*.

EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS DAS SEMENTES E POLPAS

A extração dos óleos se processou em duas etapas: uma através de prensagem e a outra através de extração por solvente a 80° C durante 6 horas. A tabela 3.4 apresenta os rendimentos obtidos em cada operação de extração.

Amostras	Rendimento em cada operação de extração**			
	Prensagem (g/100g)	Soxhlet (g/100g)	Rend. Total (g/100g)	Produtividade* (kg de frutos/ha.)
Tucumã	16,91	27,36	44,27	500
Murumuru	-	26,71	26,71	-
Babaçu	43,47	21,12	64,59	1800
Bacaba	-	20,99	20,99	200 – 1000
Andiroba	38,00	14,43	52,43	180 – 200
Cacau	18,22	24,66	42,88	500 – 1500
Cupuaçu	20,58	43,46	64,04	800 – 1200
Castanha	49,43	5,98	55,41	200 – 400
Buriti	-	34,26	34,26	10000 – 20000
Inajá	35,08	15,26	50,34	-
Açaí	19,45	34,16	8,30	15000
Dendê*	-	-	20	35000

Tabela 3.4 – Rendimentos Obtidos nas Operações de Extração. * Souza, 2004, ** De Almeida, 2007

Algumas oleaginosas como a pupunha, buriti, bacaba e murumuru, não apresentaram rendimento na extração por prensagem provavelmente devido ao baixo teor de óleo na amostra (< 35%), sofrendo extração apenas via solvente.

De modo geral, quase todas as amostras apresentam altos teores de óleos, entre 30 e 50%, com exceção da bacaba e da pupunha que tem rendimento estatisticamente igual ao dendê, tomado como referência. No entanto, para avaliar a potencialidade da oleaginosa na produção de óleo deve se considerar também a produtividade agrícola.

Como podemos verificar na tabela 3.5, o dendê é a planta que apresenta a maior produtividade, justificando sua exploração para produção de óleos em regime industrial. Outra planta que apresenta uma acentuada produtividade é o buriti, que poderia ser uma opção na produção de óleo e de vitamina A, agregando-lhe alto valor comercial, desde que, considerem as questões relativas ao extrativismo e a conservação das espécies.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os resultados das propriedades físico-químicas de alguns óleos são mostrados na tabela 2.32.

Oleaginosas	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Índice de Iodo (cg I ₂ /g)
Murumuru	9,03	256,59	5,400
Babaçu	2,16	260,85	12,24
Buriti	3,95	191,12	62,31
Castanha	1,55	202,40	153,4
Dendê	5,00	2	50-60
Inajá	108,71	221,54	61,69

Tabela 3.5 – Propriedades Físico-Químicas de alguns Óleos.

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS ÓLEOS VEGETAIS

A análise da composição química dos óleos obtidos foi feita por cromatografia gasosa. A análise dos cromatogramas possibilitou a determinação da composição dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais (tabela 3.6). As percentagens em ácidos graxos apresentaram valores, que foram similares aos encontrados na literatura.

Amostras	Ácidos Graxos (%)										
	C8:o	C10:o	C12:o	C14:o	C16:o	C16:3	C18:o	C18:1	C18:2	C18:3	C20:o
Tucumã					32,87		4,27	57,61	3,87		
Murumuru	1,85	2,12	54,60	31,39	6,64			1,60	1,76		
Babaçu	7,48	7,66	53,23	15,37	6,91		2,33	8,78	3,01		
Bacaba			0,63		17,1		3,60	62,42	13,68	0,92	
Andiroba					28,54		8,69	51,30	10,02		
Cacau					27,11		2,44	42,78	4,16		
Cupuaçu					9,3		30,21	49,78	3,26		5,54
Castanha					19,89		5,79	43,93	28,76		
Buriti					21,42		5,99	71,00			
Inajá			22,46	24,16	18,39		1,88	29,76	3,16	1,13	
Açaí					28	5,57	43,84	12,49			
Copaíba*					8,64		15,47	28,09			
Dendê**				0,61	42,9		3,72	42,53	9,11		

Tabela 3.6 – Composições Químicas de alguns Óleos Vegetais

** Óleo adotado como referência (ROCHA FILHO, 2006).

Observa-se, pela tabela 3.6, que os óleos de tucumã, bacaba, andiroba, cacau, cupuaçu, buriti e castanha do Brasil possuem um alto teor de ácidos graxos insaturados (de 46,94% a 76,1%) e uma composição química baseada nos ácidos graxos palmítico, esteárico e oléico. Estes óleos possuem vasta potencialidade para as indústrias de aditivos plastificantes, aditivos de tintas, sabões e biocombustíveis.

Os óleos de murumuru e babaçu possuem elevada composição por ácidos graxos láuricos, 54,60% e 53,23%, respectivamente, podendo ser empregados na indústria de cosméticos, emulsificantes, sabões e tensoativos. O óleo de açaí possui um teor elevado de ácido palmítico

(43,84%), podendo ter os mesmos usos dos óleos insaturados, contudo, devido seu alto valor nutritivo do fruto, este normalmente é empregado na alimentação humana.

Utilizando-se a composição química de cada óleo é possível calcular a massa molecular média dos ácidos graxos (MMM) que constituem cada óleo estudado, bem como, a massa molecular dos óleos (MM) como se pode observar na tabela 3.7.

Amostras	MMM dos Ácidos Graxos	MM dos Óleos
Tucumã	287,83	859,49
Murumuru	227,30	677,90
Babaçu	227,17	677,50
Bacaba	291,20	869,60
Andiroba	288,93	862,79
Cacau	287,23	857,68
Cupuaçu	296,28	884,85
Castanha	290,76	868,29
Buriti	290,96	868,87
Inajá	260,46	777,37
Açaí	287,39	858,16
Copaíba	292,79	874,37
Dendê*	284,76	850,27

Tabela 3.7 – Massa Molecular Médio dos Ácidos Graxos e Massa Molecular dos Óleos de safra sazonal. * Óleo adotado como referência (ROCHA FILHO, 2006).

Dentre as diversas fontes renováveis, destaca-se o óleo vegetal como uma biomassa disponível de grande potencial.

As características da estrutura molecular dos ésteres alquílicos variam segundo as diferentes estruturas dos ácidos graxos dos óleos vegetais. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel, tais como o índice de cetano, o calor de combustão, estabilidade oxidativa e ponto de fusão.

Com o aumento da cadeia carbônica evidencia-se uma elevação no índice de cetano, calor de combustão e ponto de fusão, contudo, valores elevados no número de insaturações ocasionam baixa estabilidade oxidativa, além de diminuir as propriedades citadas acima (SILVA, 2005).

Logo, espera-se que óleos como o de tucumã, cacau, cupuaçu, buriti, inajá, bacaba, andiroba, castanha do Brasil e açaí produzam amostras de biodiesel com alto índice de cetano, calor de combustão e ponto de fusão, no entanto, estes óleos serão mais suscetíveis ao processo de oxidação do que óleos como o babaçu e murumuru.

O Brasil possui grande diversidade de espécies oleaginosas nativas, no entanto, apenas um número reduzido delas é explorado. Isto acontece devido às poucas informações sobre a sua domesticação e ausência de estudos de ciclo de produção definido (coeficientes técnicos). Entre as espécies potenciais para obtenção de óleos destacam-se: babaçu, buriti, dendê, murumuru, inajá, uricuri, entre outras.

3.6 DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

A maior parte das gorduras naturais apresentam ácidos graxos com certo número de carbonos variando de 4 a 24. Estes ácidos graxos podem ser insaturados e saturados. O ácido saturado mais importante é o ácido esteárico (C18:0) e os insaturados mais importantes são: ácido oléico (C18:1 *cis*9), ácido linoleico (C18:2 *cis*6, *cis*9) e ácido linolênico (C18:3 *cis*9, *cis*12, *cis*15). A maioria dos óleos vegetais contém uma grande quantidade de ácidos graxos mono ou poliinsaturados (GIESE, 1996).

As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos e gorduras vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas, sendo que também dentro de uma espécie existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipo do solo em que são cultivados. Muitos medicamentos e alimentos contêm ácidos graxos, e eles estão frequentemente sujeitos a um tratamento térmico durante o processamento, estocagem e preparação. A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química, sendo que os óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito apreciados na culinária e na indústria, tem exigido de pesquisadores e técnicos especializados novos métodos analíticos, capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, portanto é de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais e sua resistência a degradação, para um rigoroso controle da qualidade (EYCHENNE, 1998).

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Esse incremento na utilização dessa metodologia, dotada de grande potencialidade, foi favorecido pela disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e num tempo relativamente curto. Estes métodos são largamente usados no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem, com rapidez, dados sobre a estabilidade do óleo, perante seu comportamento térmico (WESOLOWSKI, 1998).

A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas TG/DTG dinâmicas, por sua vez podem ser usadas para estipular o patamar de estabilidade destes óleos e gorduras (SHEN, 1999).

A degradação de óleos e gorduras é resultado, principalmente, de reações hidrolíticas e oxidativas, que ocorrem durante o processamento de alimentos. Especialmente, o processo de fritura favorece estes tipos de reação (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

De acordo com COSTA NETO *et al* (2000), a oxidação é um processo acelerado pela alta temperatura e é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se viscoso, escuro, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado ranço.

De acordo com LAGO *et al.* (1997), o processo de fritura expõe os óleos e gorduras a três agentes capazes de provocar alterações em suas composições químicas:

- ♦ **Água:** proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol;
- ♦ **Oxigênio:** que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas. A oxidação envolve reações químicas complexas e é responsável pela formação de produtos organolepticamente inaceitáveis, odores e sabores estranhos;

- ♦ **Temperatura:** responsável pelas alterações térmicas. A exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos e são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura.

Portanto, a oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis tornando os alimentos impróprios para consumo, além de também provocar outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (SILVA, 1999).

Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos:

- ♦ **REAÇÕES HIDROLÍTICAS**

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (BARRERA – ARELLANO, 1993).

- ♦ **OXIDAÇÃO ENZIMÁTICA**

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA, 1999).

- ♦ **FOTOXIDACÃO**

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto (3O_2), gerando o estado singleto (1O_2) (WARNER, 2003).

O oxigênio singleto reage diretamente com as ligações duplas por adição formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (JADHAY *et al*, 1996)

- ♦ **AUTOXIDACÃO**

O processo de autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (BERGER, 1995). De acordo com FARMER *et al.* (1942) é formado de uma seqüência de reações inter relacionadas, conforme mostra o esquema apresentado na figura 3.4.

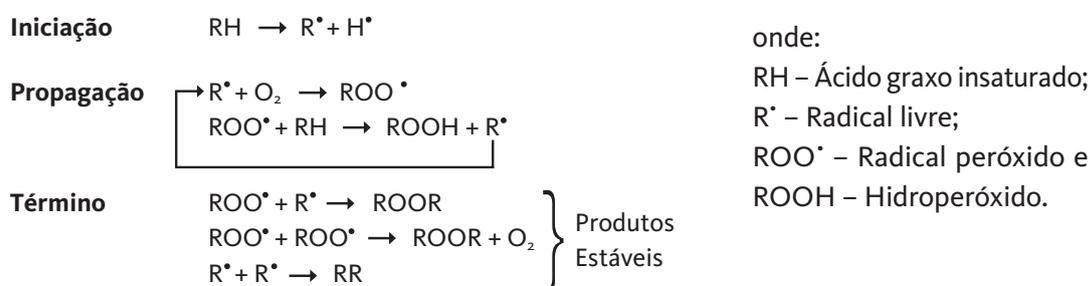


Figura 3.4 – Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica.

Como pode ser observado a autooxidação dos lipídios, está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.

Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico.

Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (SILVA, 1999).

Para evitar a autooxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com oxigênio e bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídios (ALMEIDA-DORIA, 2000).

O conhecimento atual das propriedades de vários produtos químicos para prevenir a oxidação de gorduras e alimentos gordurosos começou com estudos clássicos de Moureu e Dufraise. Durante a I Guerra Mundial e pouco depois, estes pesquisadores testaram a atividade antioxidante de mais de 500 compostos. Estas pesquisas básicas, combinadas com a vasta importância da oxidação em praticamente todas as operações de manufatura, desencadearam uma busca por aditivos químicos para controlar a oxidação, que ainda hoje está em curso. Das centenas de compostos que têm sido propostos para inibir a deterioração oxidativa das substâncias oxidáveis, somente alguns podem ser usados em produtos para consumo humano (FERGUSON, 1999).

Na seleção de antioxidantes, são desejáveis as seguintes propriedades: eficácia em baixas concentrações (0,001 a 0,01%); ausência de efeitos indesejáveis na cor, no odor, no sabor e em outras características do alimento; compatibilidade com o alimento e fácil aplicação; estabilidade nas condições de processo e armazenamento e o composto e seus produtos de oxidação não podem ser tóxicos, mesmo em doses muito maiores das que normalmente seriam ingeridas no alimento. Além disso, na escolha de um antioxidante deve-se considerar também outros fatores, incluindo legislação, custo e preferência do consumidor por antioxidantes naturais (RAFECAS, 1998).

Em estudos cinéticos mais recentes, utilizando-se triacilgliceróis e metil ésteres de óleo de girassol, verificou-se que os ácidos fenólicos participaram mais efetivamente na fase de iniciação da oxidação e os ácidos ferúlico, caféico e sinápico atuaram também nas reações de propagação. Isso leva ao melhor esclarecimento da ação destes antioxidantes no processo oxidativo (YANISHLIEVA, 1999).

Em investigações de ácidos fenólicos presentes em grãos de soja, quatro ácidos apresentaram atividade oxidante significativa quando aplicados em óleo de soja: ácidos clorogênico, caféico, *p*-cumárico e ferúlico, tendo este último a maior atividade antioxidante. A oxidação foi acompanhada através da determinação do índice de peróxido (NAGEN, 2000).

No número crescente de pesquisas que têm sido realizadas visando a utilização de antioxidantes naturais, muitas especiarias têm sido estudadas e tem-se observado que o alecrim e o orégano possuem forte atividade antioxidante. Vários compostos fenólicos têm sido isolados

do alecrim (carnosol, rosmanol, rosmaridifenol e rosmariquinona) e do orégano (glucosídeos, ácidos fenólicos e derivados terpenos) (LOLOS, 1999).

ZAINOL *et al* (2003), confirmaram a eficiência antioxidante do extrato metanólico de alecrim (0,02%) em banha armazenada no escuro por 6, 14, 21, 28 e 36 dias através da determinação do índice de peróxido. A eficiência do extrato de alecrim foi comparável ao BHT e superior ao BHA nas mesmas concentrações.

NENADIS *et al* (2003), fracionaram extrato de orégano com vários solventes (éter de petróleo, éter etílico, acetato de etila e butanol). A fração solúvel em éter etílico foi mais efetiva na proteção de banha (no escuro, a 65°C) contra a oxidação e sua atividade foi equivalente ao BHT. O mesmo foi observado em óleo de milho e soja refinados armazenados no escuro, a 35 e 65°C e sob operação de fritura. Os antioxidantes foram utilizados na dosagem de 0,01 e 0,02% e a oxidação foi acompanhada pela determinação do índice de peróxido.

SUJA *et al* (2004), avaliaram a atividade antioxidante de extrato metanólico de gergelim em óleo de soja e girassol, usando o método de estufa a 60°C. Os resultados mostraram que o extrato de gergelim, em concentrações de 5, 10, 50 e 100 mg/kg nos óleos testados reduziu significativamente o índice de peróxido, dienos conjugados e o valor de p-anisidina. O estudo também indicou um melhor efeito antioxidante do extrato de gergelim que do BHT a 200 mg/kg. Menores concentrações de extrato de gergelim foram efetivas na proteção de óleos vegetais, independentemente de insaturação e conteúdo de vitamina E.

Estudando o efeito de vários antioxidantes, incluindo fosfolipídios, ascorbil palmitato, alecrim, tocoferol e catequina sobre a estabilidade do óleo de amendoim, CHU e HSU (1999), observaram que entre estes antioxidantes, catequina em mistura ou não com outros antioxidantes aumentaram significativamente a estabilidade do óleo quando comparado com um controle, sendo seguida por fosfolipídio, alecrim e tocoferol. O ascorbil palmitato não apresentou resultado significativo.

DEGRADAÇÃO DO ÓLEO DE DENDÊ BRUTO – AUMENTO DA ACIDEZ

O óleo de dendê quando imprópriamente armazenado, apresenta aumento da acidez devido ao processo de hidrólise e/ou oxidação, que são normalmente devido à presença de microorganismos, causando perdas econômicas. Portanto, a análise da matéria prima é fundamental para definir o procedimento e o processo para obtenção do biocombustível. Destaca-se como variável importante para esta definição à acidez do óleo, no caso específico do dendê.

Os valores de acidez obtidos para o óleo de palma bruto armazenado em vidro claro, em presença de luz, a temperatura ambiente são mostrados na figura 3.5.

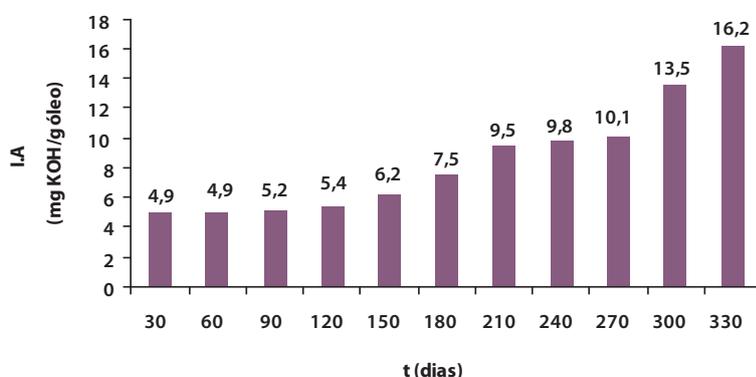


Figura 3.5 – Variação do índice de acidez do óleo de palma bruto em função do tempo.

Este óleo permaneceu praticamente estável por 60 dias, quando a medida de acidez permaneceu em 4,9 mgKOH/g óleo. Após este período houve um aumento de acidez atingindo em 330 dias o valor de 16,2 mgKOH/g óleo. Este mesmo óleo armazenado em tambores plásticos, em ausência de luz, com acidez inicial de 4,9 mg KOH/g óleo após 330 dias apresentou acidez de 32,2 mgKOH/g óleo. De acordo com a literatura um dos fatores que pode prejudicar a qualidade do óleo é a ação das enzimas existentes no seu fruto e a hidrólise (figura 3.6) produzida pelas lipases (triacilglicerol acilhidrolase), que formam altas quantidades de ácidos graxos livres (REFERENCIA).



Figura 3.6 – Reação Genérica de Hidrólise de um Éster.

O espectro infravermelho do óleo de palma bruto, de IA de 4,9 mgKOH/g óleo, está mostrado do na figura 3.7.

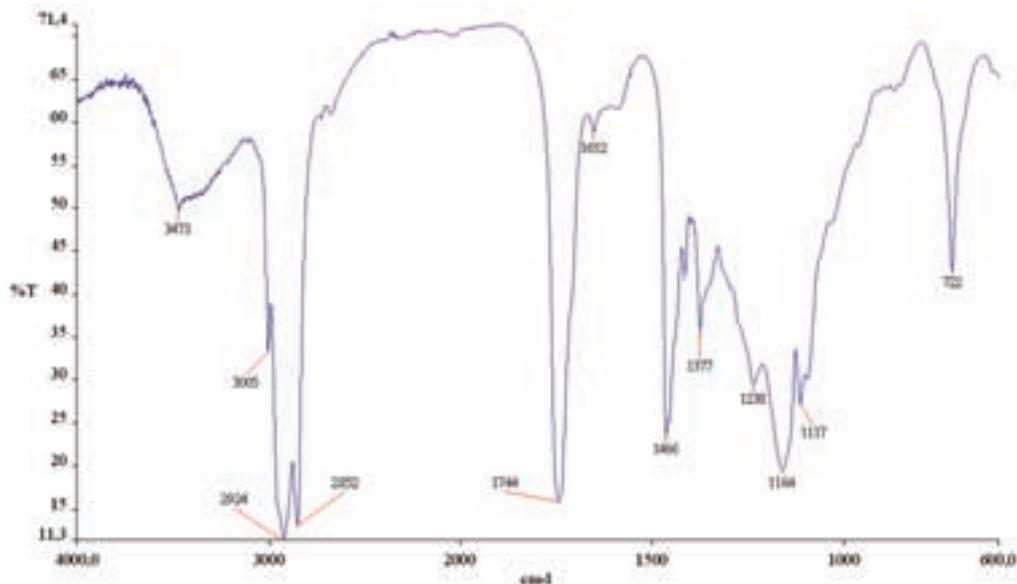


Figura 3.7 – Espectro de Infravermelho do óleo bruto.

A banda larga na região de 3400 cm⁻¹ indica provavelmente a presença de ácidos carboxílicos. No entanto, para a acidez deste material (baixa) não foi observada banda característica de C=O de ácido na região de 1711 cm⁻¹ apresentando somente a banda de 1744 cm⁻¹ característica de C=O de ésteres. A análise dos espectros de RMN de ¹³C do óleo bruto inicial e do óleo após 330 dias, indicou no óleo com IA de 4,9 mgKOH/g óleo à presença de apenas um sinal (figura 3.8-A), correspondente ao deslocamento químico do C 3 em triglicerídeos. Enquanto que para o óleo com IA de 16,2 mgKOH/g óleo, além deste sinal apresenta deslocamento químico de 24,7 ppm (figura 3.8-B, sinal 2), que correspondente ao deslocamento químico do C 3 em ácidos graxos livres, que confirma a degradação do óleo.

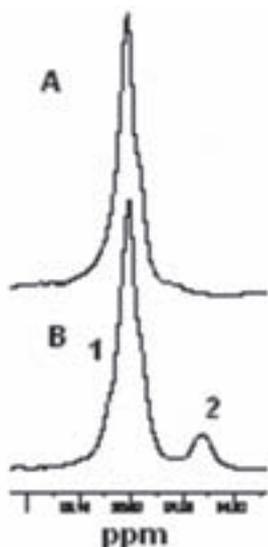


Figura 3.8 – Expansão da região de 25 a 24 ppm do espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz) do óleo de palma.



Figura 3.9 – Placa de Petri com fungo isolado do óleo de dendê de CERU classificado como *Paecilomyces variotii*

A origem deste aumento de acidez do óleo armazenado foi identificada ao se isolar o microrganismo, que poderia ser responsável por este comportamento. Para o óleo com IA de 4,9 mgKOH/g óleo o fungo endofítico isolado, classificado como *Paecilomyces variotii*, apresentou crescimento máximo após 4 dias de inoculação do óleo em placa de Petri, cujo aspecto físico encontra-se na figura 3.9.

A partir de um alíquota deste mesmo óleo, armazenado em ausência de luz durante 330 dias, com IA de 32,2 mgKOH/g óleo, isolou-se o mesmo fungo, que após a incubação de 4 dias apresentou pouco crescimento devido ao alto índice de acidez, que desfavoreceu seu desenvolvimento pleno.

De acordo com a literatura certos microrganismos, presentes nos tanques de armazenamento do diesel podem ser responsáveis pela degradação e o aumento da acidez do diesel e do biodiesel.(2006). Esta acidez livre pode causar corrosão nos tanques de armazenamento e motores, de modo que torná-se necessário o pré-tratamento do óleo, não só para definir o processo de refino, como para a escolha do processo de uso desta matéria prima para produção de biocombustíveis e o controle de microrganismos presentes.

Uma das formas encontradas para o controle da acidez, foi o uso de resina biocida. Os testes de avaliação da atividade biocida desta resina com óleo de acidez 32,2 mgKOH/g óleo, sob agitação, mostraram o potencial fungicida deste material em tempos de contato de 1 min, 10min e 30min (figura 3.10).

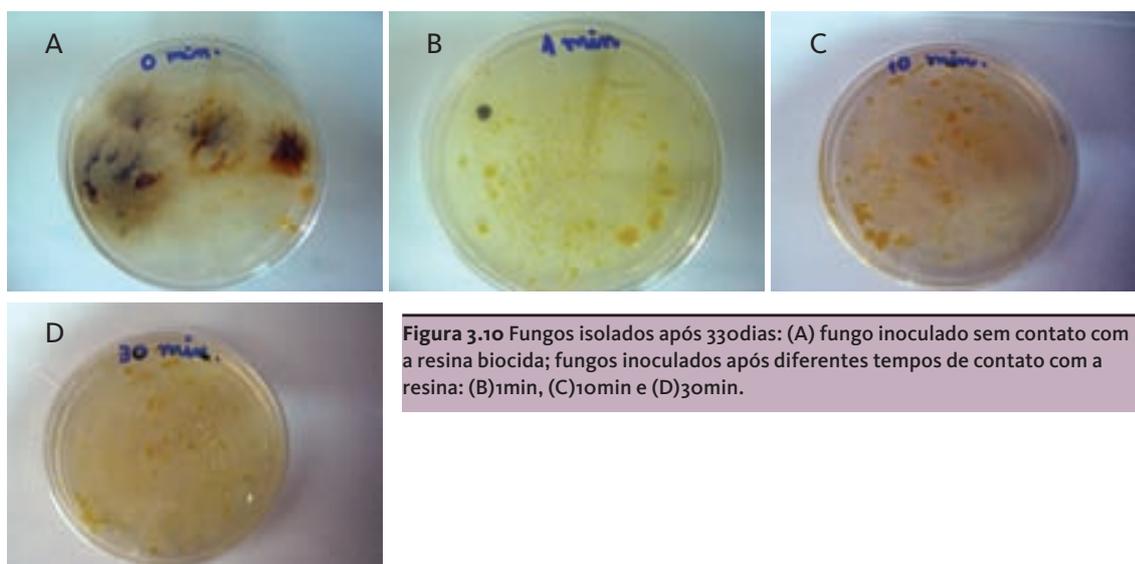


Figura 3.10 Fungos isolados após 330 dias: (A) fungo inoculado sem contato com a resina biocida; fungos inoculados após diferentes tempos de contato com a resina: (B)1min, (C)10min e (D)30min.

Após 30 dias foi verificada que a acidez permaneceu constante nos óleos tratados com a resina e aumentou no óleo vegetal bruto não tratado.

Portanto, conclui-se que o aumento de acidez do óleo é devido à presença de cepas do fungo endofítico *Paecilomyces variotii*, que biotransforma o óleo gerando ácidos graxos livres. Estes ácidos foram identificados por RMN de ^{13}C . Estes resultados preliminares indicam que as condições de armazenamento são fundamentais para o controle da qualidade do óleo dendê bruto, assim como a contenção dos microrganismos presentes. Uma solução encontrada foi à utilização de resinas com ação fungicida.

4 Biocombustíveis a Partir de Óleos Vegetais

Wilma de Araujo Gonzalez, Raquel Medeiros da Silva, Evandro Luiz Dall'Oglio, Paulo Teixeira de Sousa Jr, Vaniomar Rodrigues, Luiz Eduardo Pizarro Borges.

4.1 INTRODUÇÃO

O grande desafio consiste em suprir as necessidades energéticas de sistemas isolados, definir qual o modelo adequado para as comunidades que leve em consideração a logística, as questões ambientais, as questões socioeconômicas, a gestão, o consumo e o preço atual do diesel na região amazônica.

Sabe-se que para os motores tipo diesel, várias soluções foram aventadas, ressaltando-se como principais a utilização do próprio etanol em mistura com explosivo conveniente e o aproveitamento dos óleos vegetais.

No aproveitamento do óleo vegetal para substituição do diesel, três linhas distintas são possíveis.

1. Utilização direta do óleo vegetal puro ou em mistura com o diesel do petróleo. Esta linha embora sendo a de menor custos de obtenção do combustível traz problemas de ajuste de características físicas para empregos nos motores existentes, além de que os produtos da combustão seriam diferentes podendo comprometer as partes metálicas do motor, bem como pelo fato de lançar novos poluentes na atmosfera, possivelmente bastante tóxicos.
2. Transesterificação, transformando os triglicerídeos naturais do óleo vegetal em monoésteres do etanol ou do metanol. Nesta linha melhoravam-se as propriedades físicas do combustível aproximando-as às do diesel, com o custo não muito elevado; traz, entretanto as seguintes desvantagens:
 - consumo elevado de álcool etílico ou metílico, numa proporção de 3 moléculas para cada molécula de triglicerídeo;
 - geração de uma quantidade muito elevada de glicerina, que teria assim, de encontrar uma aplicação em grande escala;
 - exigência de adaptação do motor e trazendo ainda os inconvenientes já citados, de corrosão das partes metálicas do motor e liberação na atmosfera de novos poluentes, com grau de toxidez alto como ácidos e aldeídos;
3. Transformação de óleo em uma mistura de hidrocarbonetos o mais semelhante possível ao diesel, através de uma degradação térmica ou catalítica dos triglicerídeos que constituem o óleo vegetal. Sob o ponto de vista da qualidade do combustível esta é a linha que melhor atenderia ao problema. Não haveria necessidade de nenhuma modificação ou adaptação dos motores, bem como não teríamos nenhum problema novo de corrosão ou poluição, uma vez que o combustível seria idêntico, em sua natureza, ao já utilizado. Traz, entretanto, como grande inconveniente o elevado custo do processo.

O grande desafio consiste em suprir as necessidades energéticas de sistemas isolados, em definir qual o modelo adequado para as comunidades, que leve em consideração a logística, as questões ambientais, as questões socioeconômicas, a gestão, o consumo e o preço atual do diesel na região amazônica.

Uma das possibilidades de atendimento a estas necessidades como fonte de energia renovável, é através do uso de óleos vegetais como biocombustível, quer pelo uso *in natura* ou transformado quimicamente pelo processo de transesterificação e/ou esterificação ou por craqueamento.

Na forma *in natura*, uma opção de uso é a queima em motores multicomcombustíveis para geração de eletricidade. Como exemplos: a comunidade de Vila Boa Esperança, no Pará, onde mais de 100 famílias estão sendo atendidas com a eletricidade gerada a partir de óleo de dendê produzido na própria comunidade.

Na forma modificada por processos físicos e químicos existem experiências brasileiras e internacionais que comprovam a viabilidade técnica e ambiental da utilização do biodiesel de óleos vegetais, puros ou misturados com óleo diesel, em motores automotivos. Quanto ao aspecto técnico os motores trabalham normalmente apesar do registro de pequeno aumento de consumo de combustível; quanto ao aspecto ambiental, registrou-se significativa diminuição das emissões de poluentes. Tal fato é importante, pois através do uso do biodiesel haveria diminuição das emissões de gases de efeito estufa nas grandes cidades.

Concluindo, a eletrificação de comunidades isoladas através do uso de óleos vegetais, quer como fonte primária, quer como fonte secundária somando-se a outras fontes alternativas pode ser usada principalmente em época de estiagem. Contudo, quando se trata de Amazônia, a definição do processo a ser utilizado, depende da *logística*, do *impacto ambiental*, do *mapeamento*, do *zoneamento* e principalmente do *apoio governamental para a sua viabilização*.

4.2 BIODIESEL

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como a transesterificação, ou a esterificação.

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de esterificação de ácidos carboxílicos ou transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, colza (canola), babaçu, amendoim, pinhão-manso e soja, dentre outras.

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel mineral por um óleo oriundo de biomassa. Os biocombustíveis são combustíveis naturais, não tóxicos, biodegradáveis e renováveis que apresentam queima limpa, sendo, portanto, ótimos substitutos do diesel do petróleo. A tabela 4.1 mostra as características físico-químicas do biodiesel de várias espécies vegetais e do óleo diesel convencional.

Portanto, o biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores de ciclo diesel, automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

Segundo a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil.

Características	Origem do biodiesel					
	Mamona	Babaçu	Dendê	Algodão	Piqui	Óleo Diesel
Poder calorífico (Kcal/Kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	nd	8	1
Índice de cetano	nd	65	nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,919	0,886	0,8597	0,875	0,865	0,849
Viscosidade a 37,8 (cSt)	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	nd	nd	184	186	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	nd	nd	-3	5	Nd
Destilação a 50%	301	291	333	340	334	278
Destilação a 90%	318	333	338	342	346	373
Corrosividade ao cobre	0	0	0	0	0	£2
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	0	nd	nd	0	0	0,24
Cor (ASTM)	1,0	0	0,5	1,0	1,0	2,0
Resíduo de carbono	0,09	0,03	0,02	nd	0,01	0,35

Tabela 4.1 – Características físico-químicas do biodiesel. Fonte: NETO *et al* (2002)

As características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si, independentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, independentes da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação, se etanol ou metanol. A tabela 4.2 apresenta as propriedades complementares ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial.

Características	Propriedades Complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubrificidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos).
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infra-estrutura ou política de treinamento.
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.

Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agro-industriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel, podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local

Tabela 4.2 – Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial. Fonte: NETO *et al* (2002)

A obtenção industrial de biodiesel tem sido realizada em fase homogênea e em presença de catalisadores básicos fortes como hidróxidos, metóxidos e etóxidos tanto de sódio quanto de potássio, visto que estes catalisam a reação obtendo-se conversões a biodiesel em torno de 100%. Estes catalisadores à base de sódio e potássio possuem a vantagem de ter um valor comercial baixo. O maior número de pesquisas na área de biodiesel tem por objetivo otimizar as condições reacionais do processo feito em fase homogênea e/ou heterogênea utilizando diferentes alcoóis e catalisadores. Nesse contexto, alguns trabalhos de relevância são considerados:

De modo geral, biodiesel foi definido pela “*National Biodiesel Board*” dos Estados Unidos como o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel).

4.3 BIODIESEL NO MUNDO

A história do biodiesel no mundo começou em 1937 quando surgiu a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor desta patente, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20.000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol.

Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel.

Com o final da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. A partir da década de 80, quando sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que pesquisadores e governantes se voltassem mais uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo, o biodiesel retornou à cena, como a principal alternativa ao diesel.

Já no início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. A partir daí a Europa se tornou o maior produtor e consumidor de biodiesel. As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubrificidade do óleo diesel dessulfurado diminui muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já

que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel”.

Pesquisas recentes mostram que 226 países têm potencial para produzir biodiesel a baixo custo. Dentre estes, destacam-se aqueles em desenvolvimento, que estão atraindo investidores como a Malásia, Indonésia, Colômbia, Uruguai e Ghana. A estimativa é que poderiam ser produzidos 51 bilhões de litros de biodiesel anuais, mas que esta produção atenderia apenas a 5% da demanda existente no mundo por diesel de petróleo. Deste total 80% da produção são provenientes da Malásia, Indonésia, Argentina, Estados Unidos e Brasil.

Annual Production (in million liters)

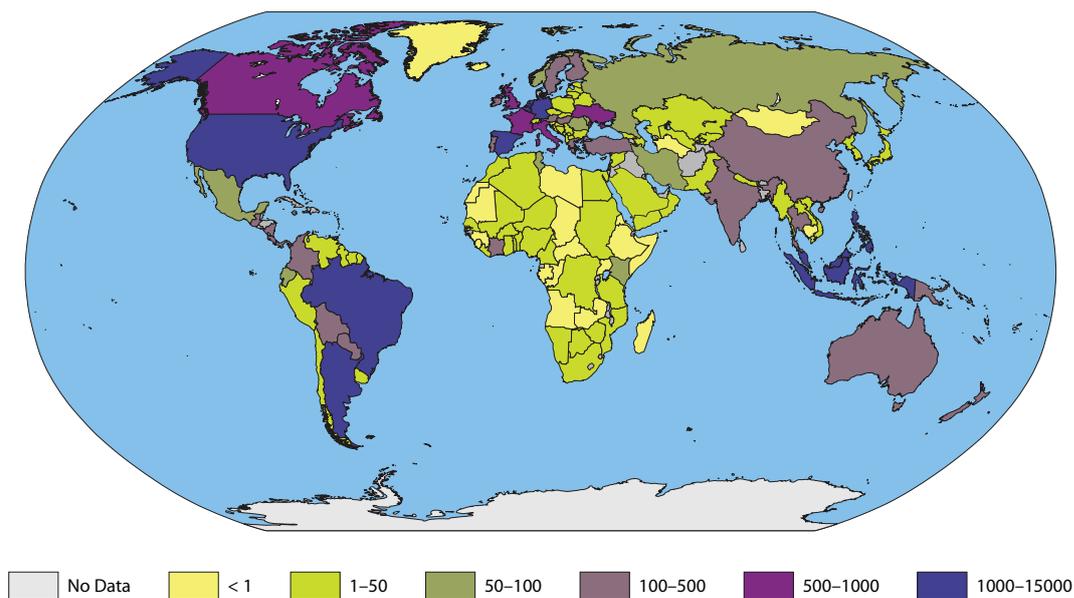


Figura 4.1 – Produção anual de biodiesel no mundo.

4.4 BIODIESEL NA EUROPA

A União Européia produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Em 2003 a produção de biodiesel foi de 1.434 milhões de toneladas em 8 países, sendo que a Alemanha liderou a produção seguida pela França e a Itália. Todos esses países aumentaram a produção durante o ano de 2003, em particular a Alemanha e a Itália onde o impacto da legislação favoreceu a produção de biodiesel. Em 2006 a Europa já contava com 120 plantas industriais com uma produção de 4,9 milhões de toneladas e o número de países produzindo já chegava a 24, sendo a Alemanha o país com maior concentração de usinas. Em 2006, a Alemanha foi responsável por 54% da produção de biodiesel da União Européia, seguida pela França com 15% e Itália com 9%. A principal matéria-prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a colza (canola), e em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol.

Já em 2007 a capacidade de produção de biodiesel da União Européia cresceu 70% em relação ao ano de 2006 e já atinge 10,2 milhões de toneladas. Com base no número de usinas em construção atualmente, o Conselho Europeu do Biodiesel (EBB) prevê crescimento semelhante em 2008. Atualmente, há 185 usinas de biodiesel em funcionamento na Europa e outras 58 em construção.

A tabela 4.3 mostra o quadro de países que fazem parte dos produtores de biodiesel da União Europeia do ano 2002 a 2006.

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu deste combustível, com capacidade de 4.361 milhões de toneladas por ano.

O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel. A figura 4.2 nos mostra a evolução de vendas e de postos com biodiesel na Alemanha.

A França tem capacidade hoje de produzir 780 milhões de toneladas de biodiesel por ano, ficando somente atrás da Itália e Alemanha. Em 2006, foi o segundo país em produção de biodiesel da Europa, com produção de 482 milhões de toneladas.

País	2002	2003	2004	2005	2006
Alemanha	450	715	1.035	1.669	2.662
França	366	357	348	492	743
Itália	210	273	320	396	447
Inglaterra	3	9	9	51	192
Áustria	25	32	57	85	123
Polônia	-	-	-	100	116
República Tcheca	-	-	60	133	107
Espanha	-	6	13	73	99
Portugal	-	-	-	1	91
Eslováquia	-	-	15	78	82
Dinamarca	10	40	70	71	80
Grécia	-	-	-	3	42
Bélgica	-	-	-	1	25
Holanda	-	-	-	-	18
Suécia	1	1	1,4	1	13
Eslovênia	-	-	-	8	11
România	-	-	-	-	10
Lituânia	-	-	5	7	10
Latvia	-	-	-	5	7
Bulgária	-	-	-	-	4
Irlanda	-	-	-	-	4
Malta	-	-	-	2	2
Chipre	-	-	-	1	1
Estônia	-	-	-	7	1
TOTAL	1.065	1.434	1.933	3.184	4.890

Tabela 4.3 – Produção de biodiesel na união europeia de 2002 a 2006 (10⁶L). Fonte: European Biodiesel Board, 2003–2006

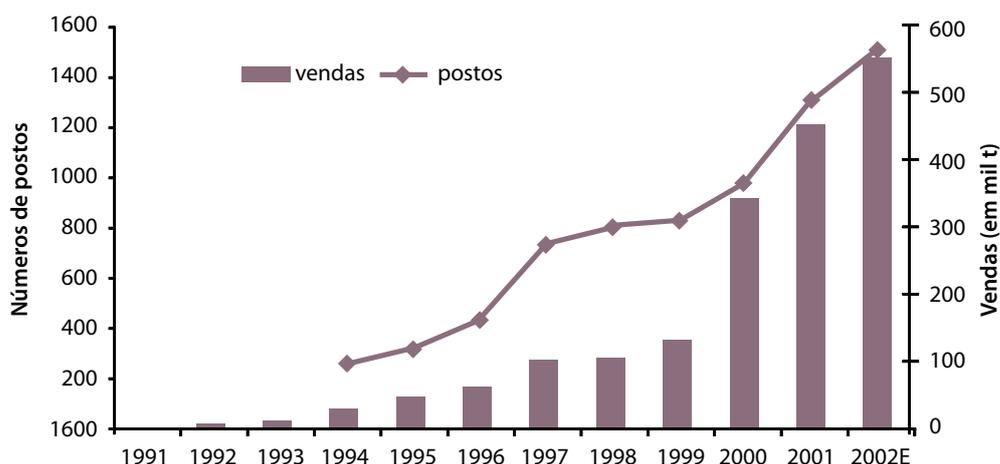


Figura 4.2 – Evolução de vendas e postos com biodiesel na Alemanha. Fonte: UFOP 2005

4.5 BIODIESEL NOS ESTADOS UNIDOS

A grande motivação americana para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos estão se preparando para o uso desse combustível especialmente nas grandes cidades.

A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM D-675120.

Em 2007, a produção de biodiesel dos Estados Unidos foi de 1,5 bilhões de litros. Em 2006, o país produziu 950 milhões de litros, 43% da capacidade de 2,2 bilhões de litros na época. A nova lei energética norte-americana, sancionada pelo presidente George W. Bush, em dezembro, torna obrigatória a adição de 1,9 bilhões de litros de biodiesel ao diesel mineral em 2009.

4.6 PROBLEMAS DO BIODIESEL NO MUNDO

A principal autoridade ambiental da Europa admitiu que a União Européia não previu os problemas ecológicos que os biocombustíveis poderiam provocar, quando determinou que 10% dos veículos do continente passassem a usar esta fonte de energia a partir de 2020. Confrontado com o número cada vez maior de estudos que apontam para os riscos de se produzir biocombustível em escala global – e enumerar problemas como o aumento do preço dos alimentos e o desmatamento de florestas para criar áreas de lavoura.

Outro problema enfrentado pela Europa para os produtores de biodiesel é que a indústria é afetada pelos altos custos, a perda de incentivos fiscais e a concorrência norte-americana. Ainda, a União Européia deverá importar biodiesel para atingir sua meta de 13 bilhões de litros até 2010 para atender à obrigatoriedade.

4.7 BIODIESEL NO BRASIL

Embora o desenvolvimento de combustíveis alternativos no Brasil date do início do século passado, um apoio efetivo para pesquisas em biodiesel somente ocorreu na década de 1960. A

motivação para estas pesquisas estava associada com considerações estratégicas e de segurança nacional do governo militar, sobretudo em comunidades isoladas em regiões de fronteira, onde o fornecimento de diesel era difícil por razões logísticas, justificando então uma produção local do combustível. Também era necessário estabelecer alternativas ao petróleo.

Nas décadas de 70 e 80, em resposta ao desabastecimento de petróleo o governo criou, além do amplamente conhecido Pró-Álcool, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (Pró-Óleo), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de outubro de 1980. Previa a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista. Neste contexto, destacam-se os estudos da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), em parceria com o Ministério da Indústria e Comércio, da UFC, e da Unicamp realizados pelas equipes dos profs. Expedito Parente e Ulf Schuchard, respectivamente. Muita pesquisa foi realizada durante esse período, resultando na solicitação da primeira patente internacional de biodiesel por cientistas brasileiros. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros.

Esta situação permaneceu inalterada até os anos de 1990, quando os países europeus seguidos por muitos outros, motivados por questões ambientais e de incertezas no fornecimento de petróleo, começaram a utilizar o biodiesel. Em 2002, o ministro de Ciência e Tecnologia do Brasil criou uma rede de instituições para estudar a produção e uso do biodiesel produzido através da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Em janeiro de 2003, após sua posse, o governo Lula estabeleceu um Comitê Interministerial (CI) para o biodiesel, com a incumbência de analisar a possibilidade de produção e uso do biodiesel no Brasil. O CI realizou uma série de audiências públicas com instituições públicas e privadas de todo o país, relacionadas com a cadeia produtiva do biodiesel (pesquisas, realização de testes, produção industrial, agricultura dentre outras) e também com o parlamento federal e estadual de muitos estados. As principais conclusões destas audiências foram as seguintes:

1. O biodiesel pode contribuir favoravelmente para minimizar muitos problemas fundamentais no Brasil, como a geração de empregos e renda (inclusão social); a redução na poluição ambiental, reduzindo custos para o sistema público de saúde; mitigar as desigualdades regionais e reduzir a importação de petróleo.
2. O biodiesel é utilizado em muitos países industrializados. A motivação comum reside na redução da poluição ambiental e na dependência do petróleo.
3. O Brasil realizou avanços na tecnologia para biodiesel desde a década de 1970. Entretanto, estes avanços foram discretos e não harmonizados. O Brasil pode produzir biodiesel por muitas rotas tecnológicas e matérias-primas, que podem ser ajustadas à diversidade regional do país, de tal forma que todas as regiões possam ser envolvidas na produção de biodiesel, contribuindo para a redução das desigualdades regionais do país.

Com base nestas conclusões o CI elaborou as seguintes recomendações:

1. A imediata inclusão do biodiesel na agenda oficial do governo enviando um sinal positivo para a indústria do biodiesel;

2. A redução das desigualdades regionais e a inclusão social devem ser o princípio orientador do Programa Nacional para produção e Uso do Biodiesel;
3. Autorizar oficialmente o uso de biodiesel no Brasil. O CI considerou este fato uma etapa importante para tornar o país um possível beneficiário do mercado de créditos de carbono (como um Mecanismo de Desenvolvimento Limpo do Protocolo de Kyoto);
4. Realizar testes reconhecidos e certificados (em motores veiculares e estacionários) e atividades de pesquisas e desenvolvimento em parceria com a indústria automobilística, os estados da federação e outros países;
5. Executar estudos técnicos para produção agrícola de matérias-primas viáveis economicamente em âmbito nacional;
6. Elaborar normas, regulamentos e padrões de qualidade para o biodiesel de acordo com seus diferentes usos;
7. Implementar políticas públicas (para financiamentos, assistência técnica e extensão rural e para permitir pesquisas) dirigidas para aumentar a eficiência na produção de biodiesel;
8. Evitar subsídios para o biodiesel e sua cadeia produtiva para prevenir distorções ao longo do tempo. Permitir incentivos fiscais para alcançar sustentabilidade econômica, social e ambiental na cadeia produtiva do biodiesel.

Para a implementação de todas estas recomendações foi criada uma Comissão Executiva Interministerial (CEI) subordinada diretamente à Presidência da República. Também foi criado um Grupo Diretor (GD) subordinado ao ministro de Minas e Energia. Em 2004, o GD apresentou e obteve a aprovação de um plano de trabalho para implementar o biodiesel no Brasil. Desde então muitas leis e regulamentações foram propostas e adotadas para colocar o plano em prática.

Existem alguns aspectos da legislação brasileira para o biodiesel que devem ser destacadas para mostrar que este programa difere daqueles implantados em outros países e também do PROÁLCOOL anteriormente implementado no Brasil. A Lei 11116 (de maio de 2005) e o Decreto 5297 (de 6 de dezembro de 2004) isentam produtores de biodiesel do pagamento do IPI e regulamentam a redução das alíquotas de PIS/PASEP e COFINS, estabelecida em 0,6763. Incrementos na redução foram estabelecidos com valores dependentes do tipo de matéria-prima utilizada, se a matéria-prima for obtida da agricultura familiar e da região na qual foi produzida. Os maiores incentivos acumulam-se para biodiesel produzido de óleos de palmáceas e de mamona, obtidos nas Regiões Norte, Nordeste ou semi-árido do país e adquiridos da agricultura familiar. Sob tais condições não é necessário o pagamento de PIS/PASEP e COFINS – um incentivo equivalente a R\$218,00/m³ do biocombustível. Os valores para a tributação federal e estadual nas diferentes regiões no Brasil podem ser observados na figura 4.3.

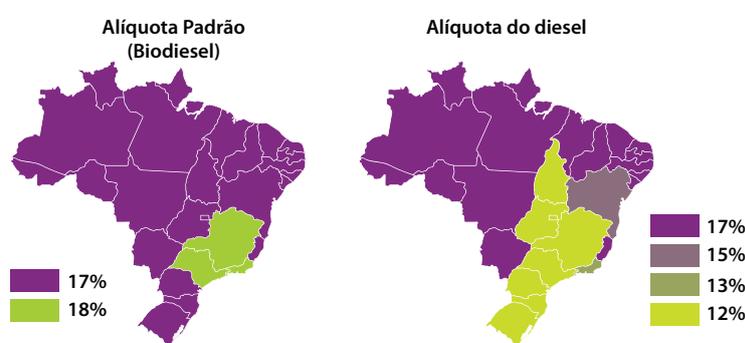


Figura 4.3 – Tributação estadual sobre biodiesel e diesel. Fonte: GT Biodiesel MME, 2006

Após um ano de amadurecimento, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em sessão solene no Palácio do Planalto no dia 4 de dezembro de 2004, sendo o seu principal objetivo garantir a produção viável economicamente do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional.

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta lei prevê o uso opcional de B2 até o início de 2008, quando passará a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas blends com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório. Finalmente, a Resolução Número 3, de 23 de setembro de 2005, do Conselho Nacional de Política Energética, obriga os produtores e importadores de óleo adquirir todo o biodiesel produzido por companhias ou associações agraciadas com o Selo de Combustível Social a partir de 1º de janeiro de 2006. Este biodiesel deve ser adquirido em leilões públicos controlados pela ANP (Agência nacional de Petróleo e Biocombustíveis). Mostrando que com este Programa de Biodiesel, a intenção do governo é evitar as falhas observadas no Pró-Álcool, notadamente a concentração da produção nas mãos de poucos e somente em algumas regiões do país.

Estado	Produção 2005 (m³)	Produção 2006 (m³)	Produção 2007 (m³)
Bahia	-	4.238	69.297
Ceará	-	1.956	47.348
Goias	-	10.108	110.638
Maranhão	-	-	23.509
Mato Grosso	-	13	12.857
Minas Gerais	44	311	138
Pará	510	2.421	3.717
Paraná	26	100	12
Piauí	156	28.604	30.474
Rio Grande do Sul	-	-	42.696
Rondônia	-	-	99
São Paulo	-	21.251	35.684
Tocantins	-	-	22.773
Total	736	69.002	399.243

Tabela 4.4 – Produção de biodiesel – B100 por Estados – 2005 a 2007 (m³). Fonte: ANP/SRP. Notas: (m³) = metro cúbico

No Brasil, a produção de biodiesel em escala industrial começou após a introdução de biocombustível de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela sua legalização pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. E já no primeiro ano em 2005 teve uma produção de 736 m³, aumentando para 399.243 m³ em 2007 (Tabela 4.4).

A capacidade autorizada de plantas de biodiesel no Brasil em maio de 2008 chegou a 2.833.610 m³ e o número de plantas com autorização para produção de biodiesel pela ANP foi de 53 (Tabela 4.5).

Estado	Número de Plantas de Produção de Biodiesel	Capacidade de Produção Anual (m ³)
Mato Grosso	19	713.598
São Paulo	8	555.872
Rio Grande do Sul	4	532.200
Goiás	3	259.800
Bahia	2	208.500
Tocantins	2	116.100
Ceará	2	108.720
Maranhão	1	108.000
Piauí	1	81.000
Paraná	3	57.000
Pará	2	34.500
Minas Gerais	3	21.720
Rondônia	2	18.600
Rio de Janeiro	1	18.000
Total	53	2.833.610

Tabela 4.5 – Capacidade autorizada de plantas de produção de biodiesel no Brasil até 08/05/2008

Nota (1): Capacidade anual limitada de acordo com licença ambiental de operação vigente. Data da última atualização: 08/05/2008. 300 dias de operação

A partir do dia 1º de julho de 2008, o percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado aumentou de 2% para 3%. A decisão foi tomada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) A resolução foi publicada no Diário Oficial da União (Resolução número 2 de 13 de março de 2008).

O Brasil apresenta um grande potencial em oleaginosas nativas que podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de biocombustíveis possibilitando o crescimento tecnológico em pesquisas de ponta nessa área, de forma a atender comunidades isoladas não-atendíveis por rede elétrica convencional, o que poderia ser uma solução para o desenvolvimento sustentável.

5 Tecnologia Para Aproveitamento da Cadeia Produtiva de Dendê

Wilma de Araujo Gonzalez, Claudia Rosembach Machado, Nilson Belo Mendonça, Luiz Eduardo Pizarro Borges.

5.1 INTRODUÇÃO

O uso de energias renováveis para o atendimento de comunidades isoladas não-atendíveis por rede elétrica convencional poderia ser uma solução para a região amazônica. No entanto, implantar um projeto nesta região é um desafio devido à complexidade de logística e aos problemas políticos, socioeconômicos e culturais.

Partindo dessa premissa, em 2004 foi iniciado o projeto “*Geração de energia a partir de oleaginosas da Amazônia para atendimento a comunidades isoladas*”, financiado pelo MME/CT-ENERG/CNPq/PNUD/BID, tendo como estratégia:

- ♦ Utilizar os conhecimentos existentes em fontes renováveis de energia (figura 5.1) no IME/DCT/EB/MD como base para o desenvolvimento e defesa da Amazônia

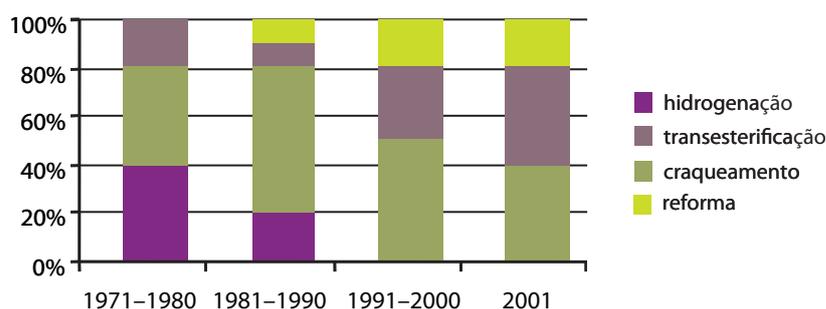


Figura 5.1 – Fontes renováveis de energia – IME.

- ♦ Usar a logística do Exército Brasileiro na região amazônica para implantação do projeto. O acesso à comunidade foi sempre realizado através do Comando Militar da Amazônia (CMA). A equipe contou com apoio do CIGS/CMA, através da disponibilização de embarcações do tipo “voadeira”, de pessoal para auxiliar nas missões e de equipamento de segurança.
- ♦ Promover a capacitação de recursos humanos e fomentar a pesquisa de alto nível em áreas de interesse estratégico para a defesa nacional, em áreas importantes, principalmente em regiões de fronteira.
- ♦ Executar este projeto piloto multidisciplinar através de parcerias entre os cursos de pós-graduação de Química, Mecânica, Elétrica e Cartografia do Instituto, com as instituições da Amazônia CIGS/CMA, EMBRAPA, FUCAPI, FAPEAM, SECT-AM e UFPA.

Este projeto possibilitou o desenvolvimento de inúmeras pesquisas, em escala de bancada, *scale-up* e instalação de uma usina piloto de biodiesel. A metodologia proposta neste projeto piloto utilizando

energia renovável para atendimento a comunidades isoladas considerou os seguintes aspectos:

- i. estudo locacional para definir a matéria-prima e o local onde seria instalada a usina de biodiesel
- ii. instalação da unidade de produção de biodiesel
- iii. escolha da comunidade isolada considerando a logística
- iv. necessidade de localização georreferenciada dos beneficiários.
- v. conhecimento mais apurado da carga dos beneficiários,
- vi. conhecimento da capacidade de pagamento dos beneficiários;
- vii. mapeamento do potencial da comunidade para geração de emprego e renda
- viii. escolha do local a ser instalado o sistema de geração e a rede elétrica.

5.2 PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de triglicerídeos (óleos ou gorduras) com um álcool para formar ésteres e consequentemente como subproduto o glicerol (ou glicerina) é conhecida como transesterificação. Nessa reação, ocorre a produção de um biocombustível e utiliza-se um álcool de baixo peso molecular, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol é mais frequentemente utilizado na Europa e EUA por razões de natureza físico-química e pela sua disponibilidade. Contudo, no Brasil defende-se o uso do etanol por ser renovável e muito menos tóxico que o metanol.

Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O tipo de catalisador e as condições reacionais são definidos a partir da qualidade da matéria-prima. Dependendo da acidez do óleo *in natura* define-se o processo, podendo-se usar catálise ácida ou catálise básica. Para óleos pouco ácidos (menor que 5%), o óleo é neutralizado previamente e o processo via catálise básica é normalmente utilizado. Se o óleo apresenta acidez intermediária (entre 5% e 20%) o processo é conduzido em duas etapas: primeiro uma reação de esterificação via catálise ácida e segundo uma reação de transesterificação via catálise alcalina. Se a acidez for muito elevada (acima de 20%) utiliza-se um catalisador ácido para a catálise simultânea das reações de esterificação e transesterificação. Independente de qual for a reação, um excesso de álcool (normalmente 100%) deve ser utilizado para deslocar o equilíbrio das reações no sentido de maior produção de biodiesel.

A Figura 5.2 mostra o esquema da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol. A estequiometria da reação é de 3 moles de álcool para 1 mol de triglicerídeo, contudo, conforme mencionado acima, na prática utiliza-se uma relação maior para aumentar o rendimento do produto.

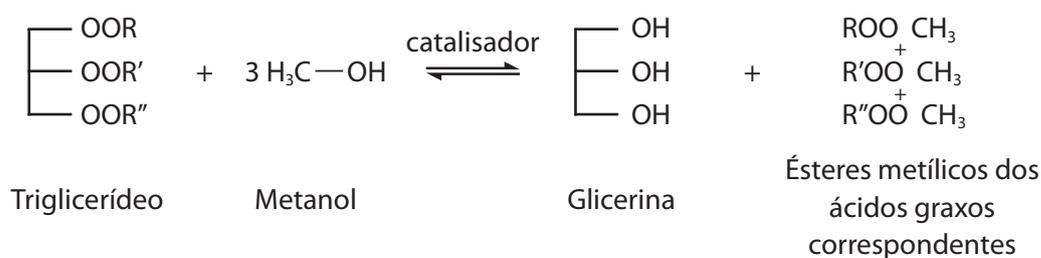


Figura 5.2 – Representação esquemática da reação de transesterificação

A reação de transesterificação catalisada por ácidos é menos conhecida e ainda é alvo de estudos. Na catálise ácida ocorre a protonação do grupo carbonílico da molécula do triglicerídeo, levando a formação de um carbocátion que após o ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico, eliminando o glicerol e formando um novo éster (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O mecanismo de transesterificação ácida é mostrado na figura 5.3.

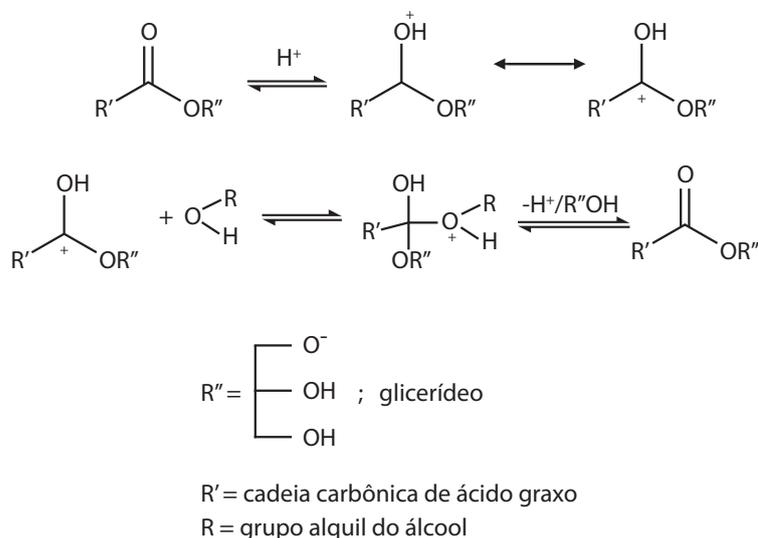


Figura 5.3 – Esquema de transesterificação via catálise ácida (SCHUCHARDT *et al.*, 1998)

CRABBE *et al* (2001) estudaram a influência de três variáveis: a razão molar metanol:óleo, a quantidade de catalisador e a temperatura da reação. Afetando a conversão óleo de dendê bruto em éster metílico utilizando a rota catalítica ácida, obtiveram conversão próxima a 97%, utilizando razão molar metanol:óleo de 40:1, 5% em massa de ácido sulfúrico em relação à massa de óleo e 95°C por 9 horas.

FURUTA *et al* (2004) prepararam catalisadores sólidos superácidos de sulfato de estanho, óxidos de zircônia e zircônia tungstato e empregaram estes catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol em temperaturas variando entre 200 e 300°C. Os autores constataram que o tungstato de zircônia-alumina é um catalisador sólido ácido promissor para produção de biodiesel devido ao seu alto desempenho com conversões acima de 90% para ambas esterificações.

FREEDMAN *et al* (1984), estudaram a transesterificação de óleo de soja com ácido sulfúrico como catalisador. Os autores só obtiveram conversões para éster satisfatórias com razões molares álcool:óleo elevadas, da ordem de 30:1. Esta razão molar foi usada para estudar a transesterificação com metanol, etanol e butanol, nas respectivas temperaturas de ebulição. O tempo de reação para se obter altas conversões foi de 3, 22 e 69 horas para os ésteres butílico, etílico e metílico, respectivamente.

ESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação geralmente é utilizada quando se dispõe de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres. À semelhança da reação de transesterificação, a reação utiliza alcoóis de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol. Apenas catalisadores ácidos podem ser utilizados para a reação de esterificação, uma vez que o uso de catalisadores básicos levaria

à neutralização dos mesmos pela acidez da matéria-prima, gerando sabões.

Destaca-se ainda, que a catálise ácida heterogênea é preferencial, pois além da atividade catalítica, também minimiza os custos de separação e purificação dos produtos da reação. O mecanismo para a reação de esterificação catalisada por ácido se desenvolve muito lentamente na ausência de ácidos fortes, mas alcança o equilíbrio em poucas horas quando um ácido ou um álcool posto sob refluxo com pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico (figura 5.4). O rendimento da reação de esterificação pode ser aumentado deslocando-se o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres, pela remoção de água da mistura reacional assim que ela é formada.

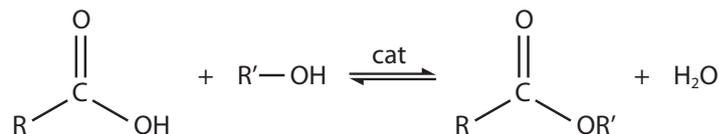


Figura 5.4 – Reação de esterificação de um ácido graxo com álcool

5.3 PROSPECÇÃO DE PROCESSOS

A geração de energia a partir de biomassa pode ser feita por vários processos empregando óleo vegetal, resíduos de biomassa, efluentes, subprodutos e/ou co-produtos de processos, sempre com a intenção de agregar valor à cadeia produtiva (figura 5.5).

A apresentação das pesquisas e produtos desenvolvidos e/ou em desenvolvimento serão apresentados por:

- tecnologias de produção do biodiesel
- tecnologias de aproveitamento da glicerina
- tecnologias de aproveitamento do sabão
- tecnologias de aproveitamento da biomassa para produção de biocatalisador;
- tecnologias de aproveitamento da biomassa para produção de carvão ativo.

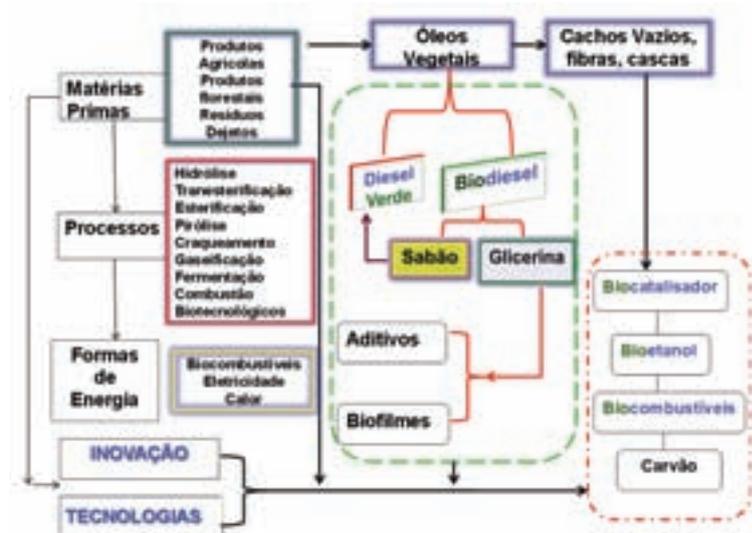


Figura 5.5 – Cadeia produtiva de aproveitamento de biomassa

5.4 ANÁLISE DO ÓLEO VEGETAL

A análise da matéria-prima é fundamental para se definir o procedimento e o processo para produção de um biocombustível. De acordo com a ANP para que se consiga produzir um biodiesel que atenda às especificações, deve-se utilizar como insumo um óleo vegetal com, no máximo 1% de acidez. Portanto, a primeira etapa para a produção de biodiesel independente do tipo de óleo vegetal, é analisar a matéria-prima através da determinação da acidez.

Através desta determinação será possível definir o tipo de pré-tratamento desta matéria-prima e/ou o processo de produção do biocombustível que poderá ser a transesterificação por catálise básica e/ou ácida (homogênea ou heterogênea) e/ou a esterificação dos ácidos graxos livres, conforme mostra a figura 5.6.

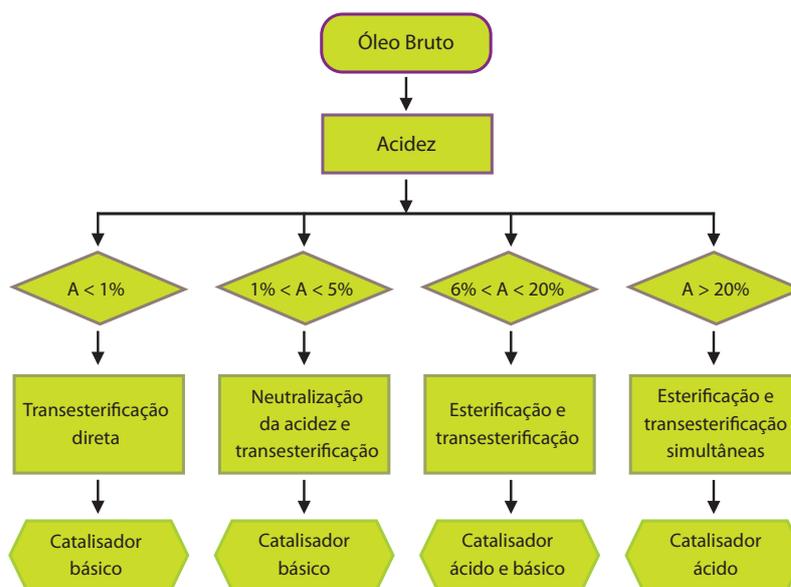


Figura 5.6 – Esquema para definição do processo. A= acidez

Além do tipo de catalisador, se ácido ou básico, ele pode ainda ser homogêneo e heterogêneo. Na catálise homogênea, o catalisador e o substrato estão na mesma fase. Como exemplos de catalisadores ácidos tem-se HCl, H₂SO₄ e de catalisadores básicos os hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de Na ou K. Já na catálise heterogênea, o catalisador e o substrato não estão na mesma fase, o que permite facilmente a separação do catalisador após a reação. Como exemplos de catalisadores heterogêneos podem ser citados os ácidos zircônia-alumina dopada com tungstênio e os básicos CaO, Ca(OMe)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃. Portanto, a comparação entre os catalisadores homogêneos (líquidos) e heterogêneos (sólidos) serve para ajudar na escolha do catalisador mais adequado para o processo a ser estudado. As vantagens e desvantagens de cada tipo de catalisador estão apresentadas na Tabela 5.1.

Catalisadores Homogêneos	Catalisadores Heterogêneos
<p>Básicos ou alcalinos facilmente manipuláveis;</p> <p>Menos corrosivos que os catalisadores ácidos homogêneos</p> <p>Número maior de etapas na produção de biodiesel;</p> <p>Maior produção de resíduos provenientes da neutralização do catalisador, da purificação do produto e recuperação da glicerina</p>	<p>Podem ser utilizados na transesterificação de óleos vegetais que possuem altos teores de ácidos graxos;</p> <p>Redução significativa do número de etapas de purificação;</p> <p>Possibilita a reutilização do catalisador;</p> <p>Evita a corrosão da planta;</p> <p>Facilita a purificação da glicerina</p> <p>Requer maior tempo de reação e temperaturas elevadas; e</p> <p>Plantas industriais mais sofisticadas</p>

Tabela 5.1 – Vantagens e desvantagens do uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos. Adaptado de Palestra Prof. Dr. Ulf Schuchardt, UNICAMP.

5.5 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO

A partir da análise do óleo vegetal descrita acima, o pré-tratamento do óleo bruto pode ser definido. Este pode envolver as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, com medidas de acidez antes e depois do processo (figura 5.7).

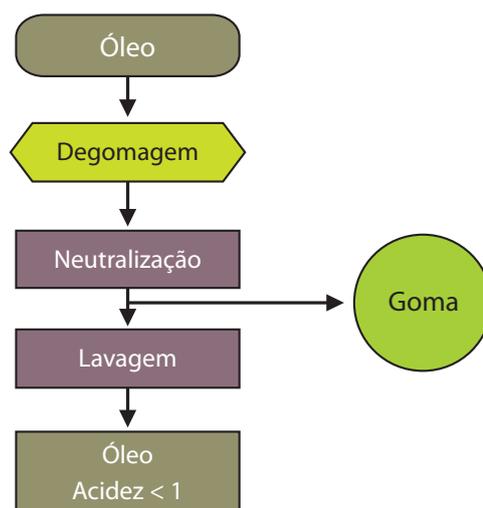


Figura 5.7 – Pré-tratamento do óleo bruto

A etapa de degomagem visa remover do óleo bruto os fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, que reduzem a quantidade de álcali durante a subsequente neutralização e as perdas nas outras fases do processo.

Alguns processos foram avaliados variando-se as quantidades de óleo e as concentrações das soluções, para otimizar, definir a melhor metodologia e verificar sua viabilidade para implantação industrial. Os processos avaliados foram:

1. Degomagem e neutralização com ácido fosfórico a 85% e solução de hidróxido de sódio 20% a frio
2. Degomagem e neutralização com ácido fosfórico a 85% e solução de hidróxido de sódio 20% a quente

3. Neutralização com álcool etílico P.A
4. Degomagem total
5. Degomagem e neutralização com fluxo de ar

Entre estes métodos o mais promissor foi o de degomagem e neutralização com fluxo de ar, adaptado do processo reprotado por Franz Kaltner. Este processo, descrito a seguir, está sendo usado, em rotina, na unidade piloto de biodiesel, instalada no Campo Experimental da Embrapa de Rio Urubu, CERU (Rio Preto da Eva, AM).

DEGOMAGEM E NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL BRUTO COM FLUXO DE AR

Inicialmente, é determinado o índice de acidez do óleo, usando o método descrito no *Manual de Biodiesel* (MME). Em seguida, aquecer o óleo até 60°C e adicionar uma solução de NaOH 10% correspondente à quantidade suficiente para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo. Aquecer novamente até a temperatura de 75°C e injetar lentamente ar para facilitar a granulação da borra. Desligar então o aquecimento e adicionar lentamente uma solução de NaCl a 10%, em quantidade corresponde a 15% do peso do óleo, sob agitação. Parar a agitação e adicionar em intervalos de 10 minutos uma quantidade de água correspondente a 15% do peso do óleo, a temperatura ambiente. Repetir este procedimento duas vezes. Separar a água / borra por decantação, lavar pelo menos mais três vezes com a temperatura de 60°C, separando a água após cada adição. Em seguida secar o óleo por evaporação.

ACIDEZ DO ÓLEO DE DENDÊ

Os óleos vegetais, especialmente os produzidos a partir de oleaginosas típicas do Norte e Nordeste do país, possuem elevada acidez. No caso específico do dendê, destaca-se como variável importante a acidez do óleo. Esta cultura exige que se disponha de uma indústria de processamento da produção (unidade de extração de óleo) o mais próximo possível da plantação. Tal exigência faz-se devido à necessidade de ordem técnica, uma vez que os frutos devem ser processados até 24 horas, no máximo 48 horas, após a colheita, com riscos acentuados de perda da qualidade do óleo causado por processos enzimáticos de deterioração e aumento da acidez do óleo. Ocorre um processo de hidrólise dos triacilglicerídios (óleo vegetal) que leva ao aumento do teor de ácidos graxos livres (figura 5.8), que são facilmente saponificáveis, devido à reação com uma solução quente de hidróxido de sódio produzindo o correspondente sal sódico do ácido carboxílico, isto é, o sabão.

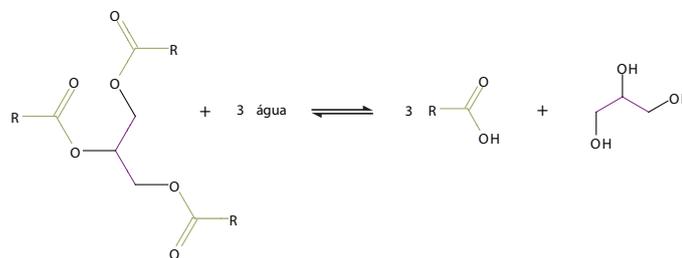


Figura 5.8 – Processo de hidrólise.

Para a definição do local de instalação de uma usina de biocombustível, especificamente, na Amazônia, deve-se mapear a região (estudo locacional) e considerar as questões de logísticas. Por exemplo, o Campo Experimental da Embrapa em Rio Urubu, município de Rio Preto da Eva,

Embrapa Amazônia Ocidental, CPAA, foi à região apontada como aquela que respondia às questões supracitadas para instalação de uma usina piloto de biodiesel. Esta região possuía uma plantação de 412 ha de palma e uma usina de extração de óleo de palma e palmiste, de modo que o tempo de colheita e de processamento para extração do óleo poderia ser o menor possível.



Figura 5.9 – Campo experimental da Embrapa, CERU; usina de extração de óleo de dendê; imagem CCD-CIBERS2; cena/ponto 172/103; de composição R3, G4, B2

Um estudo realizado no IME acompanhou a evolução da acidez do óleo bruto *in natura* em intervalos tempo pré-fixados, como mostra a figura 5.10. Observa-se que após 60 dias há um aumento progressivo do índice de acidez do óleo de palma provavelmente devido à sua oxidação e/ou à presença de formação de ácido livre pela presença de umidade. O uso de óleo bruto nestas condições de acidez se produzido por catálise básica poderia formar sabão e danificar os motores.

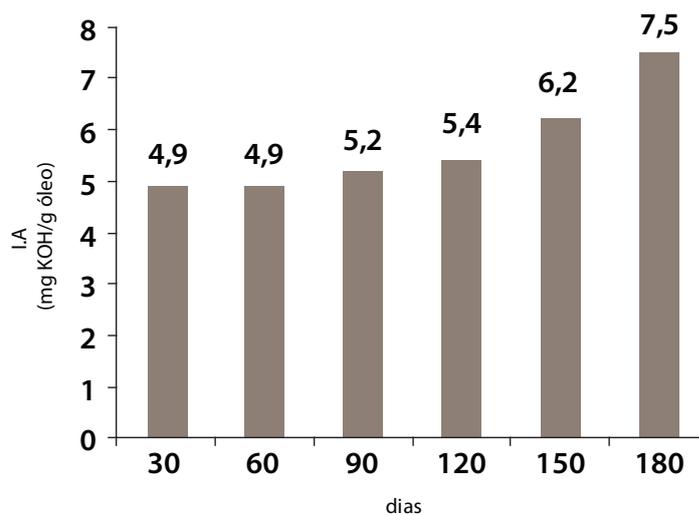


Figura 5.10 – Índice de acidez do óleo de palma bruto.

5.6 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A transesterificação alcalina é, de longe, o processo mais usado para a produção de biodiesel. Trata-se de um processo simples e de domínio público. O problema, no entanto, é o custo e a eficiência da etapa de separação das fases após a reação e a purificação dos produtos e co-produtos (principalmente para o caso do etanol) para que se atenda às especificações previstas pela ANP. É importante, portanto, concentrar esforços no desenvolvimento, na melhoria dos processos e dos equipamentos utilizados na separação de fases e purificação.

Além das questões relativas ao pré-tratamento em que a acidez do óleo bruto é um fator importante para a escolha do processo, o tipo de catalisador e as vantagens e desvantagens relativas à escolha do álcool, devem ser consideradas. Na tabela 5.2 são destacadas algumas questões relativas ao álcool.

Etanol	Metanol
Vantagens	Vantagens
Origem renovável	Menor custo
Produção nacional	Separação imediata da glicerina
Não tóxico	Pode ser produzido a partir do gás de síntese
Desvantagens	Desvantagens
Deve ser álcool desidratado	Tóxico
Processo de separação da glicerina mais complexo, o que implica em maior investimento para purificação do biodiesel	O Brasil é importador deste álcool
	Por questões de segurança, não deve ser usado em processos de produção de biodiesel em comunidade isolada

Tabela 5.2 – Vantagens e desvantagens relativas ao tipo álcool. Adaptado de Palestra Prof. Dr. Ulf Schuchardt, UNICAMP.

5.6.1 Reação de Transesterificação – Rota Etílica – Catálise Homogênea

ESCALA BANCADA

O procedimento de produção de biodiesel via transesterificação alcalina, rota etílica é apresentado no fluxograma da figura 5.11.

O teste catalítico para produção de um biocombustível de referência, foi realizado em um balão de fundo chato de três bocas com juntas esmerilhadas. Um condensador foi acoplado para manter refluxo constante. O reator foi imerso em um banho de óleo de silicone para a melhor troca térmica neste com termômetro no banho de silicone para acompanhamento da temperatura, como mostrado na figura 5.12.

Após a degomagem e neutralização do óleo vegetal, prepara-se separadamente a solução de catalisador (etóxido de sódio) a quente e só então adiciona-se ao óleo, também quente, contido no balão. A quantidade de catalisador (NaOH) utilizada fica em torno de 1% em relação ao peso do óleo. O teor de álcool pode variar com razões molares álcool/óleo entre 9:1 e 5:1; normalmente uma razão molar de 6:1 (equivalente a 100% de excesso de álcool) é usada na reação. O sistema

é deixado sob refluxo, em torno de 75°C, durante uma hora. Após esse tempo, transfere-se o efluente reacional para um funil de separação onde se inicia o processo de lavagem, que será detalhado no próximo passo.

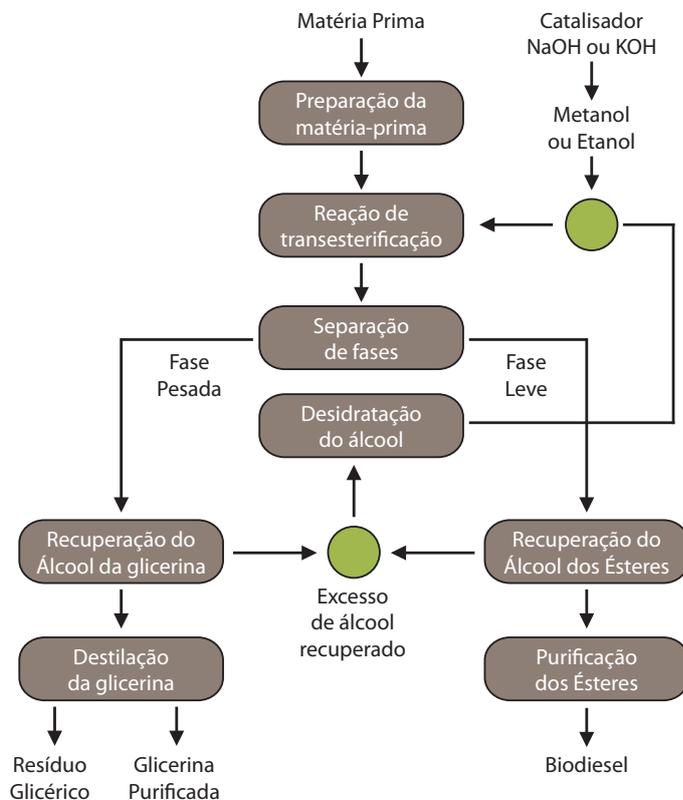


Figura 5.11 – Processo de produção de biodiesel.



Figura 5.12 – Aparelhagem de refluxo usada nas reações homogêneas.

LAVAGEM

A literatura apresenta vários métodos de lavagem. O objetivo é sempre evitar perda de biodiesel para a fase aquosa, o que pode ocorrer devido à formação de emulsões, agravada pela formação de sabões durante a reação ou ainda por excesso de água de lavagem ou de agitação. O primeiro método que pode ser usado consiste na adição de glicerina seguida de duas lavagens com água a 60°C. Este processo evita a formação de emulsão.

O segundo método consiste em lavar o produto reacional com água quente a 60°C por duas vezes. Este processo forma emulsão se a mistura for agitada.

O terceiro método consiste em lavar o produto à temperatura ambiente com uma solução diluída de ácido acético e água na primeira lavagem e duas outras lavagens com água. A separação da primeira lavagem ocorre com a formação de três fases distintas, sendo a inferior composta por água contendo acetato de sódio, a intermediária composta majoritariamente por glicerina e a superior por biodiesel. Neste processo não ocorre a formação de emulsão, mas ocorre o arraste de 10% a 30% de biodiesel na fase rica em glicerina (figura 5.13).



Figura 5.13 – Lavagem do biodiesel com solução de ácido acético; formação de três fases.

SECAGEM DO BIODIESEL

Após a separação da glicerina por decantação, em escala de bancada, o biodiesel pode ser seco com a adição de sulfato de sódio anidro e seco que, por sua vez, é separado por centrifugação. Alternativamente, o biodiesel pode ser seco por aquecimento a 130°C (ou a 100°C sob vácuo) por 30 minutos.

5.6.2 Reação de Transesterificação – Rota Etílica – Catálise Heterogênea

ESCALA BANCADA

Para os testes via catálise heterogênea devem ser usados reatores de aço inox tipo autoclave (Parr) com agitação mecânica ou magnética. Reatores tipo Parr de capacidade de 100 mL e 300 mL (figura 5.14) são adequados para este fim.

As reações com catálise heterogênea normalmente são conduzidas a temperatura, pressão e razão álcool:óleo mais elevadas. Valores comuns na literatura são 200°C de temperatura, pressão entre 5 e 10 bar e razão molar álcool:óleo entre 6:1 e 15:1. A quantidade de catalisador varia entre 3% e 20% em relação ao peso de óleo.

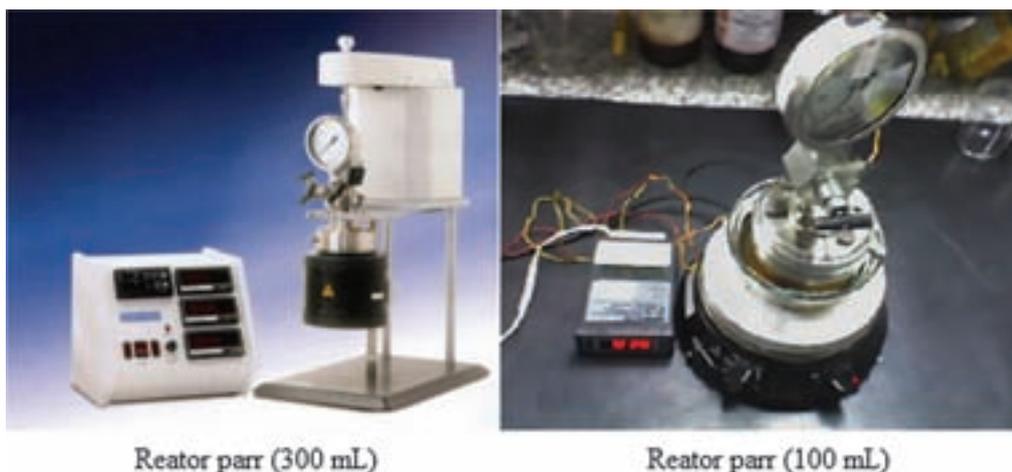


Figura 5.14 – Reatores do tipo Parr utilizados nos testes catalíticos.

Em muitos procedimentos a pressão do sistema corresponde à pressão de vapor do álcool. Alguns resultados obtidos a 200°C e pressão endógena são mostrados na tabela 5.3

Catalisador	Razão álcool/óleo	% Conversão (RMN)	T (h)
zircônia sulfatada dopada (Fe,Mn)	15:1	75	5
zircônia sulfatada	15:1	00	5
zircônia sulfatada	15:1	00	12
36% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	15:1	86	5

Tabela 5.3 – Testes catalíticos realizados a proporções álcool:óleo de 15.

A influência da pressão pode ser observada ao se comparar o resultado obtido com o catalisador de zircônia sulfatada na reação com óleo de palma que foi realizada a 200°C, sob pressão de 50 bar, com rendimento de 90,3%.

5.6.3 Reação de Transesterificação – Aumento de Escala

Os sistemas em escala de bancada apresentam várias limitações, principalmente na agitação e no controle de temperatura. O aumento de escala serve a dois propósitos: confirmar os resultados obtidos em escala de banca em condições mais próximas das condições industriais e gerar amostras em maior quantidade para testes e análises mais completos.

O aumento de escala dos processos de produção de biodiesel foi realizado em reatores piloto multipropósito com capacidades de 20 L e 50 L do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) (figura 5.15).



Figura 5.15 – Reatores pilotos com capacidades de 20 L e 50 L.

Estes reatores apresentavam uma série de limitações e inadequações ao processo e foram substituídos por um sistema batelada, projetado para permitir a execução de todas as etapas de produção do biodiesel num único equipamento. A tecnologia usada neste reator foi gerada no Instituto Militar de Engenharia (IME), assim como o desenvolvimento do projeto de uma primeira unidade, em aço inox, móvel, de 50 L de capacidade (figura 5.16).

O procedimento definido para esta unidade é basicamente o mesmo definido em escala de bancada sofrendo apenas algumas modificações. A abordagem de projeto privilegiou a simplicidade e o baixo custo, evitando-se o uso de componentes mais caros, como itens de controle e automação normalmente encontrados em unidades industriais. Em contrapartida, a unidade necessita de um pouco mais de assistência humana para funcionar. Cabe destacar que a unidade pode inclusive ser usada para recuperar e secar o etanol utilizado em excesso.

As maiores vantagens desta unidade são a sua simplicidade, baixo custo e robustez. Estas características fazem com que este tipo de unidade seja ideal para utilização em comunidades isoladas (figura 5.16).



Figura 5.16 – Unidade móvel de produção de biodiesel

5.7 USINA PILOTO DE BIODIESEL

A usina piloto de biodiesel está instalada em CERU, onde existe uma plantação de 412 ha de dendê, uma usina de extração de óleo, e uma comunidade de funcionários da Embrapa/CPAA e uma escola.

O vapor e a bacia de decantação de rejeitos utilizados pela usina piloto de biodiesel são da unidade de extração de óleo de dendê (figura 5.17). Cabe destacar que a caldeira da unidade é alimentada com os rejeitos da própria unidade.





Figura 5.17 – Usina piloto de CERU.

O fluxograma e o *lay-out* da usina piloto estão mostrados nas figuras 5.18 a 5.20. A unidade é completa, sendo projetada para executar todas as etapas do processo de produção, do pré-tratamento do óleo bruto até o acabamento do biodiesel, incluindo a recuperação e secagem do álcool.

Apesar de executar todas as etapas descritas acima, a unidade é bem simples e robusta. Em termos de controle, existem apenas indicações básicas de temperatura e pressão, sem nenhuma automação. O controle é todo manual, com o operador tendo que atuar no acionamento de todos os equipamentos (bombas, agitadores, válvulas, trocadores de calor).

Cabe destacar como diferencial o fato da unidade possuir um sistema completo de recuperação e secagem do etanol utilizado em excesso. A secagem é feita com auxílio de um leito de peneira molecular, material adsorvente com grande capacidade para retenção de água. Este material é regenerado no local e pode ser utilizado por inúmeros ciclos.

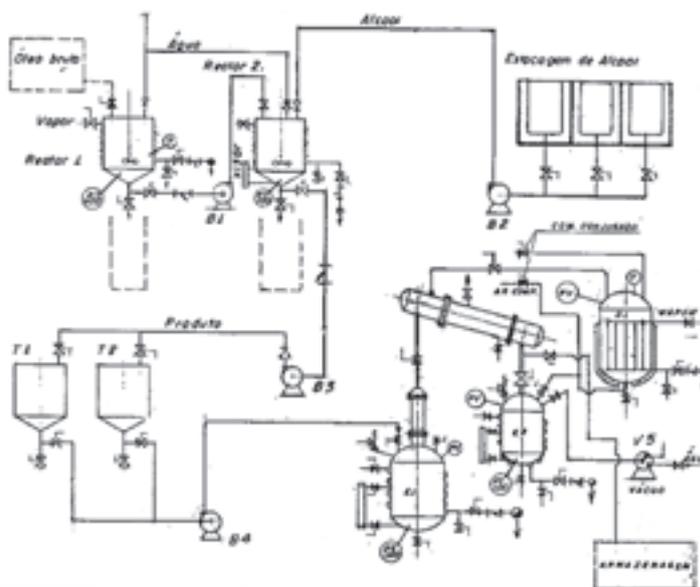


Figura 5.18 – Fluxograma da unidade de 1.000 litros por batelada.

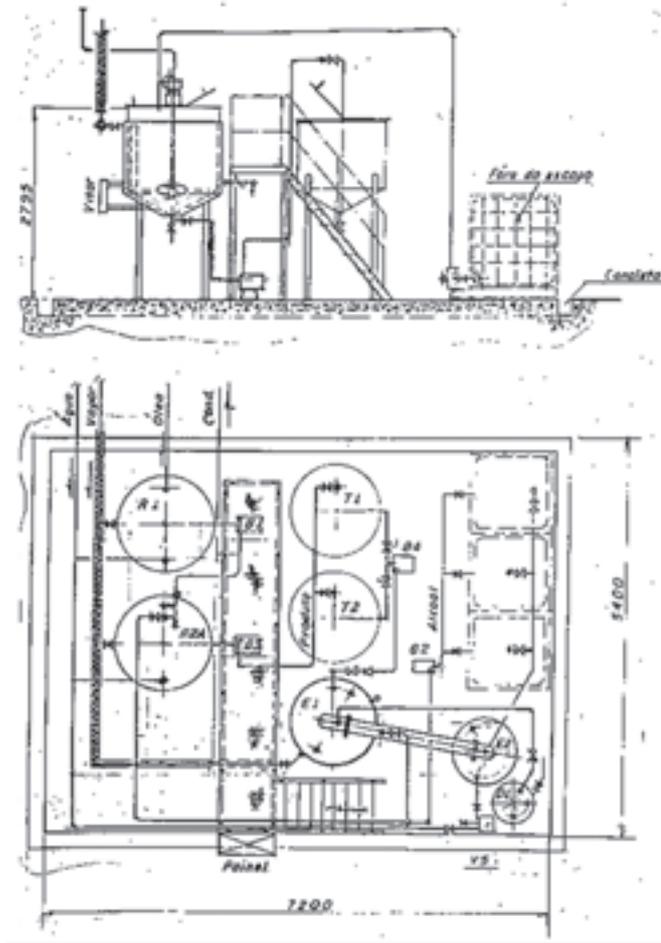


Figura 5.19 – Lay-out da unidade de 1.000 litros por batelada.



Figura 5.20 – Unidade de 1.000 litros por batelada (CERU/Embrapa).

Em condições ideais, esta usina pode produzir até três bateladas por dia, ou seja, até 3.000 litros de biodiesel por dia. Esta produção poderia gerar energia elétrica para suprir as necessidades do CERU, da comunidade local e ainda algumas comunidades de Rio Preto da Eva.

5a Tecnologia de Aproveitamento de Co-Produto da Palma como Catalisador para Produção de Biodiesel Dendê

Autores: Raquel Medeiros da Silva e Wilma de Araujo Gonzalez

INTRODUÇÃO

A energia é um fator determinante do desenvolvimento econômico de um país, contudo a crise energética tem nos impulsionado a atentar quanto à urgência de pesquisas nesta área. Nesse cenário, destaca-se a produção do biodiesel, que são ésteres de ácidos graxos que podem ser utilizados como combustíveis em motores de ciclo diesel sem que sejam requeridas alterações mecânicas significativas. Além disso, esse biocombustível proporciona elevadas reduções na emissão de poluentes, quando comparado com diesel puro, vantagem essa associada ao fato de o seu uso provocar decréscimo na emissão de gases de efeito estufa. Este apresenta ainda propriedades de lubrificantes e índice de cetano (60) superiores ao diesel fóssil.

Grande número de estudos sobre reações de transesterificação com diferentes óleos vegetais podem ser encontrados na literatura (KARMEE *et al*, 2005; RAMADHAS *et al*, 2004). Utilizando catalisadores ácidos (H_2SO_4) e catalisadores básicos (KOH e NaOH) convencionalmente, adotados devido à eficácia e ao custo (CRABBE *et al*, 2001, ENCINAR *et al*, 2002, TOMASEVIC *et al*, 2003, VICENTE *et al*, 2004).

O dendê por ser uma cultura perene com elevado teor de óleo em seus frutos é uma oleaginosa potencial para produção de biodiesel, especialmente na Região Norte do Brasil, que apresenta clima e condições propícias para essa cultura. Na etapa de extração do óleo de palma são obtidos além do óleo proveniente da polpa e amêndoa do fruto, efluentes sólidos e líquidos. Devido a esse fato, este trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade de utilização de um sistema, que emprega o efluente sólido da agroindústria do dendê para transesterificação do óleo de palma, por rota etílica. Este efluente são as cinzas provenientes da biomassa obtidas como produto da queima nas caldeiras, na EMBRAPA-CERU, A finalidade é otimizar o processo, através do aproveitamento do rejeito sólido da palma, como matéria-prima para substituição de catalisadores convencionais usados na reação de transesterificação.

EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Numa das etapas do processamento do óleo de palma utiliza-se a biomassa de palma como material combustível, fornecida pela EMBRAPA-Amazônia Ocidental, para o aquecimento de caldeiras. Este material foi usado como catalisador, da reação realizada a temperatura de 673–873K, em mufla por 12 a 16 h, com taxa de aquecimento de 283 K/min.

Caracterização do catalisador

O catalisador foi caracterizado pelas técnicas físico-químicas de difração de Raios X, medida da superfície específica (método de BET), absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura e

espectrometria de Raios X por dispersão de energia (EDS).

Testes Catalíticos

Inicialmente, deixou-se o catalisador em uma estufa para secar durante 1 hora. O óleo de palma, degomado, etanol absoluto P.A. (VETEC) e as cinzas de dendê foram colocadas em um reator sob refluxo (351,5K) por 2 e/ou 4 horas sob agitação magnética. As concentrações de catalisador adotadas foram de 5% a 10% em relação à massa de óleo e à razão molar etanol/óleo de 30:1. Após o término da reação, foram realizadas lavagens sucessivas com água destilada para a separação e purificação dos produtos. A fase orgânica foi separada e aquecida até a completa evaporação do resíduo de etanol e água.

Análise do óleo de palma e do biodiesel

O índice de acidez da matéria-prima e do biodiesel foi determinado por titulação contra uma solução de KOH, de acordo com o prescrito pelo método IUPAC.

Resultados

A análise do difratograma do efluente sólido apresenta raias características da sílica tridimita, sistema monoclinico (Ficha 88-1535), as raias características do pentóxido de fósforo, sistema ortorômbico (Ficha 87-0952). Além das raias indicativas de um composto tipo mica (Ficha 78-1928), foi observada também uma banda larga indicativa da presença de sílica amorfa. Esta cinza apresentou superfície específica de 3,1 m²/g, com distribuição heterogênea de mesoporos na faixa de 20-300Å. A baixa superfície deve-se, provavelmente, à presença de mica presente neste material conforme mostram os resultados de DRX.

O resultado da análise química deste efluente sólido está apresentado na tabela 1. Observa-se o alto teor de metais alcalinos e alcalinos terrosos, responsável pela basicidade do material; possibilita o seu uso como catalisador da reação de produção de biodiesel. Esta composição química está de acordo com aquela feita por FERREIRA *et al*, 1998, que identificou os macronutrientes presentes nos resíduos gerados pela agroindústria da palma.

Composição Efluentes Sólido da Palma	
Compostos	Concentração (p/p%)
SiO ₂	11,7-46
Al ₂ O ₃	0,4-1,1
Fe ₂ O ₃	1,0-3,4
P ₂ O ₅	2,4-13,5
CaO	3,7-12,5
MgO	2,8-4,9
K ₂ O	12,0-37,0
Na ₂ O	0,1-0,6

Tabela 5.4 – Resultado da análise química dos efluentes sólidos da palma.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, estão mostradas na figura 5.21. As regiões da amostra analisadas estão assinaladas e o resultado da análise, obtida por EDS, de cada região, está apresentado como porcentagem na forma de histograma. Observam-se

aglomerados de morfologia heterogênea, cuja composição semi-quantitativa é concernente com os resultados de análise química obtidos por absorção atômica.

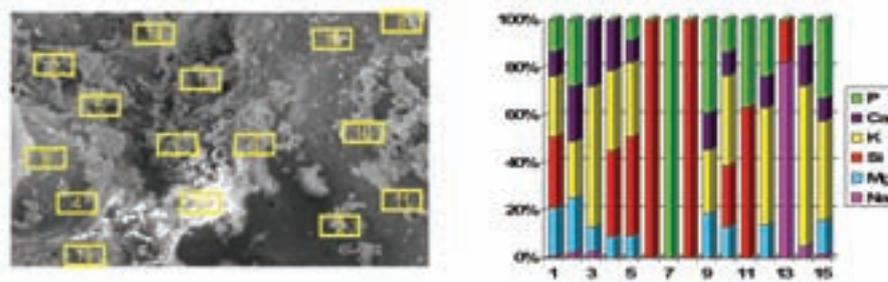


Figura 5.21 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura e histograma de composição semi-quantitativa das cinzas do dendê.

Esta cinza analisada por espectroscopia de infravermelho apresentou vibrações características de grupos funcionais da lignina, hemicelulose e celulose (figura 5.22).

As vibrações presentes na cinza são características dos grupos metil e metileno ocasionadas pelos estiramentos em 2.924 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$, as absorções em 1.659 cm^{-1} e 1.633 cm^{-1} podem caracterizar a presença de cetonas; já as bandas entre 1.600 e 1.445 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos. As bandas atribuídas aos estiramentos C-O de éteres, alcoóis e fenóis são respectivamente $1.115 - 1.118\text{ cm}^{-1}$ e 1074 cm^{-1} . O estiramento do grupamento carbonila em 1.747 cm^{-1} , 1.797 cm^{-1} é devido aos grupamentos acetyl dos grupos cetonas e aldeídos de absorção entre 900 e 700 cm^{-1} ; esta relacionada à substituição aromática provavelmente devido à estrutura da lignina, figura 2. A presença destes compostos explica o alto teor de carbono encontrado por análise química devido provavelmente à combustão incompleta da biomassa.

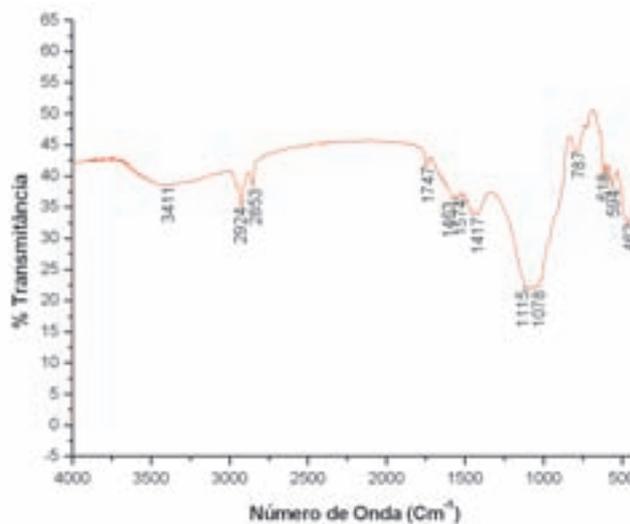


Figura 5.22 – Espectros na região do infravermelho das cinzas.

A cromatografia de camada delgada (Camada fina) CCD é uma técnica bastante simples que pode ser utilizada de forma qualitativa, mas bastante eficiente, para avaliar se a conversão em ésteres etílicos foi completa, isto é, se houve a formação de biodiesel. Através dos rfs (fator de retardamento) das substâncias determinadas e identificadas pela visualização do cromatograma, pode-se identificar o término da reação e também se a metodologia de purificação estava sendo

adequada, visto que as manchas de mono e di-glicerídeos desapareciam se o produto estivesse adequadamente purificado (figura 5.23).

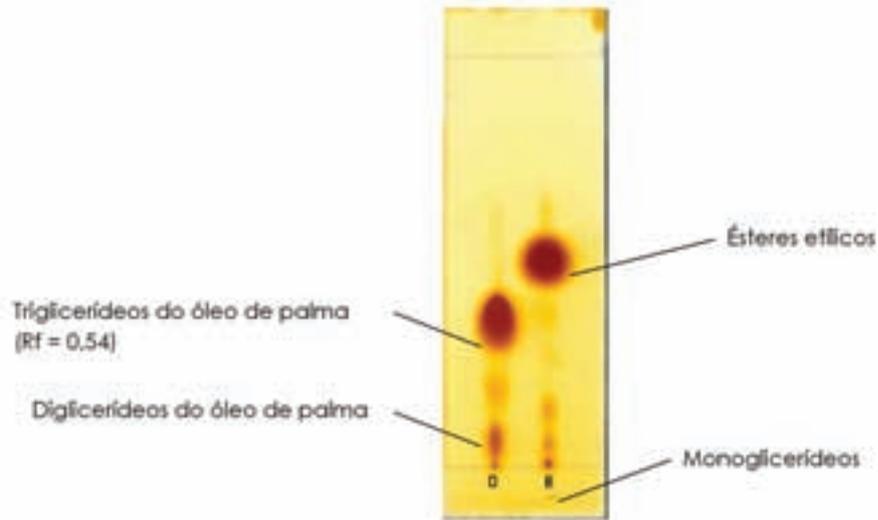


Figura 5.23 – Cromatograma do óleo de palma (O) e do biodiesel (B)

A conversão em biodiesel foi determinada através da espectroscopia por RMN de prótons espectrômetro VARIAN modelo UNITY 300, 300 MHz. Como solvente usou-se o clorofórmio deuterado, usando TMS como referência interna.

A comparação dos espectros de RMN ^1H do biodiesel com o do óleo bruto mostra o desaparecimento das moléculas de triglicerídeos, representadas pelo multiplete na faixa de 4 a 4,4 ppm, e o aparecimento de um quadruplete característico de éster etílico na faixa de 4 ppm.

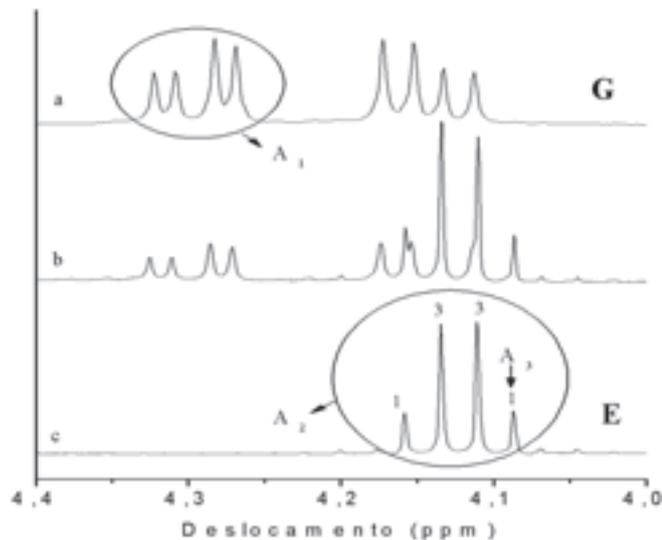


Figura 5.24 – Espectros de RMN das moléculas de triglicerídeo (G) e do biodiesel (E)

Segundo CARVALHO *et al*, 2005 a relação da integração das áreas características dos triglicerídeos com as regiões características dos ésteres etílicos, possibilita a quantificação do teor de biodiesel obtido experimentalmente. A análise da figura 5.25 mostra que a cinza apresentou

conversão de biodiesel acima de 92% independente da diminuição do teor de catalisador, isto se deve provavelmente ao alto teor de álcalis presente.

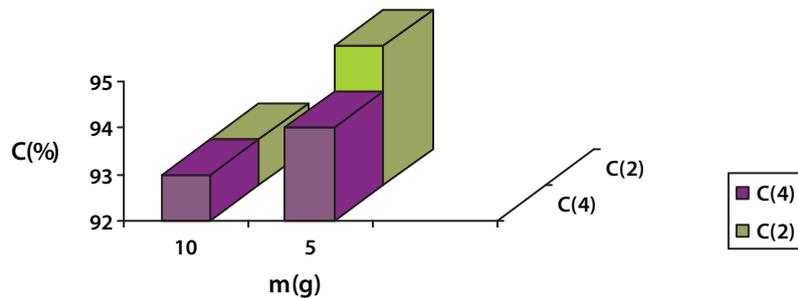


Figura 5.25 – Conversão em ésteres etílicos utilizando-se as cinzas de dendê em função da massa de catalisador

CONCLUSÃO

No caso específico de aplicação na região amazônica em que a planta de biodiesel está ao lado da usina de extração, a aplicação deste rejeito ou co-produto da palma seria importante devido à dificuldade e alto custo do transporte na região; seria possível substituir os catalisadores convencionalmente usados no processo. Assim, a utilização das cinzas provenientes do uso do efluente sólido do processo de extração do óleo de palma como combustível, é um catalisador promissor, pois além de apresentar alta conversão é ecologicamente correto e agrega valor ao processo, pois pode ser usado como um substituto do catalisador básico convencional de NaOH e/ou KOH no processo de obtenção do biodiesel por transesterificação.

COMO CONSEQÜÊNCIA DESTA PESQUISA FORAM GERADOS:

- ♦ Depósito de patente intitulada “Catalisador e Processo para a Transesterificação de ésteres de ácidos graxos”, no INPI sob o número P10603904, em 2006;
- ♦ Dissertação de Mestrado, intitulada “Avaliação das Cinzas provenientes da queima dos cachos de dendê como catalisador”, IME, 2006

6 Rotas Tecnológicas para o Aproveitamento da Glicerina

6a Rotas Biotecnológicas para o Aproveitamento da Glicerina

Wilma de Araújo Gonzalez e Cláudia Maria Campinha dos Santos

6.1 INTRODUÇÃO

Segundo a resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, a adição de biodiesel ao óleo diesel na proporção de 3% (B3), em volume, foi iniciada a partir de 1º de julho de 2008 (ANP, 2008).

Portanto, há a necessidade de se produzir cerca de 1,2 bilhões de litros de biodiesel, o que significa a geração de 120 milhões toneladas/ano de glicerina.

Além disso, em 2013 a partir do uso de B5, a situação ficará mais crítica, pois serão produzidas 150 mil toneladas de glicerina. A questão é o que fazer com tanta glicerina, já que o mercado não conseguirá sozinho absorver a enorme produção. Destaca-se, portanto a busca de novas aplicações para os grandes volumes de glicerina no mundo (Cadernos NAE nº 2, 2005).

De acordo com levantamento da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), a capacidade de produção das indústrias químicas é de 35,8 mil toneladas ao ano, mas a produção situa-se em torno de 12,9 mil, para um consumo anual de 13,5 mil toneladas. Desse volume, 48,9% são destinados à produção de cosméticos. Outros 14,5% são utilizados pela indústria



Figura 6.1 – Cadeia de produção do biodiesel.

farmacêutica, 11,9%, pelo setor de tintas e vernizes e o restante é vendido a outros segmentos. Prevalece a questão: o que fazer com este excedente de glicerina, já que o mercado atual não absorve a elevada produção prevista? (Biodiesel Br,2007).

Portanto, alguns desafios tecnológicos surgem quando se observa cadeia produtiva do biodiesel (figura 6.1) verifica-se que o aproveitamento dos co-produtos, a saturação do mercado da glicerina e a destinação dos resíduos das matérias-primas geradas durante o uso da biomassa para a produção do óleo vegetal são óbices que devem ser superados.

Atualmente, os preços da glicerina originada da produção de biodiesel vêm sofrendo forte pressão de queda em função da elevação da oferta, especialmente nos mercados europeu e americano, o que, muitas vezes, torna o seu processo de refino economicamente inviável, particularmente quando essas unidades são de pequena escala e estão localizadas distantes dos centros de refino e do mercado consumidor dessa matéria-prima (ROBRA *et al*, 2006).

Segundo fontes ligadas às indústrias químicas, o preço médio da glicerina, que em 2005 chegou a R\$3,00 o quilo, hoje sai entre R\$1,60 e R\$1,70. Nas regiões onde há usinas de biodiesel o valor médio cai para R\$0,60 a R\$0,70 o quilo. Portanto, “muitas usinas preferem se livrar dos estoques de glicerina a qualquer preço, porque não está em seu foco de negócios” (Biodiesel Br,2007).

Portanto, do ponto de vista econômico o desenvolvimento de um processo que permita, a baixo custo, a purificação e o aproveitamento desse efluente líquido e principalmente da glicerina nele contida, possivelmente tornará o processo de obtenção do biodiesel mais competitivo no mercado de combustíveis.

A busca pelo desenvolvimento de novas rotas para o aproveitamento dos co-produtos do biodiesel faz-se necessária para gerar valor agregado à cadeia produtiva, tornando-a auto-sustentável do ponto de vista econômico e tecnológico, o que seria uma ótima saída.

Pesquisas inovadoras realizadas pelo Grupo de Catálise do IME para o aproveitamento dos subprodutos gerados na cadeia produtiva do biodiesel apresentaram resultados promissores como, por exemplo, catalisadores alternativos, utilizando as cinzas da queima do cacho de dendê e a utilização da glicerina na elaboração da base glicerínada de sabonetes como forma de renda para comunidades isoladas na Amazônia (figura 6.2)(GONZALEZ *et al*, 2006).



Figura 6.2 – Oficina para confecção de sabonetes, forma de renda para a comunidade isolada de São Francisco de Mainá – Amazônia.

Nos últimos anos, têm-se assistido a um grande e rápido desenvolvimento na área da Biotecnologia, com o aparecimento de novos processos em nível industrial que recorrem a microrganismos. O uso de microrganismos no aproveitamento dos co-produtos representaria um aumento na competitividade do biodiesel no mercado de combustível, pelo fato de promover menor poluição do meio ambiente, além de ser de baixo custo.

Sendo assim, o presente estudo teve por objetivo o aproveitamento da glicerina gerada na obtenção do biodiesel de dendê, através de sua biotransformação, com a finalidade de agregar valor e desenvolver a cadeia produtiva, colaborando para garantir um desenvolvimento econômico sustentável.

Entende-se por biotransformação ou biocatálise todos os processos biotecnológicos que usam catalisadores biológicos em etapas de conversão química. Estes catalisadores são em geral enzimas ou células inteiras de microrganismos (WALSH, 2001).

Cabe esclarecer, que neste trabalho foram utilizados no processo de biotransformação fungos *in natura*, pois o uso de enzimas comerciais encareceria o processo.

6.2 BIOTRANSFORMAÇÃO DO EFLUENTE LÍQUIDO DO BIODIESEL DE DENDÊ

O efluente líquido utilizado neste trabalho caracteriza-se por líquido de coloração amarela constituído de glicerina, traços de NaOH, ésteres e etanol, resultante da produção de biodiesel do óleo de dendê da região amazônica (figura 6.3).

No processo de biotransformação do efluente líquido, sem tratamento prévio, foram utilizadas cepas de *Penicillium corylophilum*, isoladas de dípteros, originárias da Coleção de Culturas de Fungos da FIOCRUZ, depositadas na Coleção de Microorganismos do IME como Pcl14 e Pcl15.

As cepas encontravam-se preservadas em óleo mineral e para a reativação e manutenção das mesmas, foram feitos repiques periódicos, em duplicata, em placas de Petri contendo cerca de 20 mL de meio de cultura aveia-agar. As placas foram incubadas a 25°C por sete dias.

Na biotransformação foram utilizados, em duplicata, erlenmeyers de 250 mL, contendo 100 mL do efluente líquido sem tratamento prévio. Em seguida foram transferidas duas frações, com aproximadamente cinco mm de diâmetro, de culturas esporuladas de *P. corylophilum*, cultivadas previamente em placas de Petri com meio aveia-agar. Os frascos foram incubados à temperatura ambiente por períodos de 30 e 60 dias. O mesmo procedimento foi adotado para o padrão de referência com exceção da inoculação da cepa fúngica.

Observou-se que após a biotransformação houve mudança no aspecto físico do efluente líquido de referência que passou a ser pastoso com coloração branco perolado (figura 6.4).

As amostras do efluente líquido antes e após a biotransformação foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C desacoplado, usando inicialmente clorofórmio e depois etanol deuterados e Tetrametilsilano (TMS) como referência interna; por espectroscopia de infravermelho, utilizando placas de KBr a 1% e Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, nas condições cromatográficas isoterma a 100°C por 1min, 2°C /min até 280°C /10 min, gás de arraste Hélio com vazão de 1 ml por min e coluna cromatográfica HP-5MS. A figura 6.5 mostra as análises dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C do padrão de referência (efluente líquido sem fungo).

Os assinalamentos dos principais sinais observados nos espectros da figura 6.5. são apresentados na Tabela 6.1.

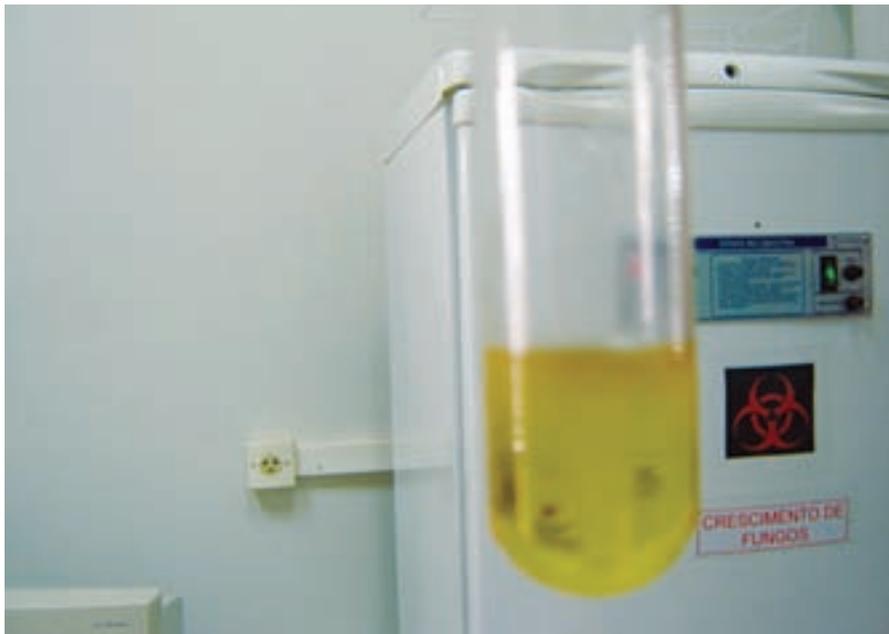


Figura 6.3 – Aspecto físico do efluente líquido, subproduto do biodiesel de dendê.

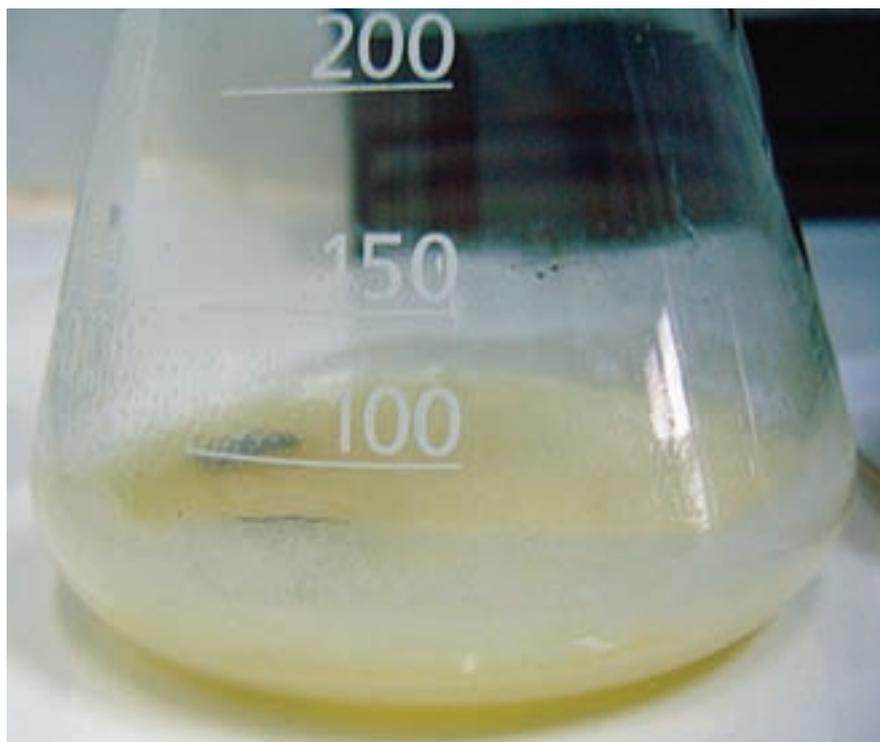


Figura 6.4 – Aspecto do co-produto após a biotransformação.

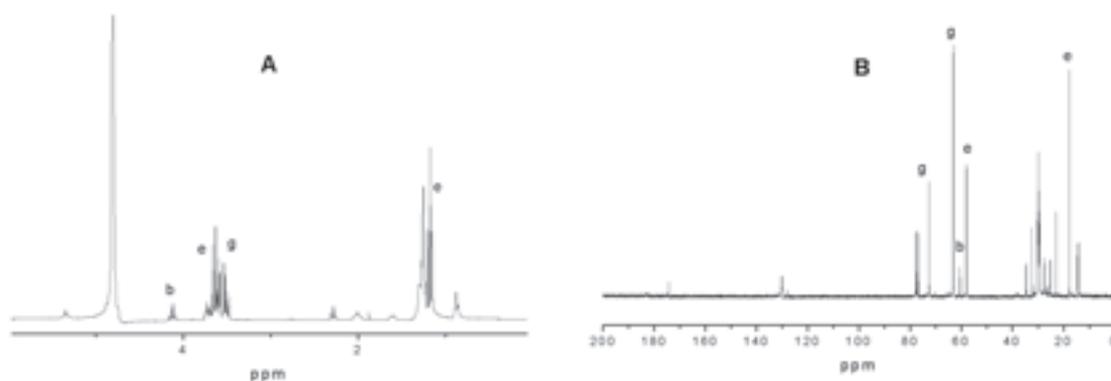


Figura 6.5 – Espectros de RMN do efluente líquido de referência: ^1H (A) e ^{13}C (B), onde b (biodiesel), e (etanol) e g (glicerina).

δ ^1H (ppm) (multiplicidade)	δ ^{13}C (ppm)	sinal
3,4 (s)	72,4	CH (glicerina)
3,3 (m)	63,0	CH ₂ (glicerina)
4,1 (q)	60,3	CH ₂ (biodiesel)
3,6 (q)	57,9	CH ₂ (etanol)
1,2 (t)	17,8	CH ₃ (etanol)

Tabela 6.1 – Assinalamentos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do efluente líquido de referência.

s = singlete; m = multiplete; t = triplete; q = quarteto

Após trinta dias de inoculação foram feitas análises dos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H , utilizando como solvente o clorofórmio deuterado. Os espectros de ^{13}C são mostrados nas figuras 6.6 e 6.7, da biotransformação por Pcl14 onde se observa o desaparecimento dos sinais em $\delta 18,0$ e $\delta 58,0$ ppm, região característica de CH₃ e CH₂ de etanol.

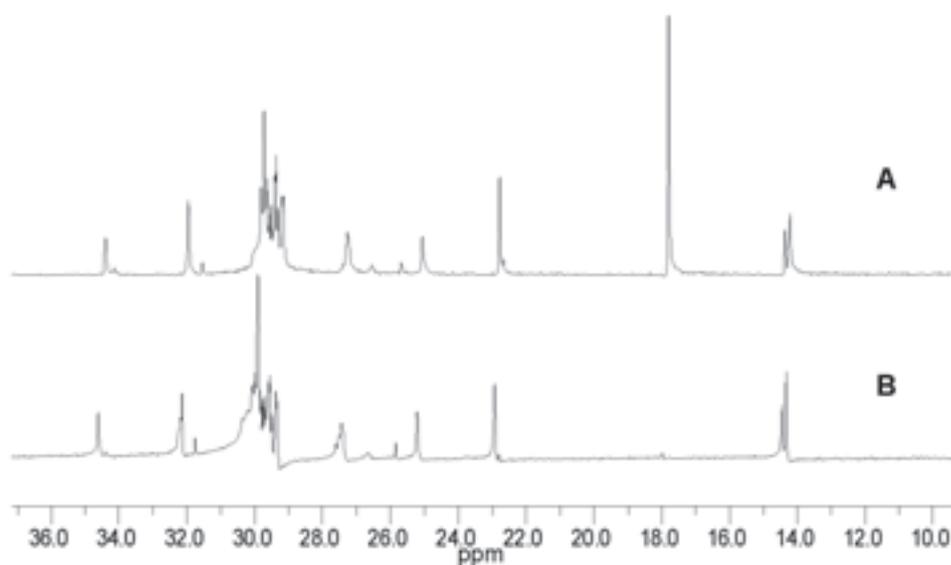


Figura 6.6 – Expansão do espectro de RMN de ^{13}C do efluente líquido de referência (A) mostrando um singlete na região de $\delta 18,0$ ppm, ausente no efluente líquido biotransformado (B).

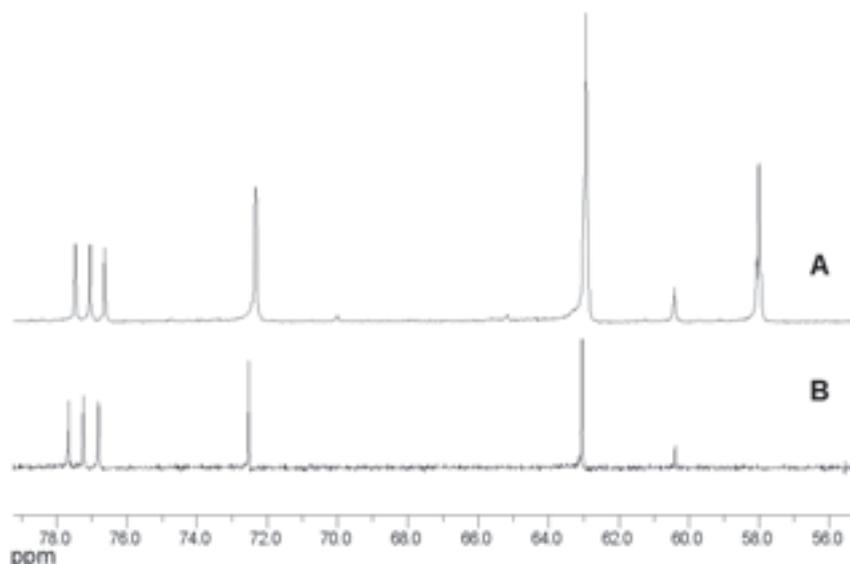


Figura 6.7 – Espectro de RMN de ^{13}C do efluente líquido de referência (A) e do efluente líquido biotransformado (B).

Como amostras do efluente líquido biotransformado por Pcl_{15} não eram solúveis em clorofórmio, utilizou-se etanol deuterado e verificou-se no espectro de RMN de ^{13}C , em $\delta_{25,60}$ ppm a presença de sinal característico de CH_2 entre duplas ligações conjugadas, corroborado pelo espectro de ^1H pela presença de um triplete em $\delta_{2,8}$ ppm (figura 6.8).

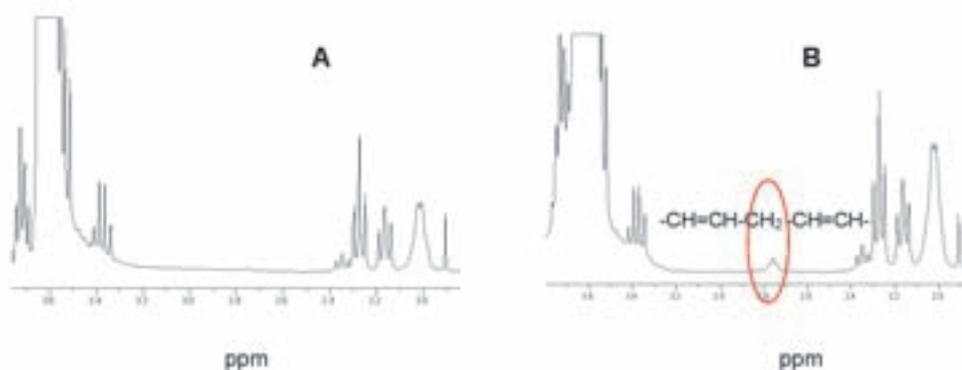


Figura 6.8 – Expansão do espectro de RMN de ^1H evidenciando triplete em $\delta_{2,8}$ ppm correspondendo a CH_2 entre duplas conjugadas (A) ausente no co-produto e (B) presente no co-produto biotransformado

Nos espectros de Infravermelho (IV) após a biotransformação foi verificado na região em torno de 3.400 cm^{-1} uma banda forte e larga correspondendo à deformação axial de OH, resultante de associação polimérica, sugerindo ligações de hidrogênio. As absorções na região de $1.300 - 1.050\text{ cm}^{-1}$ são correspondentes à deformação axial de C-O de ésteres saturados e insaturados, enquanto aquelas em 1.739 cm^{-1} estão associadas à deformação axial de C=O de ésteres e as de número de onda entre 666 e 673 cm^{-1} são vibrações de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ em configuração cis. Estes resultados indicam a presença de ésteres insaturados na posição cis e ausência de vibrações relativas a carbonila de ácidos graxos (figura 6.9).

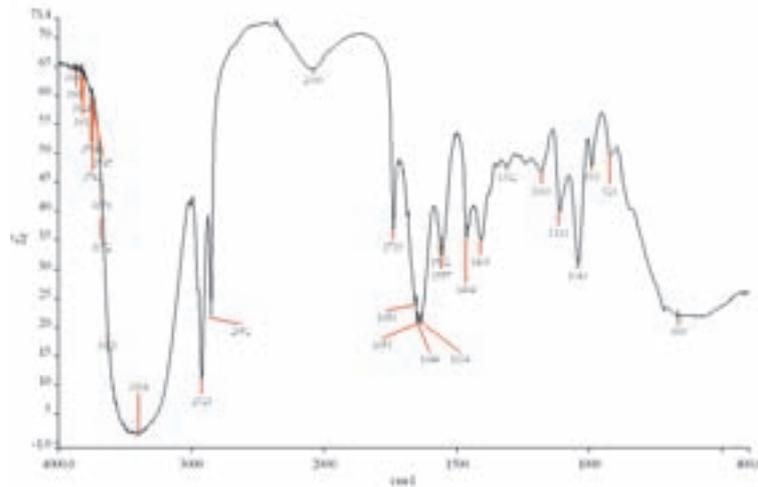


Figura 6.9 – Espectro de infravermelho do co-produto após a biotransformação.

As análises do IV e RMN mostram a ausência de ácidos carboxílicos no co-produto de referência e no biotransformado. Evidenciando após a biotransformação, o consumo de carbonos com hibridização sp^3 pelo fungo *P. corylophilum* e a presença de ésteres com duplas ligações cis conjugadas, sugerindo ésteres das famílias de ácidos graxos essenciais o ômega 6 (ω -6) e o ômega 3 (ω -3).

Pela análise dos resultados obtidos pelo CG-Massas pode-se confirmar a obtenção do linoleato de etila (16) como produto da biotransformação do efluente líquido, éster do ácido linoléico, ausente no co-produto do biodiesel de dendê usado como referência, de fórmula molecular $C_{20}H_{36}O_2$ e o peso molecular é 308,50 (figura 6.10).

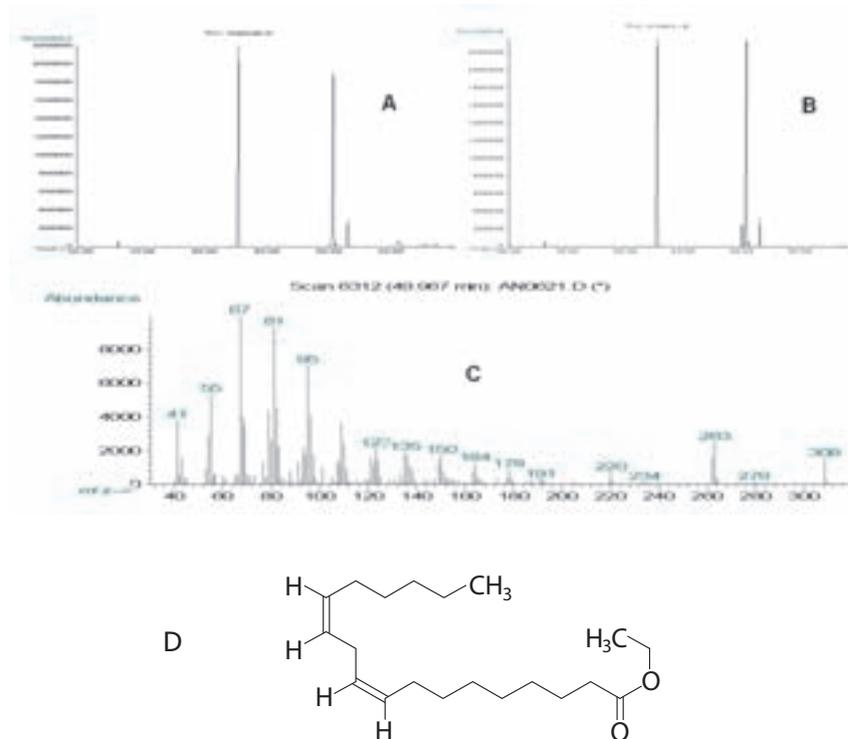


Figura 6.10 – Resultados obtidos na cromatografia gasosa (A) co-produto e (B) co-produto biotransformado e no espectrômetro de Massas (C) confirmando em 49.989min, a formação de linoleato de etila (D).

Os resultados estão mostrados na tabela 6.2 onde se comparam as proporções dos ésteres etílicos do efluente líquido de referência com o efluente líquido biotransformado.

Amostras	% ésteres etílicos			
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
Efluente líquido (referência)	49,3	4,9	40,1	0
Biotransformação 30 dias	44,3	4,5	45,7	3,7
Biotransformação 60 dias	42,5	4,5	44,0	6,4

Tabela 6.2 – Proporção entre os ésteres saturados e insaturados do efluente líquido do biodiesel de dendê antes e depois da biotransformação

Comparando os resultados das análises a que foram submetidas as amostras antes e após a biotransformação, pode-se determinar a natureza do produto obtido através da biotransformação do efluente líquido por *Penicillium corylophilum* (Pcl15), mostrando-se um processo limpo, de baixo custo, possível de ser utilizado e promissor (SANTOS *et al.*, 2006).

Além disso, o linoleato de etila é um precursor do ácido graxo araquidônico, AA (C₂₀:4 ω -6) que pertence à série linoleato, formada a partir do ácido linoléico (C₁₈:2 ω -6), que apresenta efeitos fisiológicos importantes à saúde humana incluindo o efeito hipolipidêmico, com redução dos níveis sanguíneos de triacilgliceróis, de colesterol e LDL-colesterol e o efeito antitrombótico, através da diminuição da tendência de agregação de plaquetas (SIMOPOULOS, 1994).

6.3 BIOTRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA

No processo de biotransformação foram utilizadas as cepas fúngicas *Penicillium corylophilum*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Paecilomyces variotii* (óleo de dendê) e *Paecilomyces variotii* (óleo de inajá), submetidas às seguintes condições: meio glicerol 99,5%, solvente água destilada, temperaturas entre 5°C e 45°C, no período de 3 a 3.600 horas, com e sem agitação, no período de 3 a 3.600 horas, em presença e ausência de nutrientes, tais como ZnSO₄ e cinzas do cacho de dendê, que contém 41,4% SiO₂, 0,88% Al₂O₃, 2,16% Fe₂O₃, 7,69% CaO, 4,42% MgO, 13,1% P₂O₅, 13,9% K₂O, 0,08% Na₂O. Após este período, as amostras foram filtradas a vácuo em funil de Büchner e centrifugadas. A confirmação da conversão do glicerol em um novo bioproduto foi acompanhada por RMN e CG-Massas.

As cepas do fungo endofítico *Paecilomyces variotii*, isoladas no Instituto Militar de Engenharia, dos óleos brutos de dendê e de inajá, são cepas inéditas, pela primeira vez encontradas nestes substratos e, que de acordo com a Lei de Inovação – Lei nº 10.973/2004 – não poderá ser descrito o processo de isolamento das mesmas, por estar em andamento o pedido de patente (figura 6.11).

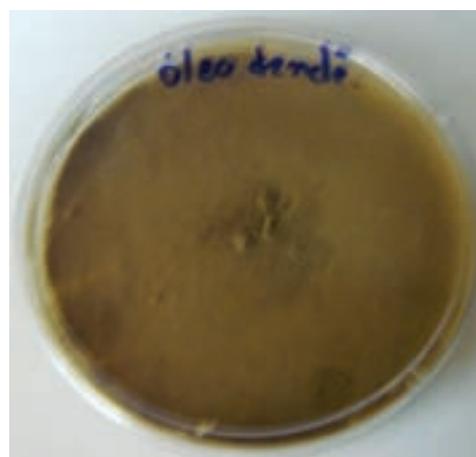


Figura 6.11 – *Paecilomyces variotii*.

A glicerina, glicerol ou 1,2,3-Propanotriol (1) (nomenclatura IUPAC), o único açúcar de álcool existente com três carbonos, é um composto orgânico com três hidroxilas. Dentre as características físico-químicas do glicerol (tabela 6.3) destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES *et al*, 1999).

Caracterização do Glicerol			
Fórmula molecular	C ₃ H ₈ O ₃		
Peso Molecular	92		
Composição Molecular	C 39,13%	H 8,70%	O 52,17%
Origem	Sintética		
Aspecto	Líquido xaroposo, incolor e inodoro		
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290 °C		
Ponto de Fusão	-19 °C		

Tabela 6.3 – Caracterização do glicerol.

O espectro de RMN de carbono-13 da glicerina (P.A.) apresenta dois singletos correspondentes a carbonos com hibridização sp³, em δ 63,63 ppm referente aos dois CH₂ e em δ 73,02 ppm ao CH (figura 6.12).

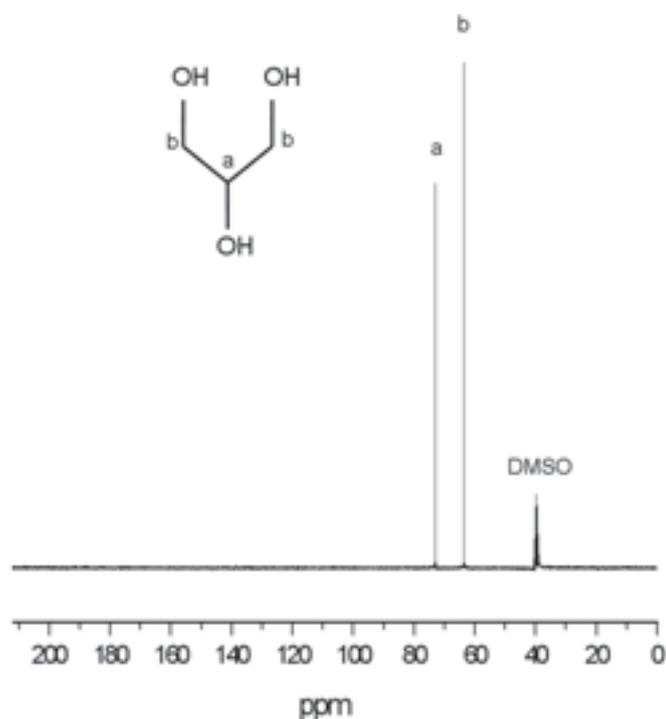


Figura 6.12 – Espectros de RMN de ¹³C do glicerol.

O espectro de RMN de ¹H, realizado em um espectrômetro de 500 MHz, apresenta sinais correspondendo aos hidrogênios metino (CH), metilenos (CH₂) e das hidroxilas (OH). O duplete e tripleto em torno de 4,5 ppm no espectro da glicerina são os sinais dos dois tipos de OH, um OH ligado ao carbono CH e o outro OH ligado ao carbono CH₂. A relação é 1:2. Se colocar a área total dessa região para 3, a área da região entre 3,26 e 3,44 fica 5. Isso indica que CH e os CH₂ estão embolados, nessa região. Com o solvente DMSO pode se ver os OH isolados e acoplando com os vizinhos. Desta forma podemos entender os assinalamentos do ¹H da seguinte forma: 3,26-3,44(m, CH+CH₂, área 5); 3,51 (s, resíduo H₂O); 4,38-4,40(t, HO-CH₂, área 1); 4,50-4,52 (d, HO-CH, área 2).

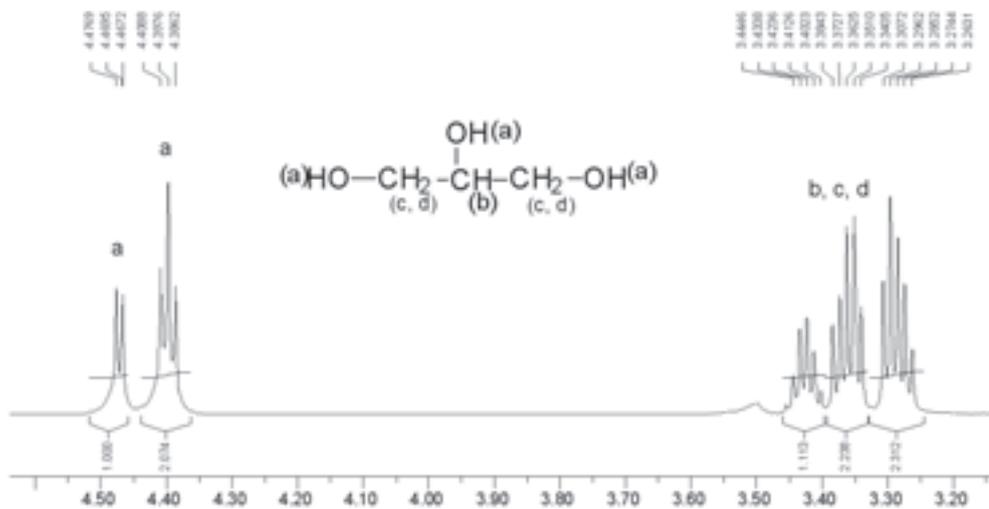


Figura 6.13 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do glicerol na região entre δ 3.2 e 4.5 ppm.

A tabela 6.4 apresenta os sinais observados no espectro de RMN de ^1H , em ppm, do glicerol, material de partida para biotransformação.

Hidrogênio	Deslocamento químico δ (ppm)	Multiplicidade
Ha	4.38 a 4.40	Tripleto
	4.46 a 4.47	Dubleto
Hb, Hc e Hd	3.26 a 3.44	Multiplicidade

Tabela 6.4 – Sinais observados no espectro de RMN – ^1H do glicerol

O espectro de Infravermelho do glicerol (figura 6.14) e as principais bandas observadas são mostradas na tabela 6.5.

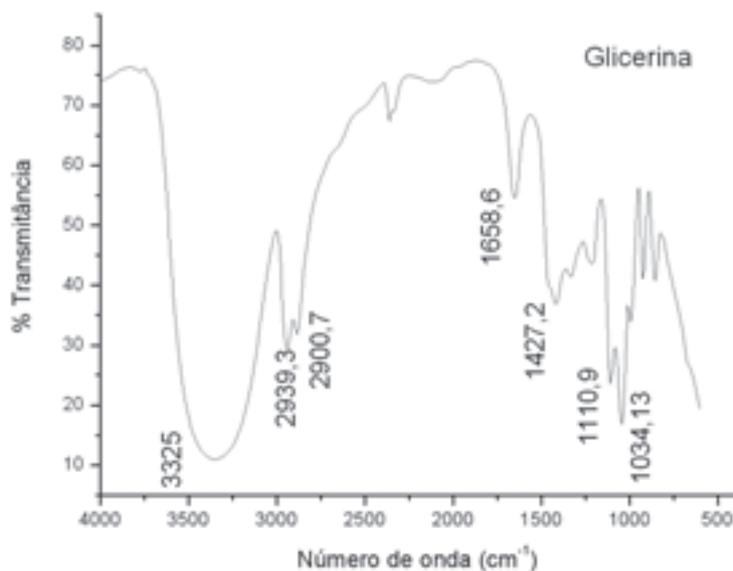


Figura 6.14 – Espectro de Infravermelho do glicerol.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Descrição
1.110–1.034	Deformação axial de C-O de alcoóis
1.427	Deformação angular do O-H no plano
2.939–2.900	Deformação axial de C-H de alifáticos (CH e CH ₂)
3.325	Deformação axial de O-H, banda forte e larga resultante de ligação de hidrogênio intermolecular

Tabela 6.5 – Principais bandas observadas no espectro de infravermelho do glicerol.

Pela falta de informações na literatura sobre a biotransformação da glicerina por fungos, neste estudo foi utilizado o glicerol PA (99,5%), como padrão de referência.

No processo de biotransformação foram utilizadas as cepas fúngicas *Penicillium corylophilum*, nas condições apresentadas na tabela 6.6.

Cepas	Condições	Amostras
<i>Penicillium corylophilum</i>	168 horas, sem agitação, 25°C	01

Tabela 6.6 – Amostras e parâmetros utilizados na biotransformação.

Após a biotransformação algumas características do material produzido são mostradas na tabela 6.7.

Amostra	Cor	Odor	P.F. (°C)
Glicerol Referência	incolor	inodoro	-19
01	incolor	doce, suave	-50

Tabela 6.7 – Características das amostras.

Os espectros de Infravermelho deste produto indicam a presença dos grupos funcionais hidroxila e alquila. Todas as amostras apresentaram uma banda larga e forte na região entre 3.400–3.300 cm⁻¹ correspondente à deformação axial de OH associado, sugerindo ligações de hidrogênio, característica de alcoóis e fenóis. Em 1043 cm⁻¹ aparece uma banda referente à deformação axial de C-O de alcoóis. Entretanto, a falta de absorções na região de CH de aromáticos entre 3.100–3.010 cm⁻¹ e 900–600 cm⁻¹ descarta a possibilidade de fenóis. E a ausência de absorções nas regiões entre 1.760–1.670 cm⁻¹ indica que as amostras não apresentam o grupo C=O, de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, apontando para uma classe de compostos, os polióis. As principais bandas observadas nos espectros de infravermelho encontram-se na tabela 6.8.

Número de Onda (cm ⁻¹) entre:	Descrição
1.234–1.043	iDeformação axial de C-O de alcoóis
1.419–1.413	Deformação angular do O-H no plano
2.943 – 2.883	Deformação axial de C-H de alifáticos
3.400–3.300	Deformação axial de O-H, banda forte e larga resultante da associação polimérica

Tabela 6.8 – Principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das amostras obtidas após a biotransformação do glicerol.

As análises dos espectros de RMN de carbono-13 das amostras após a biotransformação do glicerol apresentaram dois singletos correspondentes a carbonos com hibridização sp^3 , na região entre δ 60.0 e δ 80.0 ppm, que podem ser dois CH_2 ou um CH_2 e um CH . Por esta técnica foi possível verificar a ausência de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aromáticos e carbonos com hibridização sp^2 pela ausência de sinais na região acima de δ 90.0 ppm. Como pode ser observado no espectro de RMN de carbono-13 da amostra o1 (figura 6.15).

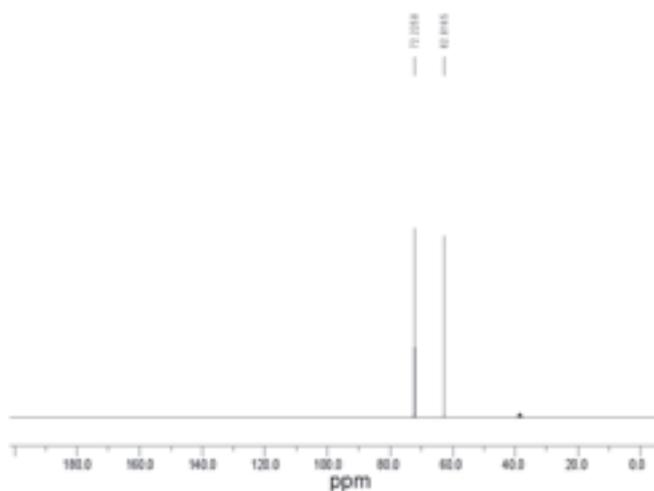


Figura 6.15 – Espectro de RMN de ^{13}C da amostra o1.

Observa-se uma semelhança do espectro de RMN de ^{13}C da amostra o1 com o espectro do glicerol, no entanto, não significa necessariamente, que sejam a mesma substância. Para verificar se havia ocorrido a biotransformação, foi então feita a análise da amostra 1 em mistura com a glicerina. Observam-se no espectro quatro sinais com intensidades e deslocamentos químicos diferentes em 73.02 e 63.63 ppm para o glicerol e 72.22 e 62.81 ppm para a amostra o1. Sendo visível que na amostra o1 a relação entre o CH é ligeiramente maior que CH_2 fato não observado no glicerol (figura 6.16), portanto conclui-se que ocorreu a biotransformação, pois o produto derivado da amostra 1 não é glicerol.

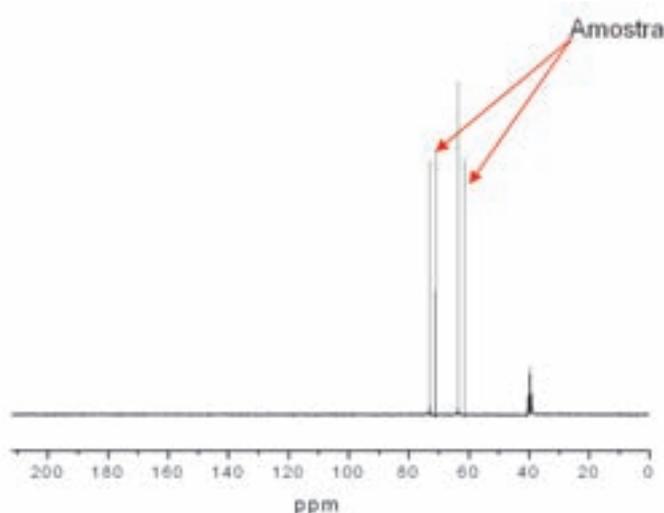


Figura 6.16 – Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C da amostra o1 com o glicerol.

Nos espectros de ^1H da amostra biotransformada pode-se observar mudanças nos deslocamentos químicos, na multiplicidade e a ausência de sinais acima de δ 6.0 ppm e abaixo de δ 2,3 ppm, confirmando ausência de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, aromáticos e carbonos com hibridização sp^2 conforme mostrado nos resultados obtidos por RMN de ^{13}C e infravermelho, na figura 6.17 observa-se o espectro de Hidrogênio da amostra o1.

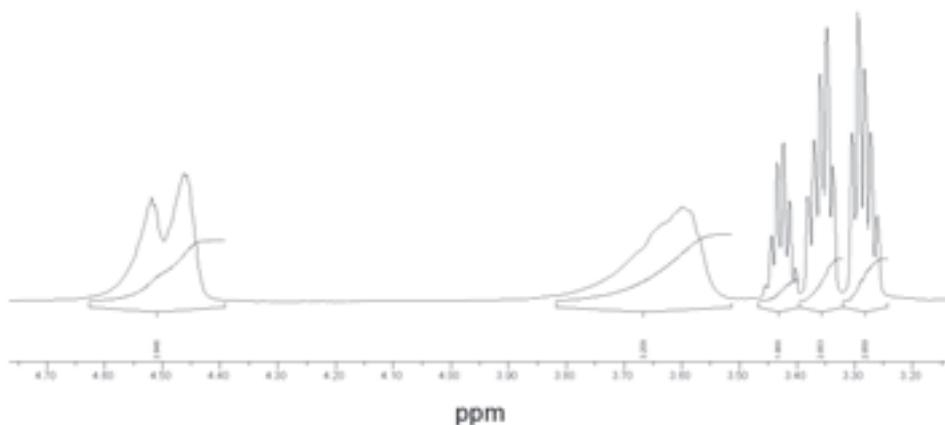


Figura 6.17 – Espectro de RMN de ^1H da amostra o1.

De acordo com a literatura a análise de polióis através de RMN de ^1H apresenta certa dificuldade na interpretação dos espectros. Devido ao fato de hidrogênios ligados a um heteroátomo diferirem dos hidrogênios ligados ao átomo de carbono, pois podem ser trocados e formam ligações de hidrogênio (SILVERSTEIN *et al*, 1994). Uma das maneiras de minimizar este efeito é usar o $\text{DMSO-}d_6$ como solvente, pois além de reduzir a velocidade de troca, desloca o hidrogênio da hidroxila para o campo mais baixo (CHAPMAN *et al*, 1964; MCGREER *et al*, 1963). Desta forma, o hidrogênio da hidroxila pode acoplar-se com os hidrogênios do carbono α e os alcoóis primários mostrarão um tripleto, os secundários um dubleto e os terciários um singleto (SILVERSTEIN *et al*, 1994).

Na figura 6.18 observam-se os espectros expandidos de RMN de ^1H do glicerol e da amostra o1.

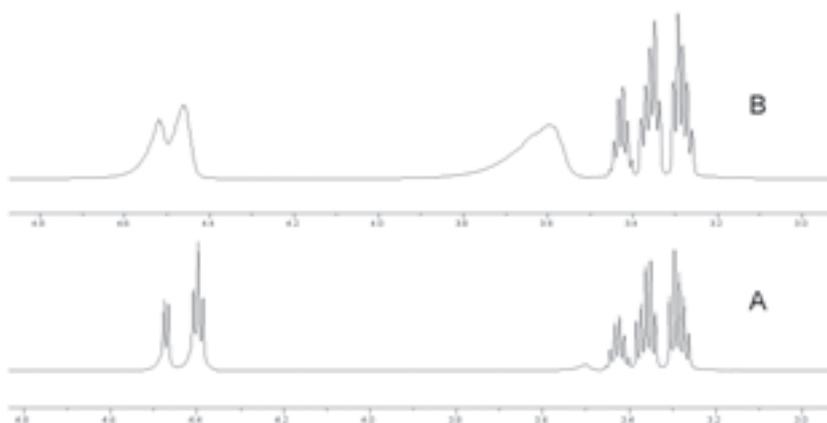


Figura 6.18 – Espectro de RMN de ^1H do glicerol (A) e da amostra o1(B).

A comparação entre o espectro de hidrogênio do glicerol com o da amostra o1 mostra mudanças

na multiplicidade e no deslocamento químico. Este deslocamento químico é independente do instrumento utilizado e apresenta valores característicos de acordo com o grupo funcional na vizinhança (PAVIA *et al*, 1996).

Geralmente, os hidrogênios ligados a grupos funcionais com baixa carga eletrônica têm tendência a aparecer a frequências mais elevadas (mais à esquerda a partir do composto de referência no espectro). Como por exemplo, hidrogênios ligados a átomos de oxigênio. Portanto, o espectro de RMN de ¹H dá informação sobre o ambiente eletrônico e os grupos funcionais dos hidrogênios na molécula e também sobre a quantidade de hidrogênios, que existem nos átomos adjacentes de um hidrogênio ou grupo de hidrogênios equivalentes (PAVIA *et al*, 1996).

6.4 ATIVIDADE BIOLÓGICA DOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA BIOTRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA

Os microrganismos utilizados para controle de qualidade são amostras amplamente caracterizadas e previamente testadas. As cepas *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Candida albicans* (CBA) fazem parte do acervo da Coleção de Culturas de Microrganismos do Centro de Biotecnologia da Amazônia – CBA (tabela 6.9).

O método para a avaliação da atividade biológica foi à difusão em disco, utilizando o meio antibiótico nº 1 (Código CM327 Oxoid) para *E. coli* e *S. aureus* e meio Sabouraud Dextrose (Código CM41 Oxoid) para *C. albicans*.

Os microrganismos indicadores foram crescidos em meio líquido por 18h, diluídos (*S. aureus* 10⁻², *E. coli* 10⁻³ e *C. albicans* 10⁻³) e inoculados em placas de Petri com seus respectivos meios e adicionado os discos de papel impregnados com as amostras, as placas foram invertidas e incubadas em estufa bacteriológica a 37°C. Após 24h, a atividade biológica foi avaliada através da presença ou ausência do halo de inibição, indicando sensibilidade ou resistência dos microrganismos às amostras testadas.

MICROORGANISMOS	ORIGEM	CLASSIFICAÇÃO
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 25923	Bactérias Gram +
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922	Bactérias Gram -
<i>Candida albicans</i>	CBA	Leveduras

Tabela 6.9 – Relação dos microrganismos utilizadas nos testes de difusão em disco.

Os resultados obtidos nos testes de atividade biológica frente às bactérias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25922) e a levedura *Candida albicans* (CBA) realizados no CBA, estão expostos na tabela 6.10.

Linhagens	01	02	04	05	07	09	10	13	14	16	18	19	20	21	24	25	26
<i>S.aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	+++	-	-	-
<i>E. coli</i>	-	-	-	+	-	-	++	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-
<i>C.albicans</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 6.10 – Tabela de avaliação da atividade biológica. Onde: - Nenhuma inibição, + Pouca inibição, ++ Média inibição e +++ Alta inibição

Dentre os processos realizados de biotransformação do glicerol o tempo de reação variou de 3 h até 3.600 h. No entanto, a partir dos resultados preliminares foi definido, que a faixa ideal de tempo estaria compreendida entre 3 e 720 horas, perfazendo um total de vinte seis experimentos, destes quatro apresentaram bioatividade frente a bactérias Gram negativas e Gram positivas.

Assim destaca-se o caráter inovador deste estudo, desde a definição do processo de biotransformação da glicerina, do uso de fungos isolados dos óleos de dendê e inajá, inéditos para estes substratos até a obtenção de novos compostos, pertencentes à classe dos polióis.

Além disso, cabe ressaltar que nesta biotransformação foi confirmada a ausência de glicerol nos produtos, conforme as evidências apresentadas através das análises espectrométricas usadas, ocorrendo provavelmente 100% de conversão. Além disso, destas moléculas quatro apresentaram atividade biológica frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. De acordo com a literatura a glicerina é um meio para preservar microorganismos. No entanto, nas condições reacionais deste estudo e graças ao desempenho dos fungos utilizados, esta foi biotransformada.

Outra contribuição importante desta pesquisa é a produção de “*polióis verdes*”, obtidos nas condições utilizadas na biotransformação. Da literatura se conhece a importância dos polióis de origem mineral e como o consumo aparente, o bom desempenho destes materiais e o aumento das exportações de produtos poliméricos acabados elevam sua demanda. Como reação em cadeia, o mercado já começa a sentir falta pontual dos dois insumos básicos: polioli e isocianato. O problema, contudo, é de ordem mundial. O crescimento expressivo do mercado asiático, pressionando a demanda mundial associado às altas sucessivas, nos preços do petróleo e seus derivados, contribui para a recomposição dos preços dos polímeros e prometem desencadear nova etapa de investimentos no setor.

Assim, a obtenção destes materiais a partir de um subproduto “glicerina” com potencial de uso diversificado em indústrias farmacêuticas, alimentícias e petroquímicas, em especial, a indústria de polímeros e plásticos, caracteriza uma linha de pesquisa promissora. Desta forma, se conclui que o processo de biotransformação também pode ser aplicado para produção de insumos básicos com eficácia.

Como consequência desta pesquisa foram gerados: uma tese de doutorado, duas patentes depositadas no INPI: “Processo para a produção de derivado de ácido linoléico por biotransformação de co-produtos de biodiesel”, PI 0604222-8, publicada na *Revista da Propriedade Industrial* de 13/05/2008 – RPI nº. 1949 e “Processo para a produção de polióis a partir da biotransformação da glicerina”, PI 0801190-7, depositada em 15/04/2008

Concluindo, a biotransformação da glicerina é um processo aplicável, de tecnologia limpa, baixo custo e promissor na prospecção de bioprodutos. Caracterizando-se como uma rota efetiva no aproveitamento dos subprodutos da cadeia produtiva do biodiesel de dendê, servindo ainda como estudo piloto para as outras oleaginosas.

6b Tecnologia de Aproveitamento da Glicerina para Produção de Biodiesel Aditivado – Por Rota Química em Única Etapa

Rodrigo Otavio Lopes de Souza; Nadine Essayem, Wilma de Araújo Gonzalez

6.5 INTRODUÇÃO

A aplicação de aditivos oxigenados em combustíveis derivados de petróleo e de biomassa vêm sendo fortemente difundidos devido aos impactos ambientais. A redução das emissões de substâncias poluentes na atmosfera requer medidas reguladoras que possibilitem a aplicação de novos aditivos ecologicamente corretos. Neste aspecto, a substituição de aditivos como o MTBE, o ETBE e o TAME, mostra-se necessária devido à origem de suas matérias primas, principalmente, as olefinas provenientes da indústria petroquímica. Em paralelo, o aumento mundial da produção de biodiesel devido aos apelos econômicos e ambientais, tem gerado um desequilíbrio na produção do principal co-produto da transesterificação de óleos e gorduras, o glicerol, que é cerca de 10%.

De acordo com a literatura a reação de esterificação envolvendo alcoóis não simétricos e a reação de transesterificação ocorrem em presença de catalisadores com as seguintes características: caráter fortemente ácido, estabilidade térmica, resistência à oxidação e boa regeneração associada à baixa lixiviação da fase ativa.

Catalisadores “super ácidos” tais como os HPA, podem favorecer as reações de esterificação de alcoóis e quando suportados, devem resistir à lixiviação da fase ativa, com propriedades tais que sejam insolúveis em solvente polar, garantindo a sua atuação como catalisador heterogêneo. A catálise Heterogênea é considerada economicamente mais vantajosa que a homogênea para a indústria.

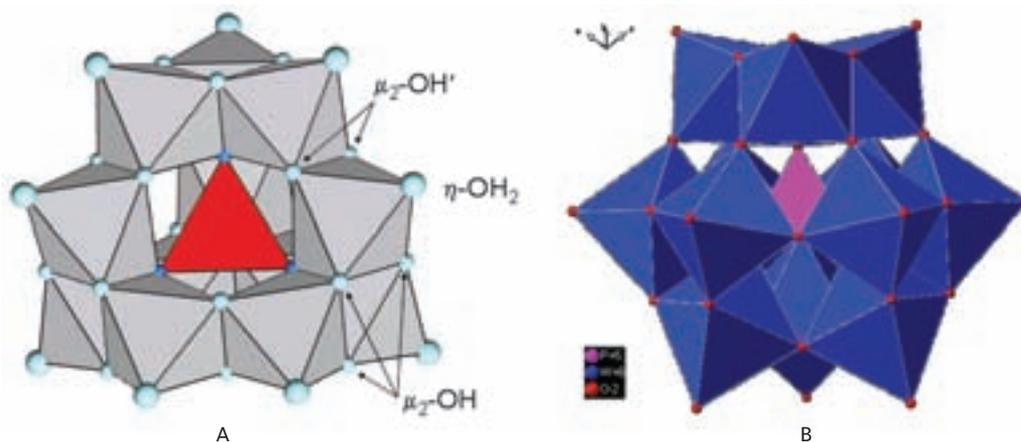


Figura 6.19 – Estrutura de Keggin e após ação do ácido. A= normal e B= após ação do ácido.

Com o objetivo de associar a necessidade de novas aplicações para o glicerol e gerar aditivos ecologicamente corretos, estudou-se a viabilidade da formação de éteres a partir de dois alcoóis e, em uma única etapa, para produzir biodiesel sem a necessidade da separação do co-produto,

das etapas de neutralização e de lavagem, que são normalmente usadas na produção deste biocombustível via reação de transesterificação por catálise homogênea.

6.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A comparação do processo convencional de produção do biodiesel com o processo inovador de uma única etapa de produção de biodiesel e de aditivos de glicerina está mostrada na figura 6.20.

A esterificação foi conduzida segundo procedimento descrito na literatura. As reações de transesterificação e de esterificação envolvendo o óleo de colza e/ou girassol. Inicialmente, o agente alquilante (etanol) e o catalisador ácido foram colocados em um reator Parr de 70 ml, sob agitação magnética à pressão de argônio de 17 bar durante 6 h a temperatura de 200°C. A massa de óleo utilizada na reação foi de 10 g, a de etanol foi de 9,4 g e a de catalisador 0,5 g. Os catalisadores suportados foram preparados e caracterizados segundo a literatura e ativados sob vácuo a temperatura de 200°C. Após as reações, os produtos foram retirados do reator e analisados por cromatografia gasosa.

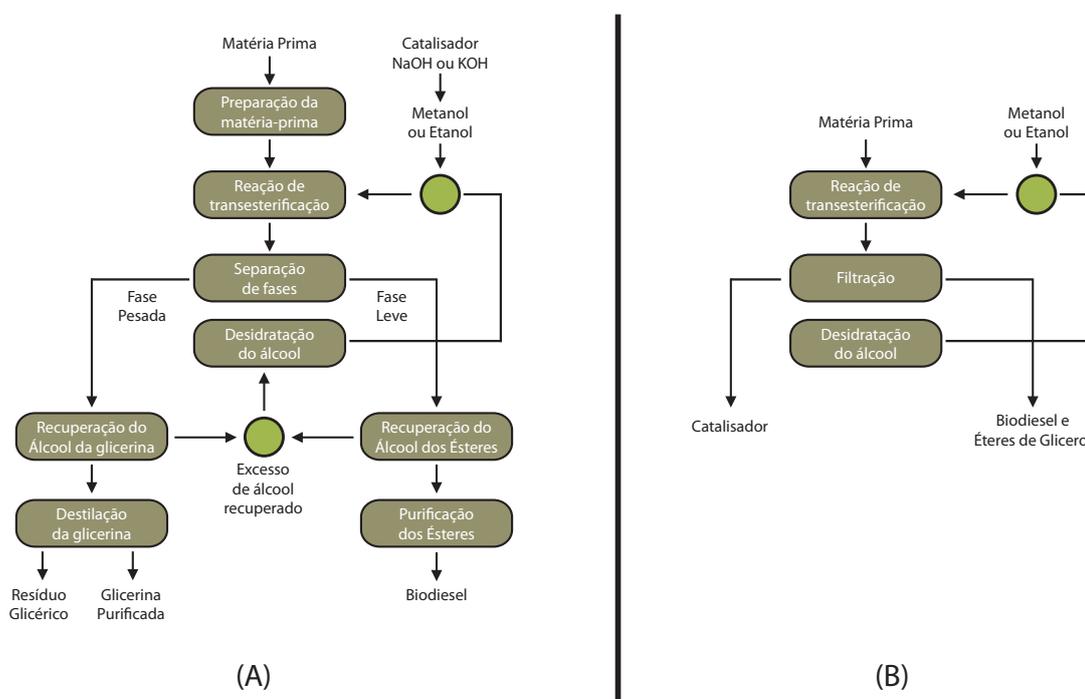


Figura 6.20 – Comparação dos processos convencional (A) e inovador (B)

A acidez dos catalisadores foi determinada por calorimetria diferencial com adsorção de amônia como molécula sonda num calorímetro do tipo Tian-Calvet. Os valores de calor diferencial de adsorção de amônio correspondem à curva de variação do calor diferencial (Q_{dif} kJ.mol⁻¹) em função da quantidade de amônia adsorvida sobre o catalisador. Se o sólido ácido apresentar sítios fortes atingirá a estabilidade mostrada pelo valor constante da quantidade de calor. Com os catalisadores avaliados não foi observado este comportamento, pois a quantidade de calor diminui com a adsorção de amônia. O valor considerado então, foi a média dos calores diferenciais de adsorção a 50% de concentração de amônia. Os valores médios dos calores diferenciais

obtidos para os catalisadores ácidos, assim como a conversão do glicerol obtida nas reações de esterificação são apresentados na tabela 6.11.

Catalisador	Qdif (kJ.mol ⁻¹)	Conversão de Glicerol na reação de esterificação (% p/p)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	190–210	30.62
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	195	~
HPA*/carbono	150	35.43
HPA/SiO ₂	160	23.2
HPA/Nb ₂ O ₅	135	0.53
HPA/ZrOH	130	~

Tabela 6.11 – Calor diferencial e conversão do glicerol para os diferentes catalisadores avaliados.

* HPA para 40% H₃PW₁₂O₄₀.

As reações do óleo de colza e/ou girassol com o etanol na presença de Cs₂HPW₁₂O₄₀ para produzir, em uma só etapa, ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e éteres do glicerol (éteres-combustíveis) foram desenvolvidos a 200°C durante 6 horas, sendo a razão molar etanol/éster de 6 (etanol / óleo = 18) e a velocidade de agitação de 500 rpm. Especificamente, para a reação do óleo de colza (0.01144 moles) em presença de etanol (0.2047 moles), com este catalisador, o produto final obtido apresentou a composição mostrada na tabela 6.12.

Análise dos produtos derivados da transesterificação							
Produtos	Ésteres C16	Ésteres C18	Ésteres C20	Ésteres C22	Σ rdti. (%)		
Rdt (% mol)	5	74	3	0.5	82.5		
Análise dos derivados do glicerol presente no fim da reação							
Produtos	Mono Glicerídeos de Ácido graxo	Di Glicerídeos de Ácido graxo	2 Etoxi Glicerol Éter	3 Etoxi Glicerol Éter	1,2 Etoxi Glicerol Éter	1,3 Etoxi Glicerol Éter	Σ rdti. (%)
Rdt (% mol)	13	2	4	22.5	1.5	1.5	=45

Tabela 6.12 – Análise dos produtos graxos e derivados do glicerol presentes no fim da reação. Rdt: rendimento

As reações de transesterificação e esterificação em uma única etapa para produção de biodiesel e aditivos mostraram-se promissoras estando o processo em fase de otimização. Este processo inovador mostrou resultados promissores que podem contribuir com novas tecnologias na produção de biocombustíveis industrialmente viáveis e com plena adequação à química verde.

Como conseqüência desta pesquisa foram gerados:

- ♦ uma patente depositada no CNRS/França em julho de 2008 sob o número 01855-01-BFF08L0025 em parceria IME/INT/IRC-CNRS.
- ♦ Uma publicação internacional intitulada "Transesterification of rapeseed oil with ethanol. Catalysis with homogeneous Keggin Heteropolyacids", Applied Catalysis A, General, v.330,p.69-76,2007.

6c Aproveitamento da Glicerina para Produção de Biofilmes

Ernani Pinheiro de Carvalho, Juliana da Rocha Rodrigues, Wilma de Araujo Gonzalez

6.7 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos apesar de garantirem uma proteção desejada em diversos tipos de aplicações bem como formatos, marketing, praticidade e conveniência, são responsáveis por grande parte dos resíduos que se acumulam na natureza com consequência direta da poluição ambiental. A maioria destes materiais poliméricos usados em alta escala nas décadas de 50 e 60 é durável e inerte à ação de microorganismos, apresentando assim longos períodos de biodegradação. Outro aspecto negativo desse material é o fato de ser derivado de petróleo motivando assim, a busca de novas fontes de matéria-prima, que possibilitem a diminuição do impacto ambiental.

Nos últimos anos, polímeros biodegradáveis vêm sendo sintetizados por via metabólica a partir de matérias-primas vegetais bem como, o desenvolvimento de biofilmes devido à possibilidade de substituição parcial dos materiais plásticos não degradáveis. Proteínas e polissacarídeos têm sido utilizados para a produção de filmes com boas propriedades mecânicas.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares de produção de biofilmes a partir do aproveitamento da glicerina e outros sub-produtos do processo de produção de biodiesel por rota etílica.

6.8 PRODUÇÃO DOS BIOFILMES

Na preparação dos biofilmes massas pré-determinadas de gelatina comercial foram adicionadas, sob agitação, a uma massa desejada de água, juntamente com glicerol. Após a hidratação da gelatina as amostras foram colocadas em placas de Petri e secas à temperatura ambiente ou em estufa, a 70°C, por 24 horas. A tabela 6.13 resume as proporções usadas para a preparação do biofilme.

Duas outras amostras foram preparadas uma com 33% de etanol anidro e outra com ácidos graxos provenientes da cadeia produtiva do biodiesel de dendê.

Amostras	Gelatina (%)	Glicerol (%)	Água (%)
A	7,5	7,5	85
B	7,5	10	82,5
C	7,5	15	77,5

Tabela 6.13 – Condições de preparação do biofilme.

6.9 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

Os biofilmes preparados foram caracterizados por microscopia confocal de varredura a laser, técnica de análise não destrutiva, normalmente usada em biologia quando se quer localizar uma área específica da amostra (como por exemplo uma proteína) ou para responder a um estímulo específico.

Esta técnica permite verificar a morfologia e a homogeneidade do filme quanto a sua espessura em função da variação da cor. A informação adquirida é indicada pelo processamento digital, cujas imagens 3D podem ser processadas para a extração de informação estrutural sob a forma de parâmetros morfológicos.

O equipamento usado foi o microscópio de escaneamento a laser (marca ZEISS) modelo LSM (laser scanning microscopy) 510 META com excitação do laser de argônio 488 nm via reflexão do laser com a objetiva ZEISS-PLAN-NEOFLUOR (40x / 1,3 OIL DIC)

6.10 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Para a determinação do comportamento mecânico dos biofilmes, foram realizados ensaios de tração, de acordo com metodologia ASTM D 638, empregando equipamento EMIC (DL – 2000) com célula de carga (Trd 22) de 5 kgf, aplicando-se uma velocidade de deformação de (extensômetro Trd 12) 10 mm/min.

6.11 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados parciais mostraram que o desenvolvimento de biofilme de colágeno empregando gelatina e como plastificante a glicerina, nas condições usadas (figura 6.21) que a amostra A, era flexível, com certa elasticidade. Através da microscopia confocal de varredura a laser pode-se observar que este material é heterogêneo com uma espessura na faixa de 15 a 20 μm .

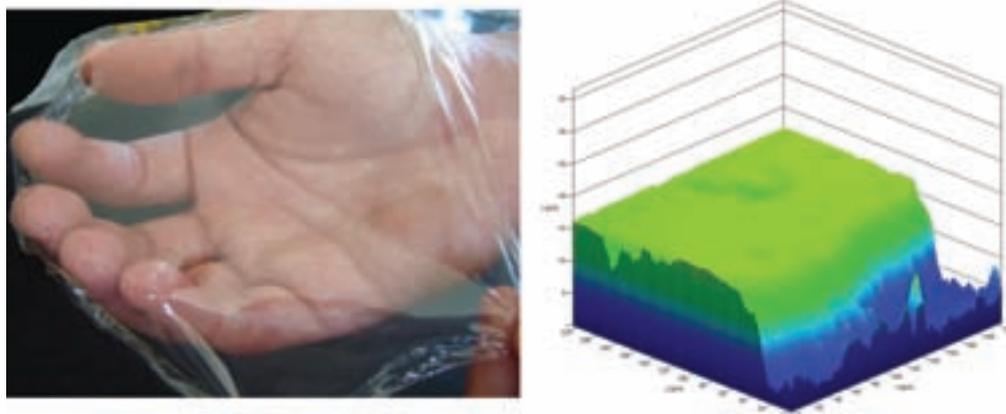


Figura 6.21 – Microscopia confocal de varredura a laser – Amostra A.

Ainda pode-se verificar que o aumento da quantidade de plastificante leva à obtenção de biofilmes de menor heterogeneidade e de espessura variando de 4 a 7 μm . O ensaio mecânico destes materiais mostrou que o aumento de plastificante causa um decréscimo na tensão (T) de ruptura (figura 6.22). De acordo com a literatura a maior concentração de plastificante resulta em filmes com menor tensão na ruptura e maior elongação.

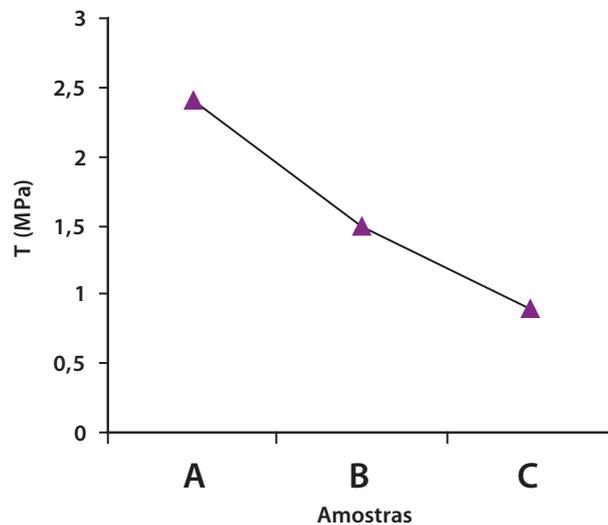


Figura 6.22 – Ensaio mecânico da amostras A, B e C – Influência do teor de plastificante.

A adição de álcool etílico durante o processo favoreceu a obtenção de filmes com superfícies heterogêneas, mostrada pelas diferentes cores. A espessura deste filme foi em torno 4,5 μm e a tensão de ruptura em torno de 0,2 MPa. (figura 6.23).

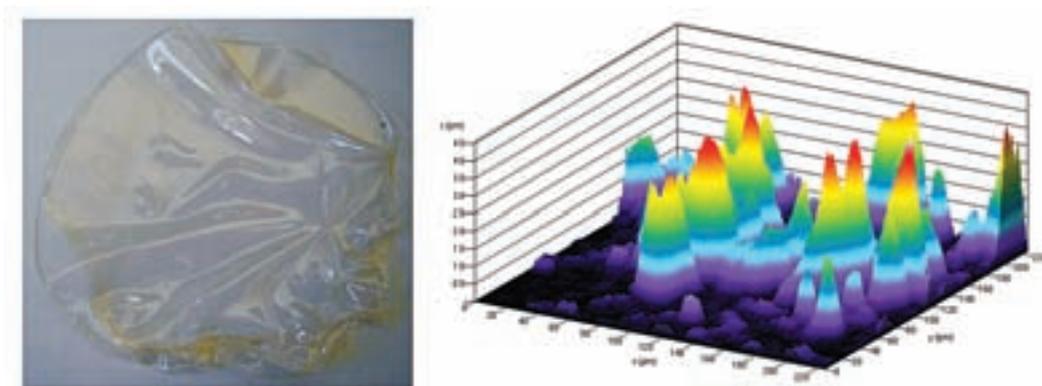


Figura 6.23 – Filme de solução filmogênica e etanol – Microscopia confocal de varredura a laser.

Em outra preparação foi incorporado ácido graxo proveniente da cadeia produtiva do biodiesel na composição da solução filmogênica. Foi produzido um filme, não flexível, heterogêneo, cuja espessura de 3,0 μm de ruptura foi 45,8 MPa (figura 6.24).

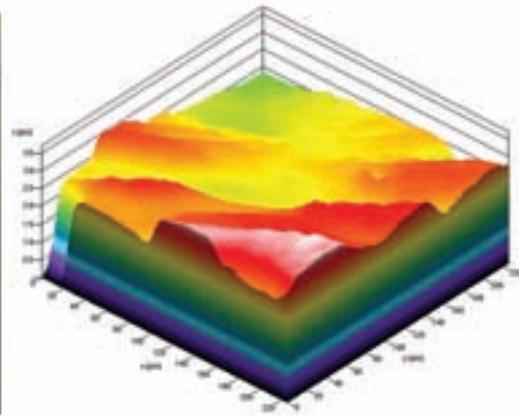


Figura 6.24 – Filme de solução filmogênica e ácido graxo – Microscopia confocal de varredura a laser.

Embora os estudos estejam em andamento os resultados preliminares permitem observar que a adição de plastificante e de aditivos provenientes do processo de produção de biodiesel é uma alternativa que modifica as propriedades morfológicas, mecânicas dos biofilmes agregando valor cadeia produtiva do biodiesel.

7 Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento de Óleos Vegetais

Nídia Maria Ribeiro Pastura, Pedro Paulo Nunes e Wilma de Araujo Gonzalez

7.1 Introdução

Os óleos vegetais são triglicerídeos de ácidos graxos que por craqueamento térmico ou catalítico produzem ácidos graxos e hidrocarbonetos semelhantes àqueles obtidos a partir do petróleo. O conhecimento da natureza química dos hidrocarbonetos produzidos durante o processo de craqueamento e de reforma é importante, pois as olefinas aromáticas e alifáticas são promotores de formação de goma. Assim, o óleo vegetal pode ser transformado em pirodiesel ou biodiesel. A pirólise ou o craqueamento de óleos vegetais é um processo de obtenção de um combustível vegetal, que envolve uma decomposição orientada e controlada do óleo vegetal, por via de um processo térmico. São processos que produzem simultaneamente três biocombustíveis: o pirogás como sucedâneo do gás de cozinha (GLP), a pirogasolina que poderia abastecer pequenos motores a gasolina, e o pirodiesel utilizável em grupos geradores a diesel na produção de eletricidade e/ou em qualquer outro motor diesel, inclusive aqueles das embarcações. Para evitar confusões terminológicas, não é recomendável designar de biodiesel o óleo diesel vegetal obtido por craqueamento, uma vez que é um produto quimicamente diferente, e a designação “biodiesel” já constitui uma definição contida em normas internacionais para os ésteres obtidos de óleos vegetais pelo processo de transesterificação. Sugere-se que o óleo diesel vegetal obtido por craqueamento termo-catalítico, ou pirólise seja designado de “bio-óleo”.

Desde o final da década de 70, as pesquisas vêm sendo desenvolvidas no IME, visando o uso de óleos vegetais como fonte renovável de energia. A princípio, foram pesquisados vários óleos vegetais, onde foi evidenciada a necessidade da pré-hidrogenação do óleo, para aumentar o rendimento em hidrocarbonetos na faixa do diesel. Entretanto, no estudo da acidez de catalisadores sólidos, foram comparados catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis suportados, de diferentes forças ácidas. Utilizou-se além do óleo de soja não hidrogenado, o de babaçu, o de pinhão-manso e bravo. Paralelamente, foram estudados ácidos carboxílicos como composto modelo e a reforma de óleo vegetal sobre catalisadores ácidos suportados e à base de nióbio, zeólitas modificadas ou não por terras raras, visando aumentar o rendimento em biocombustível.

Com as crises mundiais do petróleo, ocorridas em 1973 e 1978. O Brasil, carente de reservas suficientes para atender suas necessidades em combustível para motores, procurou fontes alternativas que pudessem suprir a demanda interna. Assim, para os motores tipo diesel várias soluções foram aventadas na época, ressaltando-se como principais a utilização do etanol em mistura com explosivo conveniente e o aproveitamento dos óleos vegetais. Devido aos riscos do uso de substâncias explosivas, foi escolhida como alternativa o uso de óleo vegetal, que já havia sido sugerida pelo próprio Diesel em 1912. A transformação de óleo vegetal em uma mistura de hidrocarbonetos o mais semelhante possível ao diesel, através de uma degradação térmica ou catalítica dos triglicerídeos que o constitui, foi a linha escolhida pelo IME para ser desenvolvida.

Sob o ponto de vista da qualidade do combustível esta é a linha que melhor atenderia ao problema, pois não haveria necessidade de nenhuma modificação ou adaptação dos motores, bem como não teríamos nenhum problema novo de corrosão ou poluição, uma vez que o combustível seria idêntico, em sua natureza, ao já utilizado. Justifica-se sua escolha pelos grandes aumentos que vinha sofrendo o petróleo, naquela época, no mercado internacional. Se a alta do petróleo tivesse continuado naquela escalada, provavelmente, hoje já seria compensador produzir o diesel por este processo. Contudo, a reversão do mercado pode levar a não-utilização imediata deste processo, mas acreditamos que seja útil não só preservar estas informações aqui obtidas como também procurar ampliar ainda mais o conhecimento deste assunto, não abandonando as pesquisas, pois que certamente será bastante valioso no futuro, uma vez que, as fontes atuais de exploração de petróleo são irreversíveis.

As primeiras informações sobre degradação de óleos vegetais datam de 1838 com Brandes, quando ao destilar o óleo de coco obteve o propenal, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol ao qual Berzelius denominou de “acroleína” (óleo estragado, degradado).

A primeira constatação da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triglicerídeos) foi feita em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre o craqueamento térmico de óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo.

Em 1921, com Mailhe na França e Kobayashi no Japão apareceram os primeiros trabalhos empregando catalisadores para auxiliar a transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos. Os catalisadores usados por ambos são essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregadas argilas naturais (Kobayashi), alumina, cloretos de zinco e de alumínio (Mailhe). A pesquisa de Mailhe foi bastante extensa, estudando vários óleos e diversos compostos como glicerídeos preparados e alguns ácidos carboxílicos, que foi relatada em diversos artigos.

Em 1924, Wattermann aplicou o processo Bergius de síntese de hidrocarbonetos por hidrogenação de carvão à alta pressão de H_2 ao óleo vegetal obtendo conversão quase total destes hidrocarbonetos, trabalhando com uma pressão bastante elevada, atingindo a 200 atm de H_2 . Ao que parece não utilizou as modificações introduzidas por Pier ao processo de Bergius, ou seja a aplicação de catalisadores à base de sulfeto, para auxiliarem na hidrogenação.

Em 1930, Egloff fez a primeira tentativa de industrialização de um processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir do óleo vegetal.

De 1934 a 1947, foram desenvolvidos diversos trabalhos pelos chineses, com cunho industrial, visando à obtenção de gasolina. Utilizaram basicamente catalisadores ácidos e chegaram a produzir gasolina por este processo, suprindo partes de suas necessidades. Seguiram-se os trabalhos dos hindus com Metha também desenvolvidos na década de 40, sem trazer grandes inovações ao que já era conhecido.

No período compreendido entre o final da 2ª Guerra Mundial e a crise de 1973, são muito raros ou de pouca importância os trabalhos publicados sobre o assunto, devendo-se este fato, sobretudo ao baixo custo de petróleo naquela época.

As pesquisas sobre pirodiesel, no IME foram iniciadas com óleo de soja, em um reator designado de batelada – contato a vapor (figura 7.1), onde os vapores formados de sua degradação térmica, no interior de um balão de vidro, ascendiam numa coluna vertical passando pelo leito catalítico, que os separava numa fração gasosa, utilizou-se catalisadores ácidos como alumina e sílica-alumina e básicos como o MgO. O resultado mais importante deste trabalho foi mostrar a necessidade de se fazer uma pré-hidrogenação de óleo para aumentar o rendimento em hidrocarbonetos de

cadeia longa na faixa do diesel, conforme mostra a tabela 7.1.

Catalisador	Índice de iodo	%PL	%PG	%HC
-----	120	65	24	-----
Al ₂ O ₃ η	120	57	30	28,5
Al ₂ O ₃ η	60	50	38	32,5
Al ₂ O ₃ η	10	41	49	41,0

Tabela 7.1 – Resultados da pirólise do óleo de soja com diferentes valores de índice de iodo em reator de batelada contato a vapor. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; %PG porcentagem em produto gasoso e %HC porcentagem em hidrocarbonetos

Nesta época, reuniões foram realizadas com o grupo da Universidade Federal do Pará, do Departamento de Química, que desenvolvia o “Estudo de Óleos Vegetais Amazônicos como Fontes Alternativas de Combustíveis e Lubrificantes”, visando à seleção de espécies oleaginosas da Amazônia mais promissoras para o emprego no campo energético.

Paralelamente aos estudos em andamento, procurou-se realizar a hidrogenação e o craqueamento do óleo em uma única etapa, procurando assim diminuir os custos de projeto. Estabelecendo uma correlação com os catalisadores, à base de sulfetos, como sulfeto de molibdênio, utilizados na reação de dessulfurização, procurou-se estudar o óxido na tentativa de fazer uma desoxigenação. Trabalhou-se com um reator de fluxo contínuo (figura 7.4), onde o óleo vaporizado numa zona de pré-aquecimento, provavelmente, sofrendo já aí alguma degradação térmica, arrastado por um fluxo de hidrogênio e feito passar através de um leito catalítico, sendo na saída, separado em frações líquidas, recolhidas a intervalos de tempo determinados e uma fração gasosa não condensável, nas condições ambientes de pressão e temperatura. Embora os resultados obtidos com o catalisador de Mo/Al₂O₃ tenham sido bastante satisfatórios, apresentando como curiosidade a ação hidrogenante nas condições de operação, pressão de hidrogênio de 1 atm e temperatura de 400°C, condições brandas para uma hidrogenação, este processo foi abandonado em estudos posteriores em decorrência dos melhores resultados obtidos com o catalisador à base de H₃PO₄ suportado em sílica sob fluxo de N₂. Estes dados estão resumidos na tabela 7.2.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
Pérolas de vidro	73	115	-----
Al ₂ O ₃ γ	80	64,5	4
Mo/Al ₂ O ₃ γ	59	24,1	35
SiO ₂	46	139,1	-----
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	70	10,1	85

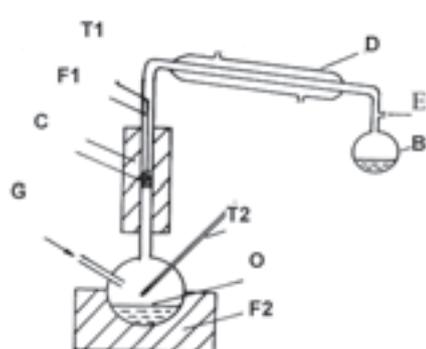
Tabela 7.2 – Resultados obtidos em reator de leito fixo e fluxo contínuo a 410°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

No estudo da acidez de catalisador sólido na pirólise de óleo vegetal, trabalhou-se basicamente com óleos não hidrogenados, estudando além do óleo de soja, o óleo de babaçu, o de pinhão-bravo e ainda o ácido oléico como composto modelo. Foi dado um cunho mais profundo ao estudo das características ácidas do catalisador, comparando ácidos de Brønsted como H₃PO₄, H₃BO₃ e H₂SO₄ e de Lewis como AlCl₃, ZnCl₂, de forças ácidas diferentes todos suportados em sílica e ainda o H₃PO₄/carvão, H₃PO₄/mordenita, ZnCl₂/carvão. O reator utilizado foi designado

de contato direto. A conclusão mais importante deste trabalho foi a verificação da alta atividade de catalisadores ácidos, do tipo Brönsted, com uma força ácida intermediária, destacando-se como o mais eficiente dentre os estudados o de H_3PO_4/SiO_2 . A conclusão mais importante deste trabalho foi de que o melhor catalisador era um catalisador ácido do tipo Brönsted com uma força ácida intermediária, sendo selecionado como o mais eficiente dentre os estudados o de H_3PO_4/SiO_2 . A tabela 7.3 resume os resultados deste estudo.

Catalisador	%PL	IA
térmico	92	58,3
H_3PO_4 /MORDENITA	72	54,4
H_3PO_4/Carvão	53	1,7
H_3PO_4	77	40,4
H_3PO_4/SiO_2	74	5,0

Tabela 7.3 – Resultados da comparação entre H_3PO_4 /suporte no reator batelada com refluxo. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido e IA índice de acidez.



B = balão coletor
 C = catalisador
 D = condensador
 E = saída de gás de arraste
 F1 = forno do reator
 F2 = forno vaporizador
 G = entrada para gás de arraste
 O = balão reator
 T1 e T2 = termopares

Figura 7.1 – Reator de contato – vapor.

O trabalho desenvolvido na França, sobre hidrocraqueamento do óleo de soja sobre os catalisadores de ródio e rutênio suportados utilizou um reator batelada, tipo autoclave, trabalhando sob pressões iniciais de hidrogênio compreendidas entre 10 e 40 atm, e pressão final de reação até 100 atm. Além de catalisadores de Rh e Ru suportados em sílica, em alumina e em sílica-alumina, empregou também estes suportes puros atuando como catalisadores ácidos, comparando os resultados com os de craqueamento puramente térmico. Após a reação, os gases eram analisados diretamente por cromatografia, enquanto que a fase condensada era recolhida juntamente com o catalisador, sendo a seguir separada por centrifugação. Os produtos líquidos, assim obtidos, eram separados por destilação a vácuo em duas frações, correspondentes à gasolina e ao diesel, restando ainda resíduo de destilação. No caso dos catalisadores bifuncionais de Ru e Rh suportados, o óleo era hidrogenado, durante o aquecimento do reator e a seguir craqueado ainda na presença do mesmo catalisador que o hidrogenara. Dois pontos aí levantados são de maior importância para os estudos seguintes:

- 1º) a constatação de que a primeira etapa do processo é essencialmente térmica, não havendo influência do catalisador.
- 2º) a constatação de que a degradação primária dos triglicerídeos, que compõem o óleo

vegetal, são gerados predominantemente de ácidos carboxílicos, a partir dos quais são formados os hidrocarbonetos, resultando sempre numa mistura onde estes dois tipos de composto aparecem em maior proporção.

7.2 AVALIAÇÃO DE CATALISADORES

No projeto inicial inúmeros ensaios foram realizados com o óleo de soja cru, de soja pré-hidrogenado e de pinhão-manso empregando três tipos diferentes de reator, contato vapor, contato direto com destilação e fluxo contínuo avaliando diversos catalisadores, comerciais e preparados em laboratório. Os ensaios realizados podem ser classificados em:

7.2.1 Ensaios no reator de batelada – contato a vapor

A comparação do desempenho catalítico de alguns sólidos ácidos comerciais na pirólise do óleo de soja hidrogenado a índice de iodo 10, utilizando-se 10,0 g de óleo de soja cru e 4,0 g de catalisador está resumido na tabela 7.4.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
Térmico	81	51,6	46
Al ₂ O ₃ γ – Rhone Poulanc	74	30,3	54
Al ₂ O ₃ γ – CENPES	66	34,2	54
DURABEAD	36	33,1	58
REY	77	29,2	62
MORDENITA	84	35,3	47
HMZ-6	65	47,7	56
Ni-W/Mordenita	72	34,2	58
SiO ₂ Davisil	64	45,4	53

Tabela 7.4 – Resultados da pirólise do óleo de soja pré-hidrogenado, em catalisadores comerciais, a 400°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

7.2.2 Ensaios no reator de batelada com destilação:

Neste reator foram avaliados, na pirólise de óleo de soja cru, catalisadores comerciais (Al₂O₃γ – CENPES, Durabead, HMZ-4, HMZ-6 e Ni-W/Mordenita) e catalisadores preparados no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química, do IME (H₃PO₄/SiO₂, Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, W/Al₂O₃, TiO₂, TiO₂/Nb₂O₅, TiO₂/SO₄²⁻, SiO₂, Nb₂O₅ e H₃PO₄ suportado nas sílicas: SiO₂ – D-S62, SiO₂-D950, SiO₂ Kg60 e SiO₂ N) e também o desempenho de outros catalisadores comerciais (zeólitas tipo Y, NH₄-Y, MZ9F, Residcat, US230 e Magnesieve) na pirólise do óleo de pinhão-manso. As tabelas de 7.5 a 7.8 reúnem os resultados obtidos com os diferentes catalisadores.

Catalisadores moderadamente ácidos (DURABEAD, Al₂O₃γ) apresentam resultados melhores do que aqueles de maior força ácida (HMZ-4, HMZ-6) gerando produtos com elevado teor de hidrocarbonetos saturados e menores índices de acidez. O catalisador H₃PO₄/SiO₂ continuou se mostrando mais promissor do que os comerciais. O catalisador Ni-W/Mordenita, usualmente empregado em reações de hidrocrackeamento, não apresentou nestas condições de ensaio resultados muito promissores.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
SiO ₂ Davisil	60	62,3	45
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	69	21,9	62
Al ₂ O ₃ γ – CENPES	59	22,4	59
DURABEAD	57	13,5	61
HMZ-4	67	49,9	47
HMZ-6	66	40,9	62
Ni-W/Mordenita	62	78,5	19

Tabela 7.5 – Resultados da pirólise do óleo de soja cru, no reator de batelada com destilação, a 400°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
SiO ₂ Davisil	60	62,0	45
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	49	9,5	73
Nb ₂ O ₅	42	14,2	61
TiO ₂	35	23,1	61
TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	36	34,2	52

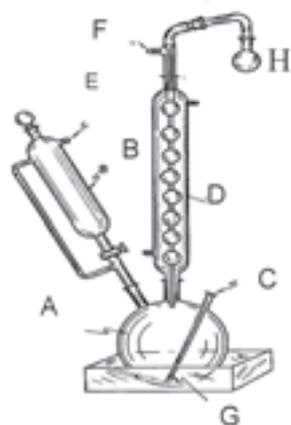
Tabela 7.6 – Resultados da pirólise do óleo de soja cru, no reator de batelada com destilação, a 400°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
NH ₄ – Y	68	59,5	46
MZ9F	68	61,1	33
Residcat	71	73,5	26
US230	82	61,7	<10
Magnasieve	80	51,1	<10

Tabela 7.7 – Resultados da pirólise do óleo de pinhão-mansão, no reator de batelada com destilação, a 400°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Os resultados da tabela 7.6 mostram que todos os catalisadores apresentaram um bom desempenho quando comparados com a pirólise térmica (SiO₂), havendo uma diminuição considerável de formação de ácidos livres e um aumento dos hidrocarbonetos saturados formados.

A tabela 7.7 mostra que o desempenho dos catalisadores quanto ao índice de acidez dos produtos foram similares mas, quanto à geração de hidrocarbonetos saturados e a seletividade cresce com o teor de zeólita na matriz do catalisador.



- A = balão reator
- B = reservatório de óleo
- C = termopar
- D = condensador
- E = entrada de gás
- F = saída de gás.
- G = manta de aquecimento
- H = balão coletor do produto líquido

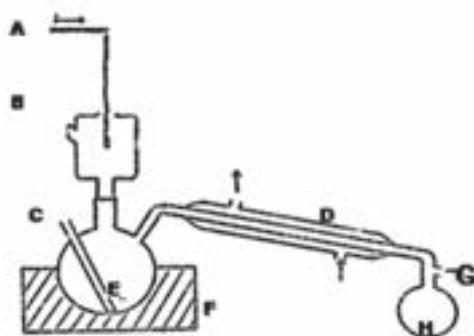
Figura 7.2 – Reator batelada com refluxo.

Catalisador	%PL	IA	%HCs
SiO ₂ – Davisil S 62	69	21,9	62
SiO ₂ – Davisil 950	61	26,9	49
SiO ₂ – Kiesegel 60	74	48,2	28
SiO ₂ Nacional	72	57,2	31

Tabela 7.8 – Resultados da pirólise do óleo de pinhão-manso, no reator de batelada de destilação, a 400°C, utilizando H₃PO₄ suportado em diversas sílicas. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

Pode-se observar que o catalisador H₃PO₄/SiO₂ – Davisil S 62 gerou um produto com maior porcentagem de hidrocarbonetos saturados e com menor índice de acidez.

O processo termo-catalítico do óleo de dendê foi realizado em duas etapas, na primeira foi realizado o craqueamento térmico do óleo de dendê bruto à temperatura de 350°C, por 5 horas, em reator batelada. Posteriormente, 20 g deste produto foram submetidos à reforma em presença de 5 g de catalisadores de H₃PO₄/SiO₂ a 350°C, durante 1 hora, também em reator batelada. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, índice de acidez, espectrometria de infravermelho e RMN de ¹³C. O produto líquido obtido é constituído de ácidos graxos livres e de mistura de hidrocarbonetos. A distribuição destes hidrocarbonetos pela análise de cromatografia gasosa está na faixa de C₆-C₁₂, C₁₃-C₁₈ e C₁₈-C₂₄. Os catalisadores impregnados com ácido fosfórico favoreceram a geração de compostos na faixa de C₁₈-C₂₄, ou seja, produtos oriundos da reação de polimerização.



- A= injetor de óleo
- B= entrada de gás de arraste
- C= termopar
- D=condensador
- E=balão reator
- F= manta de aquecimento
- G= saída de gás
- H=balão coletor do produto líquido

Figura 7.3 – Reator de batelada com destilação.

7.2.3 Ensaios no reator de fluxo contínuo

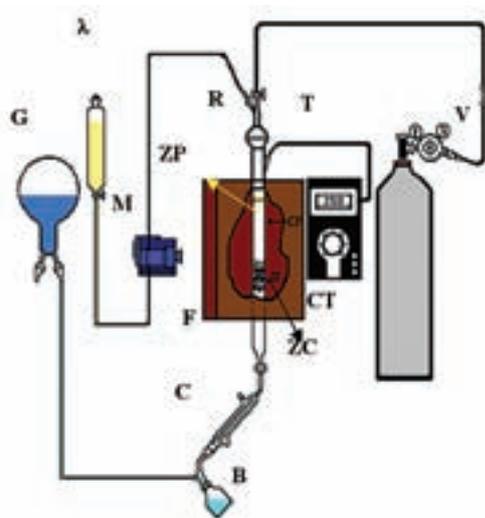
Os testes neste reator foram realizados utilizando-se 5,0 g do catalisador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, à temperatura de 410°C . A tabela 7.9 resume os resultados dos testes realizados com óleo de soja e de pinhão-manso para os primeiros 30 minutos de reação.

Óleo	Catalisador	%PL	IA	%HCs
soja	-----	85	91,4	<10
soja	$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$,	68	24,7	39
pinhão-manso	-----	69	52,7	<10
pinhão-manso	$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$,	50	14,0	51

Tabela 7.9 – Resultados da pirólise do óleo de soja e pinhão-manso no reator contínuo. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados

Observa-se que a pirólise do óleo de soja fornece maior rendimento em produto líquido e menor em hidrocarbonetos saturados em comparação com o óleo de pinhão-manso.

Ensaios comparando os reatores foram realizados utilizando-se o óleo de soja. Estão representados na tabela 7.10, onde se observa a influência do craqueamento térmico nos três sistemas. Verifica-se uma competição entre o craqueio térmico e o catalítico mostrada pelas comparações dos valores de IA e IS, nos testes realizados em presença e ausência de catalisador. Esta influência também é dependente do tempo de residência de cada reator. O reator de contato vapor apresentou o menor grau de craqueamento devido ao menor tempo de residência.



- λ = Reservatório de óleo de soja
- M = Bomba dosadora
- B = Balão coletor de produto líquido
- V = Válvula da vazão de gás de arraste
- C = Condensador
- R = Reator
- CT = Controlador-Registrador de temp.
- G = Balão coletor de produto gasoso
- F = Forno
- ZC = Zona catalítica
- T = termopar
- ZP = Zona de pré-aquecimento
- L = Linha de gás de arraste (N_2)

Figura 7.4 – Esquema do reator de fluxo contínuo.

Reator	Catalisador	%PL	IA	IS
Batelada Contato Direto	nenhum	92	58,3	117,8
	Al ₂ O ₃ γ	77	41,5	77,9
Batelada Contato Vapor	nenhum	45	65,1	194,1
	Al ₂ O ₃ γ	44	115,0	156,5
Fluxo Contínuo	nenhum	69	85,3	137,4
	Al ₂ O ₃ γ	61	44,9	65,1

Tabela 7.10 – Comparação do craqueamento de óleo soja (Ma=0,6 e Ms=187,4) em diferentes reatores. Onde % PL representa a porcentagem em peso do produto líquido obtido, IA a medida de acidez e IS a medida de saponificação

Os estudos desenvolvidos durante a vigência do projeto inicial tiveram o mérito de fazer uma vasta pesquisa exploratória, testando diversas matérias-primas em diferentes reatores, e avaliando um número bastante elevado de catalisadores de diferentes propriedades. Assim, foram confirmados os seguintes resultados:

1. A pré-hidrogenação do óleo favorece a obtenção de um maior rendimento em produtos semelhantes ao diesel;
2. O óleo de pinhão-manso é bastante similar ao de soja quanto aos produtos obtidos, podendo assim ser substituído por este último nos estudos.
3. O catalisador que apresentou os melhores resultados foi o H₃PO₄/SiO₂.

Os fluxogramas mostrados nas figuras 7.5, 7.6 e 7.7 representam os ensaios de pirólise dos óleos vegetais nos diferentes reatores.

No segundo projeto foi feito um levantamento minucioso de tudo o que havia sido estudado, procurando-se fazer as especificações para a continuação das pesquisas que pode ser resumido nos seguintes itens:

1. Estudo do efeito da granulometria do suporte na pirólise do óleo de soja cru, em reator de batelada com destilação.
2. Estudo da concentração do ácido fosfórico na sílica suporte davisil 62 na pirólise do óleo de soja cru, em reator de batelada com destilação.
3. Estudo da influência da temperatura nos craqueamentos térmico e catalítico do óleo de soja cru em reator de fluxo contínuo
4. Estudo da influência da temperatura na pirólise catalítica dos produtos provenientes do craqueamento térmico do óleo de soja pré-hidrogenado (reforma catalítica).
5. Estudo do efeito do tipo e da força ácida dos catalisadores na reforma catalítica.
6. Estudo da concentração do ácido fosfórico na sílica suporte davisil 62 na reforma do óleo de soja.
7. Estudo da atividade do catalisador em função do tempo.
8. Estudo da influência do tempo de tratamento térmico do catalisador na atividade do mesmo.
9. Estudo da influência da velocidade espacial sobre a conversão.
10. Estudo da influência da acidez do produto de alimentação sobre a acidez do produto final da reforma.
11. Estudo da influência da temperatura na transformação do ácido butírico.
12. Estudo da influência da temperatura na transformação do ácido capríco.

13. Estudo da influência da temperatura na transformação do ácido oléico.
 14. Influência do tamanho da cadeia na descarboxilação de ácidos graxos.

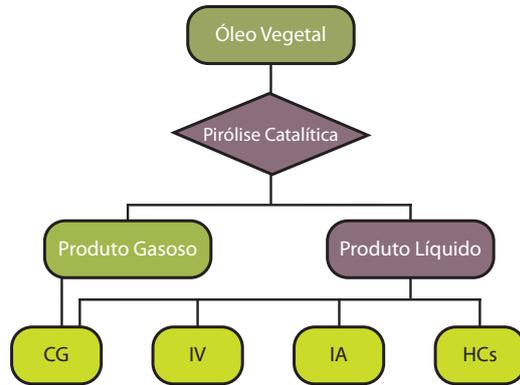


Figura 7.5 – Fluxograma da pirólise catalítica de óleos vegetais em diferentes reatores.

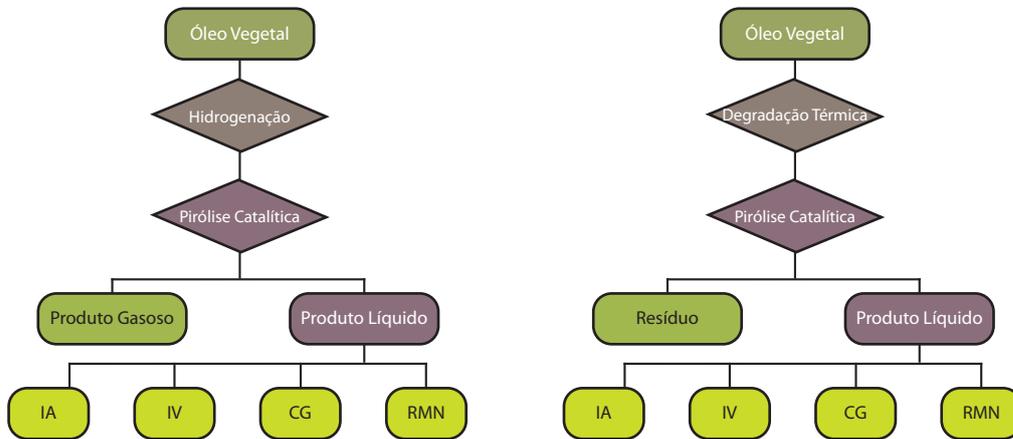


Figura 7.6 – Fluxograma da pirólise catalítica de óleos vegetais pré-hidrogenados nos diferentes reatores.

Figura 7.7 – Fluxograma da pirólise termo-catalítica (reforma) de óleos vegetais nos diferentes reatores.

Então, observando os resultados da transformação de óleos vegetais em misturas de hidrocarbonetos verifica-se que o processo envolvendo duas etapas é mais eficiente em termos de produção de biocombustível:

Etapa 1: Craqueamento térmico do óleo vegetal com formação de uma mistura rica em hidrocarbonetos e ácidos graxos. A temperatura desta etapa não pode ser muito baixa (para não haver grande formação de compostos poliméricos) nem muito alta (para evitar a excessiva geração de produtos mais leves).

Etapa 2: Transformação catalítica dos produtos obtidos na etapa 1 (denominada de reforma), buscando reduzir a acidez dos produtos e o aumento do rendimento em hidrocarbonetos nas faixas da gasolina (C6 - C12) e do diesel (C14 - C18), utilizando como catalisadores SiO_2 , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, Al_2O_3 e $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e os de Nb_2O_5 geraram hidrocarbonetos saturados como produto. Dentre os catalisadores de Nb_2O_5 os mais ácidos foram mais efetivos para a reação de reforma, conforme verificado pela presença de hidrocarbonetos saturados.

A tabela 7.11 resume o estudo do efeito e da força ácida dos catalisadores na reforma, foram

selecionados catalisadores ácidos de Brönsted e de Lewis e para permitir a comparação dos resultados o suporte e a quantidade de ácido foram mantidos constantes.

Catalisador	%Ac	%HCsl
SiO ₂ Davisil	83	27
H ₂ SO ₄ /SiO ₂	78	29
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	21	51
H ₃ BO ₃ /SiO ₂	72	38
AlCl ₃ /SiO ₂	70	33
ZnCl ₂ /SiO ₂	53	42
CdCl ₂ /SiO ₂	58	37

Tabela 7.11 – Resultados da reforma do óleo de soja cru, no reator de fluxo contínuo, a 350°C. Onde %Ac representa porcentagem de ácido presente no produto líquido e %HCsl porcentagem em hidrocarbonetos saturados lineares.

Analisando a tabela 7.11 verifica-se que os ácidos de Lewis, embora apresentem uma boa ação descarboxilante, como mostram os baixos valores de %Ac, por outro lado apresentam uma ação craqueadora também alta (baixa %HCsl), assim, se mostraram mais convenientes os catalisadores do tipo Brönsted e dentre eles o H₃PO₄/SiO₂ foi o mais efetivo.

Os resultados obtidos nas análises químicas dos produtos das reações de craqueamento térmico e reforma do óleo de soja com Nb₂O₅ estão na tabela 7.12, onde a temperatura ao lado do Nb₂O₅ representa a temperatura na qual o ácido nióbio foi calcinado gerando o óxido.

Catalisador	% PL	IA	% HCs
Óleo de soja comercial cru	-----	3,4	-----
Térmico – 350°C	88,8	126,2	-----
Nb ₂ O ₅ – 150°C	89,9	17,9	34,5
Nb ₂ O ₅ – 250°C	87,8	43,2	14,0
Nb ₂ O ₅ – 350°C	87,5	99,9	6,3
Nb ₂ O ₅ – 450°C	90,0	42,6	12,0
Nb ₂ O ₅ – 550°C	74,3	76,3	4,1

Tabela 7.12 – Resultados obtidos na reforma do óleo de soja em reator contínuo a 350°C. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados.

A análise da tabela 7.12 permite concluir que o aumento da acidez do PL proveniente do craqueamento térmico quando comparado com o óleo de soja indica que a maior parte do óleo se converte em ácido graxo. No entanto, com a reforma catalítica, a acidez do produto líquido diminui, provavelmente devido a uma parte dos ácidos graxos que sofre descarboxilação ou descarbonilação formando hidrocarbonetos saturados. Observa-se que o teste catalítico realizado com o Nb₂O₅ calcinado a 150°C mostrou melhor rendimento com 34,5% de HC saturados, provavelmente devido à sua alta acidez total e à presença de sítios Brönsted (indicados por análise de infravermelho) que favorecem a reação de craqueamento. A adição de Nb provocou, ainda, a obtenção de produtos polimerizados (resíduo), aumentando a viscosidade do produto obtido.

7.2.4 Compostos Modelos

A continuidade dos trabalhos deu origem aos estudos de compostos modelo, assim, os ácidos butírico, capríco e caprílico foram utilizados como matéria-prima no estudo da transformação de ácidos graxos sobre catalisadores ácidos suportados. Foram utilizados os catalisadores de Brønsted como H_3PO_4 e H_3BO_3 e de Lewis como $AlCl_3$, $ZnCl_2$, de forças ácidas diferentes, todos suportados em sílica. Os testes catalíticos foram conduzidos em reator tubular, contínuo de leito fixo. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, espectroscopia de Infravermelho, espectroscopia de RMN 1H , RMN ^{13}C e de massas. O catalisador mais ativo para esta reação foi o ácido do tipo Brønsted com uma força ácida compreendida entre -5,6 e -8,2 sendo selecionado como o mais eficiente dentre os estudados o de H_3PO_4/SiO_2 . O mecanismo proposto para esta envolve a descarboxilação, a desidratação e a descarbonilação dos ácidos graxos gerando alcanos, olefina e anidrido e cetona como produtos.

Como ácidos carboxílicos de cadeia longa são os principais produtos da transformação térmica de óleos vegetais e a reação de descarboxilação produz hidrocarbonetos de alto peso molecular, o estudo da descarboxilação desses compostos é importante para modelar as transformações dos óleos vegetais. Desta forma, foram realizados testes com soluções dos ácidos graxos cáprico, láurico, caprílico, mirístico, palmítico e esteárico em ciclohexano, em reator de leito fixo e fluxo contínuo, sobre catalisadores de diferentes forças ácidas (H_3PO_4/SiO_2 , H_3BO_3/SiO_2 , HY), a $350^\circ C$, visando verificar o efeito do tamanho da cadeia do ácido graxo na atividade do catalisador.

Deste modo, pesquisas utilizando o ácido oléico como matéria-prima foram realizadas no reator de fluxo contínuo com catalisadores de H_3PO_4/SiO_2 em diferentes concentrações de ácido fosfórico e com Nb_2O_5 obtido a partir da decomposição térmica do ácido nióbio a diferentes temperaturas cujos resultados das análises dos produtos líquidos recolhidos nos primeiros 30 min de reação estão resumidos na tabela 7.13. Observa-se que há um aumento da acidez do produto de reação com o aumento da temperatura de calcinação, mostrando assim que estes resultados estão de acordo com a literatura, já que o catalisador mais ácido favorece a reação de craqueamento.

A análise dos resultados revela que sem a presença de catalisador ocorre a formação de pequena fração de produtos provenientes do craqueamento térmico na zona de pré-aquecimento. O catalisador com ácido fosfórico suportado teve melhor desempenho na descarboxilação do ácido oléico em comparação ao nióbio puro, como pode ser observado pela diminuição da acidez do produto.

Catalisador	% PL	IA	% HCs
Óleo de soja comercial cru	-----	3,4	-----
Térmico - $350^\circ C$	86	192,4	-----
Ácido nióbio	55	49,4	19,4
Nb_2O_5 - $150^\circ C$	63	57,8	22,9
Nb_2O_5 - $250^\circ C$	67	81,9	-----
Nb_2O_5 - $350^\circ C$	73	139,7	-----
Nb_2O_5 - $450^\circ C$	49,	90,9	1,5
Nb_2O_5 - $550^\circ C$	65	187,4	-----
H_3PO_4/SiO_2	52	8,4	65,6
H_3PO_4/Nb_2O_5	72	95,4	Não verificado
$NbOPO_4$	48	37,0	Não verificado

Tabela 7.13 – Resultados obtidos na pirólise do ácido oléico em reator contínuo a $350^\circ C$. Onde %PL representa porcentagem em produto líquido; IA índice de acidez e %HCs porcentagem em hidrocarbonetos saturados

O catalisador NbOPO_4 apresentou baixo valor do índice de acidez do produto, indicando melhor descarboxilação que os óxidos de nióbio. Entretanto, foi o catalisador que gerou a percentagem de produto líquido mais baixa.

Paralelamente, foi iniciado o estudo da reação de descarboxilação de ácidos graxos sobre zeólitas modificadas ou não por lantâneo, que visava otimizar a etapa de reforma, buscando maior seletividade dos catalisadores para a reação de descarboxilação através do uso de catalisadores de maior força ácida.

8 Projetos com Biodiesel na Amazônia

Eduardo José Fagundes Barreto, Wilma de Araújo Gonzalez e José de Castro Correia

8.1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de consolidar novas tecnologias e testar modelos de gestão não convencionais, foram implantados alguns projetos pilotos com fontes renováveis de energia destinadas ao atendimento de comunidades isoladas da Amazônia rural. Este procedimento é essencial para evitar a repetição dos insucessos do passado, quando foram implantados sistemas inadequados para a Região. Vários projetos foram apoiados pelo CT-Energ, incluindo algumas também financiadas pelo Fumin/BID, todos de importância estratégica. Entre esses projetos se destacam dois que se propõem a produzir biodiesel para substituição do diesel em motores estacionários de combustão interna para geração de eletricidade.

Embora a produção de biodiesel em grande escala esteja consolidada, sua elaboração em locais remotos e isolados é uma opção nova que necessita ainda ser testada. A vida útil dos motores vai ser determinada pela qualidade do biodiesel a ser produzido. Como se trata de uma transformação razoavelmente complexa, muitos procedimentos terão de ser absorvidos pelos operadores da usina, para manter a qualidade do produto.

Dois projetos com biodiesel foram implantados no âmbito do CT-Energ, 2003: o projeto “*Geração de Energia a Partir de Oleaginosas da Amazônia*”, do Instituto Militar de Engenharia – IME, e o projeto *Produção Sustentável de Biodiesel a partir de Oleaginosas da Amazônia em Comunidades Isoladas da Reserva Extrativista do Médio Jurua*”, da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

8.2 GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE OLEAGINOSAS DA AMAZÔNIA

Esse projeto, implantado pelo IME, se constitui de uma usina (Figura 8.1) para obtenção do biodiesel implantada na estação experimental da Embrapa no rio Urubu, município de Rio Preto da Eva, no estado do Amazonas. A rota tecnologia adotada é a da transesterificação, sendo o etanol, necessário para a reação termoquímica, adquirido em Manaus.

O projeto conta com a plantação de dendê da estação, cerca de 400 hectares plantados, e com a usina de extração de óleo da própria Embrapa (Figura 8.2). Possui capacidade para produzir 2 mil litros de biodiesel por dia (Figura 8.3). Apesar de operacional, o projeto ainda não dispõe de dados sobre os custos da produção do biodiesel, mesmo porque o dendê será fornecido pela Embrapa, sem custos, até o final do projeto. Mesmo assim, é possível fazer estimativas do custo do óleo, tomando como referência o preço cobrado pela Embrapa a empresas que atuam na região como compradoras.



Figura 8.1 – Usina de biodiesel do projeto



Figura 8.2 – Usina de extração de óleo de dendê da Embrapa



Figura 8.3 – Biodiesel produzido pela usina

Esse projeto é viável tecnicamente principalmente devido às suas condições de contorno: i) implantado por uma instituição com larga experiência em pesquisa sobre o combustível – o IME; ii) implantado numa área com todas as condições para manter a usina em operação, o que pode garantir sua sustentabilidade: a estação experimental da Embrapa tem uma plantação de 400 hectares de dendê; uma grande usina de extração de óleo; e ainda um laboratório para análise da qualidade do óleo; iii) a Embrapa possui 4 grupos geradores a diesel; esse combustível é comprado na cidade mais próxima – Rio Preto da Eva – distante cerca de 70 km da Estação. O consumo desse combustível pela Embrapa é de 500 litros/dia. A rede elétrica está a mais de 50 km da Estação, o que torna bastante difícil o atendimento pela concessionária, uma vez que nesse trajeto não existem comunidades para ser atendidas. A usina de biodiesel pode produzir até quatro vezes a necessidade de combustível da Embrapa, de maneira que essa instituição pode ficar auto-suficiente em termos de combustível se utilizar parte do que é produzido na usina de biodiesel. iv) parte do excedente de geração do biocombustível pode ser utilizada também pelo Exército, em seus caminhões, em qualquer proporção desejada, uma vez que o biocombustível pode ter excelente qualidade, devido o controle de qualidade que pode ser realizado pelo laboratório da Embrapa; v) a depender da quantidade de produção de biodiesel, mais de uma comunidade pode ser atendida, cuja logística pode ser viabilizada pelo Exército, presente numa grande área da região; entretanto, se faz necessário fazer um levantamento das comunidades vizinhas para avaliar essa possibilidade.

Ademais, o projeto pode ser facilmente gerenciado pela própria Embrapa, que também pode estabelecer convênios com o IME e com a UFAM para a realização de pesquisas, inclusive com a imersão de pesquisadores e alunos de graduação e pós-graduação dessas instituições na Estação, que dispõe de alojamentos para esse tipo de atividade.

8.3 PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DA AMAZÔNIA EM COMUNIDADES ISOLADAS DA RESERVA EXTRATIVISTA DO MÉDIO JURUÁ

Esse projeto tem por objetivo limpar a matriz energética da usina de produção de óleo vegetal na comunidade do Roque, município de Carauari, estado do Amazonas, substituindo o óleo diesel pelo biodiesel. A rota tecnológica escolhida foi a da transesterificação. O projeto também produzirá o etanol na localidade vizinha de Nova Esperança. Esse projeto apresenta outra grande diferença em relação ao projeto do IME: a oleaginosa escolhida para ser a base da reação de transesterificação é nativa da Região Amazônica: é o urucuri – *Attalea excelsa*.

A usina de biodiesel é constituída dos seguintes equipamentos: i – uma unidade de tratamento de óleo vegetal, que é composta de equipamentos para filtragem, para secagem, para neutralização da acidez, para degomagem e para branqueamento, uma bomba de vácuo, um motor das pás de 1,1 kW e uma bomba de circulação. A secagem é realizada a uma temperatura de 90°, a neutralização, a degomagem e o branqueamento a 50°; para a neutralização é utilizada uma solução aquosa de hidróxido de sódio; ii – um tanque de pré-aquecimento, a 50°, do óleo vegetal e do etóxido de sódio (etanol já misturado ao catalizador-hidróxido de sódio); iii – um reator de biodiesel com capacidade para realizar a reação de uma batelada em 2 horas; iv – uma unidade de condensação – para vaporização do álcool para reaproveitamento; v – quatro tanques de decantação do biodiesel de 300 litros cada; vi – painéis de controle. Conforme relatado pelo

coordenador do projeto essa unidade tem capacidade de produção de 300 litros/dia.

Esse projeto dá continuidade a projeto produtivo implantado na Comunidade do Roque, há cerca de 8 anos pelo mesmo grupo de pesquisas da UFAM e financiado pelo Programa Trópico Úmido – PTU. O novo combustível não alterará o atendimento energético da comunidade que já é realizado hoje pelo grupo gerador diesel existente, de 40 kW. A demanda produtiva é de 30 kW (usina de óleo vegetal, fábrica de gelo e de polpa de açaí e consumo parasita da usina); a coletiva é de 4 kW (escola, igreja e iluminação pública) e a residencial é de 5 kW (60 famílias). A rede existente tem cerca de 400 m de extensão, com 30 postes, o cabo é de alumínio 2/o, a tensão de distribuição é de 127/220V.

O projeto produtivo existente é constituído de uma usina de extração e de filtragem de óleo vegetal, e de vários equipamentos de secagem de sementes de oleaginosas, entre caldeiras e estufas (fotos 8.4 a 8.10). As principais sementes processadas são: andiroba, murumuru, uricuri e ucuuba, sendo que as duas primeiras têm elevado valor de mercado, e constituem o carro-chefe da cooperativa local. O uricuri, presente em abundância e sem valor de mercado na região, deverá ser o principal fornecedor de óleo para a fabricação do biodiesel.

A previsão é de uma oferta de biodiesel de 80 litros/dia, correspondente a 24 toneladas/ano, o que poderá assegurar a oferta de energia por 24 h. O custo unitário do biodiesel está estimado entre R\$ 3,00 e R\$ 3,50 /kg correspondente a R\$ 2,73 a 3,20 por litro. Para efeito de comparação o preço do diesel em Carauari é de R\$ 2,15/ litro. Não está previsto estocagem do biodiesel. O serviço de energia elétrica atualmente é prestado por cerca de 4 horas para os residentes.

Todo o processo de fabricação do biodiesel ficará a cargo da Cooperativa de Eletrificação Rural e Agroextrativista da Reserva Extrativista do Médio Juruá (CODAEMJ), que já responde pela produção e comercialização do óleo vegetal para a indústria de cosméticos



Figura 8.4 – Usina de biodiesel em Nova Esperança



Figura 8.5 – Microdestilaria em Nova Esperança



Figura 8.6 – Secador de semente rotativo – Roque



Figura 8.7 – Secador solar de sementes – Roque



Figura 8.8 – Andiroba no secador – Roque



Figura 8.9 – Sede da fábrica de óleo vegetal – Roque



Figura 8.10 – Usina de extração de óleo vegetal – Roque



Figura 8.11 – Óleo de andiroba estocado – Roque

9 Óleo Vegetal In Natura em Motores de Combustão Interna

Eduardo José Fagundes Barreto e Wilma de Araújo Gonzalez

9.1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de utilização de óleos vegetais puros, como combustível de motores de ciclo diesel é conhecida desde a fase de desenvolvimento do motor, havendo registros de utilização de óleo de amendoim em experimentos realizados pelo Dr. Rudolf Diesel no ano de 1911. A partir desta época têm sido realizados estudos para viabilizar técnica e economicamente o uso de óleos vegetais como fonte de energia renovável.

Desde a década de 70 experimentos vêm sendo realizados principalmente na Alemanha, demonstrando que é possível obter-se uma operação confiável com óleo vegetal não transformado, mesmo em motores diesel convencionais. Para isto, é necessário que o óleo vegetal seja aquecido para diminuir sua viscosidade e que cada ciclo de funcionamento do motor deve começar com diesel, passar para óleo vegetal após alguns minutos quando o motor já estiver quente, e operar os minutos finais também com diesel para “lavar” o sistema injetor e impedir que resíduos de óleo vegetal esfriem dentro da bomba injetora e principalmente nos bicos injetores.

Motores com injeção indireta (pré-câmara) também são recomendáveis para esta aplicação por serem mais tolerantes ao óleo vegetal.

Em princípio considera-se que a utilização de óleos vegetais em motores estacionários, como nos grupos geradores, é menos problemática do que em motores automotivos, por operarem com rotação constante e baixa e por serem sujeitos a menores variações de carga ao longo da operação. Além disto, nos motores estacionários os inconvenientes relacionados à utilização de dois combustíveis, como mencionado anteriormente, são muito menos significativos do que nos motores automotivos. Portanto, ao contrário dos motores automotivos, a utilização de motores estacionários para suprimento de energia elétrica a comunidades isoladas estaria prevista para locais de difícil acesso ao diesel, e conseqüentemente com maior justificativa econômica para o uso do óleo vegetal como combustível.

Segundo Di Lascio (2004), para adequar o refino do petróleo à realidade nacional, a coluna de destilação das refinarias foi redistribuída para produzir maior quantidade de diesel, com características (mais leve e menos viscoso) para facilitar a combustão nos motores veiculares. Portanto, estes motores diesel passaram a ser produzidos sem pré-câmara, com injeção direta, tornando-se inadequados para uso direto de óleo vegetal *in natura*. Em conseqüência, o uso de óleos vegetais *in natura* diretamente em motores diesel de injeção direta passou a ter os seguintes problemas: i) aparecimento de resíduos de carbono no interior dos cilindros, câmara de combustão, especialmente nas proximidades das válvulas de descarga, comprometendo a normalidade de funcionamento das mesmas e do próprio motor; ii) entupimento dos bicos injetores, sobretudo quando o óleo vegetal tem alto índice de insaturação, o que o predispõe para as reações de polimerizações; iii) diminuição do rendimento do motor e aumento conseqüente do consumo, resultantes do insuficiente índice

de cetano, inerente às características dos óleos vegetais; iv) necessidade de regulagem especial no sistema de injeção do motor para cada tipo de óleo vegetal; v) diminuição do tempo de troca do óleo do carter, especialmente quando este for de alta taxa de aditivação; vi) diminuição da vida útil do motor, especialmente quando alimentado com óleo de elevado índice de ácidos graxos livres; e vii) emissões de produtos tóxicos, onde se incluem a acroleína e de certas substâncias orgânicas, resultantes de uma combustão incompleta.

Atualmente, o uso de óleo vegetal *in natura* em motor de combustão interna volta a ser firmemente considerado, principalmente devido às emissões de gases de efeito-estufa e à elevação consistente dos preços do petróleo. Alguns fatores relevantes deverão trazer profundas modificações no mercado de energia. Esses fatores são relacionados por Kaltner:

- ♦ A evolução das tecnologias de produção agrícola que permitem a utilização de seus produtos com vantagens econômicas e ambientais como matéria-prima em processos industriais em substituição a insumos não renováveis.
- ♦ A necessidade de implantação de programas de produção auto-sustentáveis (emissão zero), que satisfaçam as necessidades atuais sem diminuir a oportunidade das gerações futuras, em atendimento ao Protocolo de Kyoto.
- ♦ A previsão de que a produção mundial de petróleo atingirá o pico entre os anos de 2004 e 2008, a partir daí, as reservas mundiais começarão a declinar, conforme estudo publicado no livro *Hubbert's Peak – The Impending World Oil Shortage* de Kenneth S. Deffeyes, editado pela Princeton University Press/2001. Como o mercado de petróleo tem crescimento de 2% ao ano, a confirmação desta premissa, influenciará fortemente o mercado de produtos agrícolas que tenham aplicação como substituto de petróleo.
- ♦ A necessidade de utilização de óleos diesel com baixíssimos teores de enxofre, por questões ambientais, exigem a adição de aditivos para melhorar a qualidade de lubrificação do combustível. Dentre os aditivos pesquisados, os derivados de óleos vegetais são o de mais baixo custo, e já fazem parte da formulação de diversos óleos diesel premium vendidos no mercado.
- ♦ A necessidade de eletrificação de comunidades isoladas, cujo atendimento não tem viabilidade econômica, seja pela distância da rede ou pelo custo de transporte de óleo diesel.

9.2 USO DE ÓLEO VEGETAL IN NATURA EM MOTORES

Os principais problemas identificados com o uso de óleo vegetal *in natura* são:

- i. dificuldade de partida a frio devido à viscosidade dos óleos vegetais, que são até 10 (dez) vezes maiores que a viscosidade do óleo diesel na temperatura de referência.
- ii. ponto de fusão elevado;
- iii. formação de gomas nos bicos injetores;
- iv. decomposição de componentes da bomba injetora, devido à acidez do óleo;
- v. formação de depósitos de carvão, na câmara de combustão, cilindros e válvulas.

A formação de goma e carbonização é decorrente da existência de ácidos graxos insaturados nos óleos vegetais. Quando esses óleos são submetidos às altas temperaturas da câmara de

combustão, há formação de polímeros. Por exemplo, óleos brutos do tipo soja, algodão, canola, girassol, não são adequados para uso como combustível em motores diesel, pois possuem na sua composição alto teor (percentagem) de ácidos graxos insaturados, como oléico, linoléico e linolênico, que possuem, respectivamente, uma ligação dupla, duas duplas e três duplas, conforme apresentado na Tabela 9.1.

Existe também a dificuldade de partida a frio devido à viscosidade dos óleos vegetais, que são até 10 vezes maiores que a viscosidade do óleo diesel na temperatura de referência. O ponto de fusão do óleo vegetal *in natura* é mais elevado, sendo necessário, portanto, reduzir a formação de gomas nos bicos injetores. Ocorre também a formação de polímeros quando este óleo *in natura* é submetido às altas temperaturas na câmara de combustão. Portanto, óleos brutos com grau de insaturação (soja, algodão, colza, girassol) não são adequados para operação como combustíveis *in natura* em motores diesel.

Ácidos (%)	Tipos de Óleos				
	Algodão	Amendoim	Canola	Girassol	Soja
Láurico	<0,1	<0,4	-	<0,4	<0,1
Mirístico	0,4-2,0	<0,6	<0,2	<0,5	<0,5
Palmítico	17,0-31,0	6,0-16,0	2,5-6,5	3,0-10,0	7,0-14,0
Esteárico	1,0-4,0	1,3-6,5	0,8-3,0	1,0-10,0	1,4-5,5
Araquídico	<0,7	1,0-3,0	0,1-1,2	<1,5	<1,0
Behênico	<0,5	1,0-5,0	<0,6	<1,0	<0,5
Lignocérico	<0,5	0,5-3,0	<0,2	<0,5	-
Óleico	13,0-44,0	35,0-72,0	53,0-70,0	14,0-35,0	19,0-30,0
Linoléico	-	13,0-45,0	15,0-30,0	55,0-75,0	44,0-62,0
Linolênico	0,1-2,1	<0,3	5,0-13,0	<0,3	4,0-11,0
Erúico	<0,5	<0,3	<5,0	<0,5	-

Tabela 9.1 – Composição química de alguns óleos vegetais.

Uma das soluções encontradas para melhorar a utilização de óleo vegetal *in natura* como combustível é fazer um pré-tratamento e/ou refino dos óleos brutos de modo que, alguns problemas possam ser minimizados. A neutralização, a degomagem e o pré-aquecimento do óleo vegetal bruto podem ser uns dos procedimentos usados como pré-tratamento para eliminar os problemas na bomba injetora e para reduzir os depósitos de carvão. Outra possibilidade é a injeção do óleo vegetal aquecido, o que eliminaria o problema da viscosidade e ponto de fusão (FRANZ KALTNER).

9.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS QUE INFLUENCIAM O FUNCIONAMENTO DOS MOTORES DIESEL

As propriedades do óleo vegetal, descritas a seguir, influenciam no funcionamento e na durabilidade do motor.

- i. *viscosidade*, medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, é fundamental

- para a qualidade de atomização do óleo no bico injetor;
- ii. *índice de cetano*, que define o poder de auto-inflamação e de combustão do óleo; significa que um número de cetano baixo, gera deficiência na lubrificação do motor;
 - iii. *ponto de inflamação*, temperatura em que um óleo queima durante um período mínimo de 5 segundos;
 - iv. *ponto de ebulição*, temperatura em que o óleo passa do estado líquido para o gasoso;
 - v. *ponto de névoa*, temperatura inicial de cristalização do óleo;
 - vi. *índice de lodo*, expressa o grau de insaturação do óleo;
 - vii. *índice de acidez*, expressa a acidez livre no óleo;
 - viii. *índice de peróxido*, expressa o grau de oxidação do óleo;
 - ix. *nº Conradson – CCR*, que expressa os resíduos de carbono, depositados durante a queima do combustível;
 - x. *filtrabilidade*, que expressa a dificuldade com que o óleo é filtrado antes da injeção no motor;
 - xi. *teor de gomas*, que expressa a quantidade de gomas formadas pela polimerização dos componentes insaturados do óleo durante a combustão.

PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM A QUANTIDADE DE ENERGIA GERADA

- i. **Massa específica:** A massa específica do óleo diesel é ~ 10% menor que os óleos vegetais, e o poder calorífico do óleo diesel é ~ 12% maior. Isso faz com que na prática o número de calorías por unidade de volume seja praticamente igual.
- ii. **Poder calorífico:** O volume de combustível consumido pelo motor operando com óleo vegetal é aproximadamente 2% maior ao consumido operando, com óleo diesel.

Para operar motores diesel com óleos vegetais *in natura* existe a necessidade da adoção dos seguintes procedimentos: i) reduzir a viscosidade; ii) utilizar óleos com baixo índice de lodo e alto índice de cetano; iii) reduzir o depósito de carbono nos bicos injetores (menor CCR); iv) melhorar a filtrabilidade na bomba padrão de combustível do motor.

Portanto, o óleo vegetal ideal para funcionamento como substituto de óleo diesel deveria ter índice de cetano maior que 40 e índice de iodo menor que 25.

Outra questão importante está relacionada à obtenção do óleo vegetal, isto é ao processo de extração, que pode ser por solvente ou por prensagem. O tipo de prensagem depende da quantidade de matéria-prima a ser processada. Pode ser utilizada prensa do tipo manual, geralmente hidráulica, como a prensa mecânica do tipo “expeller”, de parafuso contínuo.

Recentemente, Almeida verificou o potencial de algumas oleaginosas nativas da Amazônia, incluindo a questão da sazonalidade, quer para uso de óleo *in natura* quer para produção de biodiesel por rota etílica (Almeida, M.D., 2007) de forma a ajudar na escolha da matéria-prima, na definição do processo de geração de biocombustíveis, juntamente com a logística de modo que, possa ser assegurado o suprimento contínuo.

Para viabilizar o uso óleo vegetal *in natura* em motores diesel de injeção direta, em 1982, o alemão Ludwig Elsbett introduziu algumas modificações no sistema de injeção, e principalmente na cabeça do cilindro, com a implantação de um recipiente onde a explosão passou a ocorrer. Desta forma, o uso do óleo vegetal *in natura* em motor de combustão interna, ciclo diesel, obedece aos mesmos princípios do uso do diesel para a geração de energia elétrica. Existem diversas

tecnologias, que adaptam tais motores para a queima de combustíveis renováveis. Atualmente, as tecnologias que utilizam óleo vegetal *in natura* em motor de combustão interna com algum sucesso são: i) motores com pré-câmara de combustão, do Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement-CIRAD; ii) motores com kit de conversão; iii) motor Elsbett, equipamento alemão especialmente desenvolvido para queimar óleo vegetal.

9.4 MOTORES COM PRÉ-CÂMARA DE COMBUSTÃO

Na Europa, são fabricados vários modelos de motores diesel com pré-câmara. O CIRAD desenvolveu um kit para tornar esses motores capazes de funcionar com óleo vegetal *in natura*. A cabeça do pistão é recortada e recebe uma placa refratária para aumentar temperatura da combustão. São introduzidos mais sensores de temperatura na pré-câmara melhorando a eficiência da queima. Também são acrescentados no circuito do combustível uma segunda bomba e um segundo filtro para incrementar a pureza do combustível. A existência desta pré-câmara torna mais suportável o uso de óleos vegetais de qualidade inferior, que devem sempre manter um elevado padrão de limpeza com a retirada prévia de sabões e impurezas.

9.5 KIT DE CONVERSÃO

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível em motor diesel requer uma série de ajustes e modificações no motor. Existem no mercado diversos fornecedores no mercado europeu que fornecem kits para adaptação de motores. O kit básico é composto de: i) tanque de óleo vegetal com serpentina p/ aquecimento e sensor /indicador de temperatura; ii) bomba auxiliar de água p/ sistema de refrigeração e tubulação de interligação do radiador com serpentina do tanque; iii) válvula termostática multivida para reversão da operação óleo diesel/óleo vegetal; iv) sensor de temperatura do motor; v) tubulação de óleo vegetal; vi) eliminador de ar; vii) comando computadorizado de controle do funcionamento com óleo diesel/óleo vegetal, que monitora: a temperatura de injeção do óleo vegetal; a temperatura do motor; a viscosidade do óleo vegetal; a reversão do funcionamento para óleo vegetal após motor e combustível atingirem a temperatura especificada; reversão do funcionamento para óleo diesel com programação temporizada no final da operação, para limpeza das tubulações e bomba injetora.

O sistema funciona da seguinte maneira: a energia térmica da água de circulação do motor deve ser reutilizada para pré-aquecer o tanque do óleo vegetal; este será aquecido na admissão do motor, quando sua viscosidade se aproxima ao valor da viscosidade do óleo diesel a temperatura ambiente; a injeção do combustível é ajustada; o óleo vegetal é filtrado para evitar entupimentos; o motor parte e opera com o óleo diesel inicialmente; em seguida há um período de transição em que o óleo vegetal se mistura ao diesel e, posteriormente, somente o óleo vegetal é utilizado como combustível. No Brasil, Cenbio também vem procurando desenvolver este tipo de equipamento.

O uso de óleo *in natura* vem sendo avaliado em diversos motores no Brasil, em diferentes condições de acordo com a matéria-prima utilizada.

9.6 MOTOR ELSBETT

Para viabilizar o uso de óleo vegetal em motores diesel de injeção direta, em 1982, o alemão Ludwig Elsbett introduziu algumas modificações no sistema de injeção, e principalmente na cabeça do cilindro, com a implementação de um recipiente onde a explosão passou a ocorrer. Esses motores de tecnologia Elsbett, ainda existem no mercado com capacidades de até 140 HP. Eles são adequados para tarefas onde a demanda requerida não tenha grande variação, e esteja sempre próxima da potência nominal do equipamento. Segundo Kaltner, esses motores tem excelente desempenho operando com óleos vegetais neutralizados.

No início da década de 90, algumas modificações foram implementadas no motor Elsbett, que o tornaram mais robusto, com maior eficiência e maior potência. A DMS manteve a cavidade no cilindro, acrescentou um segundo bico injetor em cada cilindro, uma segunda bomba de combustível com mais um filtro acoplado, e principalmente passou a refrigerar o motor com óleo lubrificante, permitindo aumentar a temperatura do refrigerante de 100°C para 120°C, facilitando a combustão e aumentando a eficiência do sistema, que passou a produzir 1 kWh com apenas 0,28 gramas de óleo vegetal.

Mesmo no caso dos motores Elsbett e DMS (hoje AMS), o óleo vegetal deve ser de boa qualidade para não danificar o sistema de injeção e permitir uma queima mais eficiente. Assim na utilização de óleos vegetais com acidez elevada, o impacto do aumento do custo do combustível vegetal devido ao processo de refino deve ser cuidadosamente avaliado, pois pode inviabilizar economicamente o sistema.

No Brasil, o Programa Trópico Úmido financiou um equipamento Elsbett para o projeto de extração de óleo vegetal na comunidade do Roque, no Alto Juruá; esse motor apresentou problema devido à qualidade do óleo vegetal; ultimamente tem funcionado continuamente com diesel.

DESEMPENHO DO GRUPO GERADOR MWM D225-4 E MULTI FUEL 4RTA-G DA MAS COM ÓLEO DE DENDÊ IN NATURA

A Embrapa Amazônia Ocidental desenvolveu pesquisas no sentido de viabilizar motores ciclo diesel utilizando óleo de dendê (conhecido também como óleo de palma) como combustível, com apoio financeiro do CNPq e Sudam. O enfoque foi o desenvolvimento de pesquisas para viabilizar o uso do óleo vegetal nos motores do ciclo diesel. Foram usados três diferentes motores para os testes, sendo o primeiro um motor veicular de uma Kombi, o segundo um grupo gerador MWM D225-4 instalado na comunidade de Boa União (Presidente Figueiredo – AM) e por fim um grupo gerador *Multi Fuel* 4RTA-G da MAS, que serve à usina de extração de óleo da Embrapa. Os grupos geradores MWM não necessitaram de ajuste para a operação com este óleo vegetal. De acordo com o estudo realizado, o óleo de dendê é um excelente substituto para o óleo diesel, basta que se aumente a pressão nos bicos injetores para diminuir o acúmulo de resíduos de carbono na descarga do motor. A comparação de algumas propriedades do óleo diesel e do dendê é apresentada na tabela 9.2.

Óleo	Poder Calorífico Superior (Kcal/ kg)	Ponto de Fulgor (°C)	Índice de Cetano	Densidade 20/4°C	Viscosidade a 37,8°C (cSt)
Diesel	10.700	42 (mínimo para diesel marítimo=60°C)	60 (mínimo especificado = 45)	0,83	3,6 (faixa especificada: 1,6 a 6,0 cSt)
Dendê	9.450	344	42	0,91	38

Tabela 9.2 – Comparação de alguns índices do óleo diesel e do dendê.

Com o funcionamento do motor MWM foi observada a diminuição da carbonização; quando foi aumentada a pressão nos bicos injetores, ocasionando limpeza e troca de filtros conforme manual de manutenção próprio para motor a diesel, o que é observado na Figura 9.1).

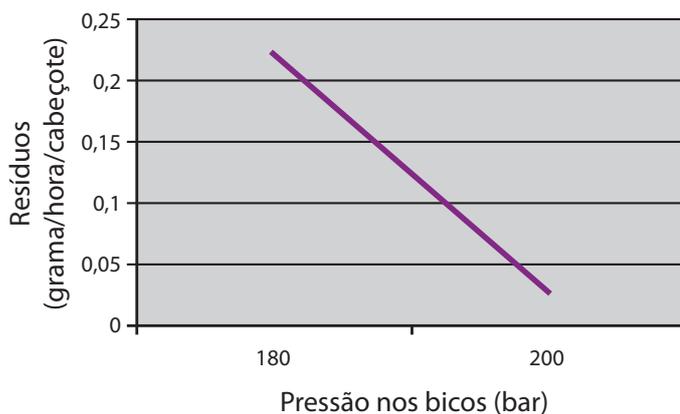


Figura 9.1 – Influência da pressão nos bicos injetores na formação de resíduos.

Com o aumento da pressão nos bicos, foi verificada também a ausência de ésteres no óleo lubrificante. Portanto, o aumento da pressão resultou em melhor combustão do óleo de dendê Figura 9.2.

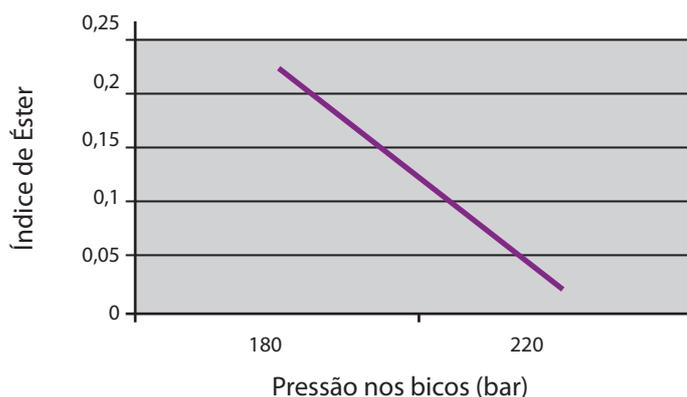


Figura 9.2 – Influência da pressão nos bicos injetores na formação de éster.

Dos dois motores utilizados, o de melhor desempenho foi o grupo-gerador MWM. Durante o período de desenvolvimento do projeto, este motor operou 4.000 horas gerando energia elétrica. Foi o mais longo período de funcionamento dentre os motores testados sendo que este foi

o que apresentou melhores resultados. O grupo gerador AMS não apresentou um desempenho adequado com a utilização do óleo bruto de dendê.

9.7 MOTOR VEICULAR – CRISTALIZAÇÃO DO ÓLEO DE DENDÊ IN NATURA

O óleo de dendê possui alto teor de estearina, portanto, ocorre normalmente, a cristalização do óleo com a variação da temperatura ambiente. Para resolver este problema a Embrapa criou junto com a Netzsch do Brasil, um protótipo de separador de fases do óleo de dendê, que tem como base de funcionamento a filtragem e prensagem a frio. Este processo se baseia na diferença dos pontos de fusão ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico e linoléico, que constituem 98% do óleo de dendê. Os ácidos palmítico e esteárico são saturados tendo pontos de fusão acima de 62°C. O resfriamento lento do óleo bruto causa a cristalização destes ácidos, que são separados através do filtro prensa na temperatura de 17°C. A fração de oleína obtida que corresponde aos ácidos insaturados é então separada por fracionamento natural do óleo de palma, que consiste em operações de resfriamento e filtração sem uso de aditivos químicos. Os ácidos insaturados, oléico e linoléico, apresentam pontos de fusão abaixo de 16,3°C. A tabela 9.3 mostra os resultados para o processo de separação da oleína e da estearina, (prensagem e filtragem a frio).

Ácido Graxo	Oleína (%)	Estearina(%)	T. fusão (°C)
Palmítico	95,5	59,53	62,90
Esteárico	4,40	5,00	70,10
Oléico	41,9	26,30	16,30
Linoléico	11,8	6,50	5,00

Tabela 9.3 – Processos de separação da oleína e da estearina – Prensagem e filtragem a frio. Adaptado Embrapa CPAA, Embrapa CTA, Agropalma e (Moretto & FETT,1989)

9.8 USO DO ÓLEO DE DENDÊ REFINADO – OLEÍNA

Para evitar o problema de cristalização em motores veiculares, especificamente um motor diesel de uma Kombi, foi usada somente a oleína como combustível. Nas condições em que foi utilizado, este óleo apresentou custo menor quando comparado ao diesel.

DESEMPENHO DO GRUPO GERADOR MWM D229-6 COM ÓLEO DE DENDÊ IN NATURA

O funcionamento de um grupo gerador diesel convencional foi avaliado utilizando-se óleo de palma bruto (óleo de dendê) como combustível. O grupo gerador tinha potência de 76kVA/60kW, com motor MWM D229-6 de injeção direta. Os testes tiveram a duração total de 400 horas. Os problemas encontrados na operação com óleo vegetal foram:

1. necessidade de troca mais freqüente do óleo lubrificante;
2. acumulação de partículas na bomba injetora e carbonização das câmaras de combustão e bicos injetores, causando perda gradual de potência ao longo dos ensaios, todavia reversível com limpeza.

Projeções indicaram que, devido aos maiores custos de manutenção, o óleo vegetal seria vantajoso em relação ao diesel apenas em localidades onde este custasse no mínimo 25% a mais que o óleo vegetal. O diferencial requerido pode ser maior do que isto e depende das condições específicas. Uma análise global destes ensaios e de outros similares reportados indica que é possível se operar com óleo vegetal a níveis de manutenção semelhantes ao diesel. Para isto é necessário que alguns parâmetros de qualidade do óleo vegetal sejam mais controlados do que se exige na comercialização normal do óleo bruto. Também, o emprego de motores de injeção indireta seria desejável, na medida de sua disponibilidade.

9.9 EXPERIÊNCIAS DE ELETRIFICAÇÃO RURAL UTILIZANDO ÓLEO VEGETAL COMO COMBUSTÍVEL – PROJETOS IMPLANTADOS NA AMAZÔNIA

Alguns projetos pilotos foram implantados conforme apresentado na tabela.

Local de Implantação	Óleo vegetal	Produção do óleo	Tipo de motor
Vila Boa Esperança – Moju – PA	Dendê	Comunidade	Elsbett
Vila Soledade – Moju – PA	Dendê	Agropalma	Convencional com kit
Alto Solimões – AM	Andiroba	Comunidade	Elsbett
Com. Boa União, Pres. Fig. – AM	Dendê	Embrapa	Convencional sem kit

Tabela 9.4 – Projetos pilotos implantados na Amazônia.

A produção de 100 kWh de energia representa um consumo médio de 25 kg de óleos vegetais (por hora de funcionamento do sistema). Isto significa que um sistema de 100 kWh operando 6 horas por dia, 365 dias /ano, consumirá aproximadamente 55.000 kg ou 62.000 litros.

Como a maior parte das oleaginosas nativas tem safra definida, em torno de 4 meses, todo este óleo tem de ser produzido neste período, o que aumenta o tamanho da instalação de extração, e cria custos adicionais de armazenagem. Este é possivelmente o maior problema da utilização de espécies nativas.

Portanto conclui-se que o óleo de dendê pode ser uma das matérias-primas com potencial para ser substituto do óleo diesel. No entanto, vários fatores contribuem para a sua escolha como fonte de matéria-prima renovável, dentre elas o tipo de motor e logística. Destaca-se ainda que o acúmulo de resíduos de carbono na descarga do motor MWM utilizando óleo de dendê como combustível, foi sensivelmente diminuído com o aumento da pressão dos bicos injetores. No entanto, este óleo bruto no motor DMS, tecnologia ELSBET, apresentou performance inadequada. Já em motores veiculares pode ser usada somente a oleína ou se adicionar aditivos para minimizar a cristalização.

9.10 CONCLUSÃO

O custo para universalizar a Amazônia em conformidade com o modelo atual - sistemas isolados térmico a combustível fóssil, sustentado por um forte subsídio – pode ser muito oneroso para

o país. O custo de geração de energia dos sistemas de geração existentes é viabilizado pela Conta de Consumo de combustível – CCC, que para 2006 chegou a 4,5 bilhões de reais. Esse valor é aproximadamente 25% superior ao montante de R\$ 3,6 bilhões aprovado para 2005. Atualmente, os sistemas isolados de Manaus (AM) representam em torno de 44% da CCC; os de Porto Velho (RO) e de Rio Branco (AC), 23%. O restante da conta é distribuído nos sistemas isolados de outros estados¹.

Recentemente a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) multou a Eletrobrás em quase R\$ 12 milhões por falhas na gestão dos recursos da Conta de Consumo de Combustíveis e reduziu o montante destinado à CCC para o ano de 2006. A autuação faz parte de uma política de endurecimento da Aneel na fiscalização dos recursos. Há também uma grande pressão contra a política de preços da Petrobras e sua subsidiária BR Distribuidora, relativa aos combustíveis fósseis usado para a geração de energia elétrica.

Por outro lado, as perdas comerciais vêm crescendo continuamente na Região Norte desde 1990, como demonstram a figura 9.3, a despeito dos esforços da Eletrobras. Isso representa 3.491 GWh (52,4% do Consumo), ou seja, R\$ 658,4 milhões não faturados. O índice de perdas no Brasil foi de 16,5% em 2004. Esta diferença em índices representa energia suficiente para atender a todo o Estado de Rondônia².



Figura 9.3 – Evolução do índice de perdas no Norte³

Esse modelo não é sustentável e não deve servir de exemplo para que os serviços de energia elétrica cheguem a toda a Amazônia. Os custos serão cada vez maiores, cristalizando interesses, cada vez mais difíceis de serem demovidos. Ademais, os sistemas de controle e a eficiência de todo o sistema serão ainda mais afetados, dado a pequena dimensão e grande quantidade de equipamentos de geração que deverão estar sob a responsabilidade das concessionárias da Região.

Dessa forma, faz-se necessário construir um modelo diferente, de menor custo para a sociedade brasileira e mais eficiente. Esse modelo deverá abordar os seguintes aspectos: i) tecnologia; ii) gestão; iii) regulamentação diferenciada; iv) uso produtivo da energia.

1 Aneel. Boletim Semanal nº 207, 2 a 8 de fevereiro de 2006

2 Eletrobrás. Acompanhamento de Mercado dos Sistemas Isolados. Apresentação em Power Point. Brasília – 06 de outubro de 2005.

3 Figura retirada da apresentação citada na nota 34.

Esse trabalho se propôs a abordar apenas o aspecto tecnológico, especificamente relativo a motores de combustão interna para utilização de bio-combustíveis. No caso da planície amazônica, rica em oleaginosas, tanto a opção de uso de biodiesel, quanto a de óleo vegetal in natura devem ser consideradas.

Contudo, os empecilhos com relação a essa tecnologia devem ser relatados. Primeiro, existem poucos projetos significativos no Brasil para geração de energia elétrica, que dispõem de dados sobre os comportamentos dos motores. Essa insuficiência se deve, sobretudo, à inexistência de um mercado de óleo para essa finalidade. Um dos poucos projetos, o da Embrapa Amazônia, testou três motores diferentes com óleo de dendê, com mais de 4 mil horas. É necessário lembrar que essa instituição possui milhares de hectares plantados com essa oleaginosa.

Apesar da insuficiência de dados sobre o uso de biocombustíveis no Brasil em motores estacionários, se sabe, a partir de experiências internacionais, quais os aspectos mais relevantes que devem ser considerados para equacionar o problema. A questão se resume, por um lado, a tecnologias confiáveis e que possam ser produzidas com facilidade, e por outro, à garantia da matéria-prima – o combustível primário.

Do ponto de vista da tecnologia, são três as opções a serem consideradas: primeiro, a queima de óleo vegetal in natura; segundo a produção e queima do biodiesel; e terceiro, a queima do etanol.

Com relação à queima do óleo vegetal in natura, basicamente são três as tecnologias a serem consideradas: kits de conversão, motores com pré-câmara de combustão, e motores AMS. Os kits de conversão já são fabricados no Brasil, normalmente por encomenda, por manufaturas não especializadas.

Motores com pré-câmara são fabricados pelo CIRAD, e utilizados em escala nas ilhas francesas do Pacífico. Não existem projetos no Brasil com essa tecnologia.

Motores AMS são fabricados na Alemanha, que é uma versão melhorada do motor Esbett. Um motor AMS foi utilizado numa experiência pela Embrapa Amazônia. Contudo os resultados obtidos com um motor MWM com kit de conversão obteve melhores resultados utilizando o mesmo tipo de óleo vegetal.

Para a produção de biodiesel, são duas as rotas tecnológicas, a transesterificação, com a variante esterificação, ou o craqueamento. As duas rotas têm relativa complexidade para serem utilizadas em pequena escala em comunidade rural da Amazônia. No Brasil a Ecirtec e a Tecbio produzem pequenos reatores; que também podem ser manufaturados sob encomenda em fabricantes não especializados. Quanto às torres de craqueamento não se conhece fabricantes especializados no Brasil; também essas unidades são fabricadas sob encomenda.

Projetos de queima de biodiesel além da dificuldade para a produção desse combustível, também esbarram nas mesmas dificuldades apontadas acima para queima de óleo vegetal in natura: inexistência de fornecimento regular da matéria prima – o óleo vegetal. No Brasil, existe um montador de grupos-geradores a diesel que adapta motores Scania para a utilização de biodiesel – a Maquigeral.

O Brasil tem uma indústria consolidada de fabricantes de usina de etanol. Porém, todos fabricam equipamentos de grandes dimensões, para atender ao mercado de fabricantes de açúcar e álcool. Fabricação de micro-destilaria normalmente é realizada sob encomenda por pequenas indústrias.

Referências Bibliográficas

- ABRAMOWICZ, D.A.; KEESE, C.R. Enzymatic Transesterification of Carbonates in Water Restrictes Environments. **Biotechnology and Bioengineering**, v.33, p.149–156, 1989.
- AGARWAL, G.P. **Glycerol**. In: Advances in Biochemistry. Eng. Biotechnol v.41, pp. 95–128, 1990.
- AKIN, H.; HASIRCI, N. Preparation and characterization of crosslinked gelatin microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**. New York, v.58, n.1, p.95–100, 1995.
- ALCANTARA, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J., Navarro, A.; ‘Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow’; (2000); **Biomass & Bioenergy**; 18; 515–527 .
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C. de; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; **Química orgânica**. 2ª edição; Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1978; 23–174 p.
- ALMEIDA, A.P., CORRÊA, B., MALLOZI, M.A.B., SAWACAKI, E., SOARES, L.M. Mycoflora and aflatoxin/Fumonisin production by fungal isolates from freshly harvested corn hybrids. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 31, n. 4, p.321–326, Oct., 2000.
- ANADA-PALMU, P. S.; FAKHOURI, F. M.; GROSSO, C. R. F. Filmes biodegradáveis. **Biociência**. Brasília, n.26, p.12–17, 2002.
- ANCILLOTTI, F., FATTORE, V.; ‘Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis’; (1998); **Fuel Processing Technology**, 57, 163–194.
- ANP; **Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo: 1990–1998**; Rio de Janeiro; 1999.
- AYRANCI, E.; TUNC, S. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. **Food Chemistry**. Oxford, v.72, n.2, p.231–236, 2001.
- BANDEL, W.; HEINRICH, W. Les carburants dérivés des huiles végétales et les difficultés relatives à leur utilisation dans les moteurs diesel. **Oléagineux**; Vol. 38; Num. 07; Applied Science Publishers Ltd.; England; Juillet; 1983.

- BARCELOS, E. **Dendeicultura no Brasil: diagnóstico**. Trabalho apresentado na X CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE PALMA ECEITEIRA, 24–29 maio, Santa Marta, Colômbia, 18 p., 1993.
- BARCELOS, E., CHAILLARD, H., NUNES, C. D. M., MACÊDO, J. L. V., RODRIGUES, M. do R. L., CUNHA, R. N. V. da, TAVARES, A. M., DANTAS, J. C. R., BORGES, R. de S., SANTOS, W. C. dos, **A cultura do dendê**. Coleção Plantar, 32, Brasília, DF: Embrapa-CPAA; Embrapa-SPI, 68 p., 1995.
- BARCELOS, E. Dendeicultura no Brasil – Diagnóstico In: **X Conferência Internacional de Palma Eceiteira, 24–29 maio**; Santa Marta; Colômbia; 1993.
- BARCELOS, E.; AMBLARD, P. **Oil palm breeding program at Embrapa / Brasil**. Manaus: Embrapa – CPAA, 1992.
- BARRE, P.; BLONDIN, B.; DEQUIN, S.; FEUILLAT, M.; SABLAYROLLES, J.M.; SALMON, J. M. La levadura de fermentación alcohólica. In: FLANZY, C. **Enología: fundamentos científicos e tecnológicos**. Madrid: Mundi-Prensa e AMV, p 274–315, 2000.
- BARZANA, E.; KAREL, M. E KLIBANOV, A.M. Enzymatic Oxidation of Ethanol in the Gaseous Phase. **Biotechnology Bioengineering**, v.34, p.1178–1185, 1989
- BASIRON, Y.; DARUS, A. The oil palm industry – from pollution to zero waste. In: 1st **Global 500 Forum International Conference**, 17–20 October, Kuala Lumpur; Malaysia; 1995; Kuala Lumpur; 1996; 141–165 p.
- BASRI, M.; YUNUS, W.Z.W.; YOONG, W.S.; AMPON, K., RAZAK, C.N.A. E SALLEH, A.B. Immobilization of Lipase from *Candida rugosa* on Synthetic Polymer Beads for use in the Synthesis of Fatty Esters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.66, p.169–173, 1996.
- BATT, C.A. and SINSKEY, A. J. Use of biotechnology in the production of single cell protein. **Food Technology**, 38 (2): 108–111, 1984.
- BERGER, M. and SCHNEIDER, M.P. Enzymatic Esterification of Glycerol II. Lipase.Catalyzed Synthesis of Regioisomerically Pure I(3).rac.Monoacylglycerols. **JAACS**, Vol. 69, no. 10, October 1992.
- BIEBL, H. Fermentation of Glycerol by *Clostridium pasteurianum* – Batch and Continuous Culture Studies. In: **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.27, pp. 18–26, 2001.
- BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**. Amsterdam, v.152, p.17–26, 1997.

- BORGES, S.M.S; SANTANA, A.P.; ALMEIDA, P.M.M.; LIMA, A.M.V.; QUINTELLA, C.M.A.L.T.M.H. Recuperação Secundária de Óleo Pesado e Completação de Reservatórios de Campos Maduros Utilizando o Subproduto (Glicerina bruta) da Produção do Biodiesel. **Tecnologia de Recuperação de Petróleo**, 3º Lugar Prêmio PETROBRAS de Tecnologia, 2005.
- BORMAN, A. M., SZEKELY, A., CAMPBELL, C. K.; JOHNSON, E. M. Evaluation of the viability of pathogenic filamentous fungi after prolonged storage in sterile water and review of recent published studies on storage methods. **Mycopathologia**, 161: 361–368, 2006.
- BRASIL. Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**. Brasília, v.142, n. 10, p. 52, 14 jan 2005. Seção 1.
- BRISSON, D; VOHL, MC; ST-PIERRE, J; HUDSON, TJ; GAUDET, D. Glycerol: a neglected variable in metabolic process? In: **BioEssays**, v.23, pp. 534–542, 2001.
- Cadernos NAE / Núcleo de Assunto Estratégicas da Presidência da República nº 2, Brasília, **Biocombustíveis**, 2005.
- Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, nº 3, Brasília, **Mudança do Clima**, vol.I., 2005.
- Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, nº 4, Brasília: **Mudança do Clima**, vol. II. , 2005
- CADWALLADER, K. R.; BRADDOCK, R. J.; PARISH, M. E.; HIGGINS, D. P. Bioconversion of (+)-Limonene by *Pseudomonas gladioli*. *Journal of Food Science*, 54(5), 1241–1245, 1989.
- CALDEIRA, ALEXANDRE.; MOTA, CLÁUDIO. Reações de Conversão de Glicerina a Intermediários Petroquímicos. 2006. Workshop MCT. Disponível: http://www.biodiesel.gov.br/docs/11_alexandrecaldeira_glicerina.ppt
- CALLEGARIN, F.; GALLO, J. Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. **Journal of the American Oil Chemists Society**. Chicago, v.74, n.10, p.1183–1192, 1997.
- CÂNDIDO, E.J; CARVALHO, G.B.M; FELIPE, M.G.A; ALMEIDA e SILVA, J.B. Aproveitamento da palha de cevada para obtenção biotecnológica de xilitol. In: ICTR 2004 - **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**, Florianópolis, 2004.
- CANHOS, V. P. Estratégia Nacional de Diversidade Biológica – Microrganismos e Biodiversidade de Solos. <http://www.bdt.fat.org.br/publicações/politica/gtt/gtt10>, acessado em 26/01/2006

- CARTA, G., GAINER, J.L. E ZAIDI, A. Fatty Acid Esterification using Nylon Immobilized Lipase. **Biotechnology and Bioengineering**, v.48, p.601–605,1995.
- CARVALHO, Ernani P, GONZALEZ, Wilma A. Reaproveitamento do Rejeito de Transesterificação de óleo Vegetal: Glicerina. **Iniciação à Pesquisa.**, Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, 2006
- CARVALHO, Ernani P., Rodrigues, Juliana, GONZALEZ, Wilma A. Reaproveitamento do Rejeito de Transesterificação de óleo Vegetal: Glicerina, **Projeto de Final de Curso de Engenharia Química, PFC**, Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, 2007
- CARVALHO, R. A. de. Elaboração e caracterização de filmes à base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. **Tese de Doutorado**. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 2002.
- CARVALHO, C.E.G.; FARIAS, A.M.D; PASTURA, N.M.R.; BORGES, L.E.P; GONZALEZ, W.A. Avaliação do Sistema Na/Nb₂O₅ na Transesterificação do Óleo de Soja para Produção de Biodiesel In *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise – 3º Congresso de Catálise do Mercosul*, Foz do Iguaçu, 2005.
- CARVALHO, P. de O.; OLIVEIRA, J. G. de and PASTORE, G. M. Enhancement of gamma-linolenic acid production by the fungus *Mucor sp* LB-54 by growth temperature . **Rev. Microbiol.** , vol.30, no.2, p.170-176, Apr./Jun. 1999.
- CHA, D. S.; CHOI, J. H.; CHINNAN, M. S.; PARK, H. J. Antimicrobial films based on Naalginate and κ -carrageenan. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.35, n.8, p.715–719, 2002.
- CHARNEY, J. & HERZOG, H.L. **Microbial transformations of steroids-A. HANDBOOK**. New York, 171:501–505, 1967.
- CHEETHAM, P. S. J. Combining the Technical push and the business pull for natural products. In: BERGER, R. G. **Biotechnology of Aroma Compounds**. Berlim: Springer- Verlag, 1:1–49 , 1997.
- CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin and sorbitol. **Cereal Chemistry**, v. 72, p. 1–6, 1995
- CHICK, J.; HERNANDEZ, R. J. Physical, thermal and barrier characterization of caseinwax-based edible films. **Journal of Food Science**. Chicago: v.67, n.3, 1073–1079, 2002.
- COUTO, L. C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L. F.; CÂMARA, D. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p.71–92, 2004.

- CRABBE, E.; HIPOLITO, C.N.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K. e ISHIZAKI, A. Biodiesel Production From Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties. *Process. Biochemistry*, 2001;37:65-71
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.45, p. 622-26, 1997.
- DABBAH, R. Protein from microorganisms. **Food Technology**, 24: 659-666, 1970.
- DEHORITY, B.A. **Rumen Microbiology**. The Ohio State University, 125 p., 1987.
- DHAVALIKAR, R. S.; BHATTACHARYYA, P. K.; **Indian J. Biochem.** 3(3):144-157, 1966.
- DHAVALIKAR, R. S.; RANGACHARI, P. N.; BHATTACHARYYA, P. K.; Microbiological transformations of terpenes. IX. Pathways of degradation of limonene in a soil pseudomonad. **Indian J. Biochem.** 3 (3):158-164, 1966.
- DIAS, A.L.M. Influência de diferentes cepas de levedura e mostos na formação de compostos voláteis majoritários em vinho de caju (*Anacardium occidentale*, **Dissertação de Mestrado** em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 94, 1996.
- DIAS, B.F.S. Biodiversidade: Perspectivas e Oportunidades Tecnológicas – Disponível em: <http://www.planeta.coppe.ufrj.br/noticias/noticia000074.html> ·
- DI LASCIO, MARCO A. Tecnologias para a Geração de Energia Elétrica a partir da Utilização de Biomassa Líquida ou Sólida: Vantagens e Desvantagens. **Primeiro Seminário Atendimento Energético de Comunidades Extrativistas – SAECX'2004**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Junho, 2004
- DINIZ, G. **Glicerina bruta obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações**. Entrevista a Luiz Pereira Ramos (CEPESQ-UFPR). *Ciência Hoje Online*, 19 out. 2005. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/controlPanel/materia/view/3973>. Acesso em: 19 fev. 2007.
- DIPROD/CENPES/PETROBRÁS. **Estudo sobre o uso de óleos vegetais como combustível para motores diesel** – Relatórios nºs: 1 (jullho/80), 2 (fev./81) e 3 (julho/83).
- DOELLE, H. W. Preparation of extracts of culture liquids for gas-chromatographic determination of non-acidic fermentation products. **Antonie van Leeuwenhoek**. Volume 32(1), 373-380, 1966.
- DOMSCHKE, A. G.; GARCIA, O. **Motores de combustão interna**; Vol. 1. São Paulo: Editora da Escola Politécnica da USP 1968. 42-231 p.

- DORDICK, J.S. Enzymatic Catalysis in Monophasic Organic Solvents. **Enzyme Microbiology Technology**, v.11, p.194–211, 1989.
- DREW, S.W.; DEMAIN, A.L. Effect of primary metabolites on secondary metabolism. **Annual Review Microbiology**, v. 31, p. 343–356, 1977.
- DUBOIS, P. Les arômes des vins et leur défauts. **Revue Française du OEnologie**, v. 145, p. 27–40, 1994.
- EGGERT T.; VAN POUDEROYEN, G.; DIJKSTRA, B.W.; JAEGER, K.E. Lipolytic enzymes LipA and LipB from *Bacillus subtilis* differ in regulation of gene expression, biochemical properties and three-dimensional structure. **FEBS Lett.**, v. 502, p. 89–92, 2001.
- EGLOFF, M. P.; RANSAC, S.; MARGUET, F.; ROGALSKA, E.; VAN TILBEURGH, H.; BUONO, G.; CABBILLAU, C.; VERGER, R. **Les lipases: cinétiques, spécificités et aspects structuraux**. In: Malcata, F.X. (Ed.). Engineering of/with lipases. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- ELETRÓBRÁS. Informe de Mercado–Sistemas isolados Norte, 2005, http://www.eletrabras.com.br/EM_Atuacao_SistIsolados/default.asp
- ELIBOL, M.; ÓZER, D. “Lipase production by immobilised *Rhizopus arrhizus*”. **Process Biochemistry** 36, 219–223, 2000.
- EMBRAPA – Seminário “**A cultura do Dendê: aspectos gerais e importância para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**”. Embrapa Amazônia Ocidental – CPAA, Escritório de Negócios da Amazônia – ENA/ETT e Ministério da Integração Social, 2005.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ-MARTÍN M. L.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RAMIRO, A.; SABIO, E.; BRUQUE, J. M. Thermodynamic characterization of a regenerated activated carbon surface. **Applied Surface Science**, 2002; 191: 166–170.
- ESPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japão. Disponível: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi
- FABER, K. **Biotransformation in Organic Chemistry: a Textbook**, 4^a ed., Berlin, Germany: Springer-Verlag, p.19, 2000.
- FARINAS, E.T.; BULTER, T.; ARNOLD, F.H. Directed enzyme evolution. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 12, n. 6, p. 545–551, 2001.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N; RAPOSO, I; MENDES, J.F; BERKEMEIER, R;; BORDADO, J.M. Production of Biodiesel from Waste Frying Oils. **Waste Management** (2006), v. 26. p. 487–494.

- FERNANDES, M. A. G., PASTURA, N. M. R., TIMM, P. e NUNES, P. P., Influência da temperatura nas transformações dos produtos do craqueamento térmico do óleo de soja Hidrogenado em Hidrocarbonetos – apresentado no **1º Encontro Regional de catálise**. Salvador (1986).
- FERREIRA, W.A; BOTELHO, S.M.; VILAR, R.R.L. *Resíduos da agroindústria do dendê: caracterização e equivalência em fertilizantes*. Belém: CPATU. 1998. 22 p (Embrapa-CPATU. Boletim de Pesquisa, 198).
- FLORES, CL; RODRÍGUEZ, C; PETIT, T; GANCEDO, C. Carbohydrate and energy-yielding metabolism in non-conventional yeasts. In: **FEMS Microbiology Reviews**, v.24, pp. 507–529, 2000.
- FRAZIER, W. C.; WESTHOFF, D.C. **Microbiologia de los Alimentos**. Editora Acribia S.A, 1978.
- FREIRE, D.M.G., CASTILHO, L.R. 2000. Lipases produzidas por fermentação submersa e em meio sólido. **Rev. Bras. Farm.** 81(1/2), 48–56, 2000.
- GARCIA-SILVA M. *Penicillium corylophilum* Dierckx: atividades antimicrobiana e antichagásica de extratos brutos e metabólitos secundários isolados. **Dissertação de Mestrado**. Fac. Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 132pp. , 2002.
- GLYCERINE. Disponível em: www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Glycerine.htm. Acessado em: 18 de agosto de 2006.
- GOLDEMBERG, J. VILLANUEVA D. **Luz Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento**. 2ª edição revista. São Paulo, EDUSP, 2003
- GOMES, J.G.C., BUENO NETTO, C.L., Produção de plásticos biodegradáveis por bactérias, **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 17, o.24–29,1997
- GONÇALVES, V. L. C. ; PINTO, B.P. ; MUSGUEIRA, L.C. ; SILVA, J.C.; MOTA, C.J. A. **Biogolina: Produção de Éteres e Ésteres da Glicerina** Artigo apresentado no II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília – Distrito Federal, Brasil, 2007
- GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Ciência e Tecnologia de Alimentos SBCTA**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 3–15, 1996.
- GONZALEZ, W. A., et al. **Biodiesel de dendê: Desenvolvimento sustentável em defesa da Amazônia**. Artigo apresentado no I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 31 de agosto e 1 de setembro, Brasília - Distrito Federal, Brasil, 2006.

- GONZALEZ, W.A.; BORGES, L.E.P.; PASTURA, N.M.R. **Biodiesel de Dendê**. Manaus, 2005. Ministério da Defesa.
- GUIMARÃES, D. H.; BRIOUDE, M. M.; FIÚZA, R. P.; PRADO, L. A. S. A.; BOAVENTURA, J. S.; JOSÉ, N. M. **Preparação e caracterização de poliésteres aromáticos a partir do glicerol, co-produto da produção de biodiesel e ácido ftálico**. 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.
- GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. **Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plásticas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais**. Disponível em :[www.biodiesel.gov.br/docs/congresso 2006/Co-Produtos/PreparoCompositos6.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso%202006/Co-Produtos/PreparoCompositos6.pdf)
- GUTBERLET, J. “Zoneamento da Amazônia: uma visão crítica”. **Estudos Avançados**. v.16, nº 46, São Paulo, dez 2002.
- HAHN-HÄGERDAL, B; JEPSSON, H; SKOOG, K; PRIOR, BA. Biochemistry and physiology of xylose fermentation by yeasts. In: **Enzyme and Microbial Technology**, v.16, pp. 933–943, 1994.
- HAK-JOO KIM, BO-SEUNG KANG, MIN-JU KIM, YOUNG MOO PARK, DEOG-KEUN KIM, JIN-SUK LEE, KWAN-YOUNG LEE, “Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst” **Catalysis Today** 93–95 (2004) 315–320
- HARTMAN, L; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. **Série Tecnologia Industrial**. v. 13. São Paulo: Comercio, Ciência e Tecnologia, 1982. 169 p. (Secretaria de Estado da Indústria).
- HARTLEY, C. W. S.; **The oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.)**; 2º edition; Tropical Agriculture Series. New York: Longman Group UK, 1988; 692–780 p.
- HAUMANN, B.F., BARRERA-ARELLANO, D. E WAGNER, W. Brazil; a giant in the Soybean industry. **Inform, Champaign**. 1995; 6: 900-909.
- HEIKKILÄ, H., HYÖVY, G., RAHKILA, L., SARKKI, M.L., VILJAVA, T.A. Process for the Simultaneous Production of Xylitol and Ethanol. WO patent 91/10740, publ.25/07/1991.
- HERNANI DE SÁ FILHO ET ALLII. Diagnóstico da Viabilidade Técnica de Utilização dos Óleos Vegetais Brasileiros como Combustível / Lubrificante. **Informativo do INT**, 12(22), maio/agosto de 1979, pgs. 29–39
- HESTER, A. Microbial glycerol. In: **Industrial Bioprocess** v.22 (4), pp. 3–5, 2000.

- HOBSON, P.N.; STEWART, C.S. **The Rumen Microbial Ecosystem**. 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 719 p., 1997.
- HOLLAND, H. L. **Organic Synthesis With Oxidative Enzymes**. Weinheim: VCH, 1992.
- HORTA Jr, C. L., “*Transformação de Ácidos Graxos em Hidrocarbonetos*” **Tese de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia – defendida em 1994.
- IBP; **Curso de informação sobre combustíveis e combustão**. Rio de Janeiro: IBP, 1982; 442 p.
- IEA, Biofuels for transport: an international perspective, IEA/EET, Paris, maio 2004; comunicação ao CGEE.
- Industrial Oil Products Program: IOP 3.1 – New Uses of Glycerol. Disponível em: www.aocs.org/archives/am2006/techprog.asp. Acesso em 12 de setembro de 2006.
- INOUE, O.O. **Estudo da influência da concentração e dos componentes do óleo de soja sobre a produção de salinomicina**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, 152 p., 2001.
- INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2004. **Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélite**. Projeto Prodes. Disponível em: <<http://www.obt.inpe.br/prodes/index.html>>.
- IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**. v.37, p.1533–1541, 2001.
- ITOH, N.; ASAKO, H.; BANNO, K.; MAKINO, Y.; SHINOHARA, M.; DAIRI, T.; WAKITA, R.; SHIMIZU, M. Purification and characterization of NADPH-dependent aldo–keto reductase specific for β -keto esters from *Penicillium citrinum*, and production of methyl (S)-4-bromo-3-hydroxybutyrate. **Appl Microbiol Biotechnol**, 66: 53–62, 2004.
- JACKOBSON, G.; KATHAGEN, FW; KLATT, M. **Glycerol**. In: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: VCH, pp. 477–489, 1989.
- JAEGER, K. E.; RANSACK, S.; KOCH, H. B.; FERRATO, F.; DIJKSTRA, B. W. Bacterial lipases. **FEMS Microbiol. Rev.**, v.15, p. 29–63, 1994.
- JAEGER, K. E., REETZ, M. T. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. **Trends Biotechnol.**, v. 16, p. 396–403, 1998.
- JEON, Y.; KAMIL, J. Y. V. A.; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Whashington, v.50, n.18, p.5167–5178, 2002.

- JIN, H; FANG, H; ZHUGE, J. By-product formation by a novel glycerol-producing yeast, *Candida glycerinogenes*, with different O₂ supplies. In: **Biotechnology Letters** v.25, pp. 311–314, 2003.
- JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B; RANGSUNVIGIT, P; BUNYAKIAT, K; ATTANATHO, L; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts, **Chemical Engineering Journal** (2006), v. 116. p. 61–66.
- JOHNSTON-BANKS, F. A. Gelatin. In: **Food Gels**. London, Peter Harris. Elsevier Applied Science. Ch. 7, p.233–289, 1990.
- JONES, J. B.; WONG, C-H. Biocatalysis and Biotransformation. Exploiting Nature's Magic, **Curr. Op. Chem. Biol.**, v. 2, p.67–89, 1998.
- JOSHUA & KAIA TICKELL. **From the Fryer to the Fuel Tank**. 2nd. Edition. Sarasota, Fla., USA: GreenTeach Publishing, 1999.
- KALTNER, FRANZ JOSEF. Geração de Energia Elétrica em pequenas comunidades da Amazônia, utilizando Óleo Vegetal “in natura” de espécies nativas como combustível em motores diesel. **Primeiro Seminário Atendimento Energético de Comunidades Extrativistas – SAECX'2004**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, Junho, 2004.
- KARINEN R. S., Krause, A. O. I.; 'New biocomponents from glycerol', (2006), *Applied Catalysis A: General*, 306; 128–133
- KARMEE, S. K. e CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, 2005; 96: 1425–1429.
- KIESLICH, K.. Terpenoids In: **Biotechnology: A Comprehensive Treatise** in 8 volumes. Introduction. Verlag Chemie. K. Kieslich Ed., Capítulo 4, p.97–125, 1984b.
- KLEPACOVA, K., MRAVEC, D., BAJUS, M.; 'Etherification of Glycerol with tert-butyl alcohol Catalysed by ion-exchange Resins'; (2006); **Versita – Chemical Papers**; 60 (3); 224–230.
- KLEPACOVA, K., MRAVEC, D., BAJUS, M.; 'Tert-butylation of Glycerol Catalysed by ion-exchange Resins'; (2005); **Applied Catalysis A**; 294; 141–147.
- KLIBANOV, A.M. Improving enzymes by using them in organic chemistry. **Nature**. v. 409, n. 6817, p. 241–246, 2001.
- LEITE, L. C. B., “*Estudo da Descarboxilação Catalítica de Ácidos Carboxílicos*” **Tese de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia – defendida em 1996
- LIMA, P. C. R. “Biodiesel e a inclusão Social”. In: **Consultoria Legislativa**. Câmara dos Deputados, Brasília: 2004. 33 p.

- LIU, Z. L.; SLININGER, P. J.; DIEN, B. S.; BERHOW, M. A.; KURTZMAN, C. P.; GORSICH, S. W. Adaptive response of yeasts to furfural and 5-hydroxymethylfurfural and new chemical evidence for HMF conversion to 2,5-bis-hydroxymethylfuran . **J Ind Microbiol Biotechnol**, 31: 345–352, 2004.
- LOMBORG, B. **Global crises, global solutions**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.
- LÓPES, FD; REVILLA, JLG; MUNILLA, MH. Glicerol. In: **Manual dos Derivados da Cana-de-Açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melão, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, pp. 393–397, 1999.
- LUYTEN, K.; ALBERTYN, J.; SKIBBE, W.F.; PRIOR, B.A.; RAMOS, J.; THEVELEIN, J.M. and HOHMANN, S. Fps1, a yeast member of the MIP family of channel proteins, is a facilitator for glycerol uptake and efflux and is inactive under osmotic stress. **The EMBO Journal** ,14, pp. 1360–1371, 1995.
- MALI, S.; OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. Seminário Ciências Agrárias, Londrina, v. 27, n. 1, p. 81–88, jan. /mar, 2006.
- MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.60, p.283–289, 2005.
- MARTINEZ, M.; TORRANO, E.; ARACIL, J. n Analogue of Jojoba Oil. A Statistical approach. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.27, p.2179–2182, 1988.
- McCABE, E.R. Disorders of glycerol metabolism. In: **The metabolic bases of inherited disease**, 7^aed. New York: McGraw-Hill Book Co. pp. 1631–1652, 1995.
- MENEZES, J. A. de S.; **Terceiro ciclo industrial no Amazonas: contribuições do óleo de dendê como insumo energético (biodiesel e oleoquímico)**. Manaus: Governo do Estado do Amazonas, 1995. 226 p.
- MINATO, Max Yukio. **Aproveitamento da Glicerina**, 2004. PIBIC/CNPq/IME
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004**. Estabelece a especificação de biodiesel. Agência Nacional de Petróleo, Brasília. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_42.pdf. Acesso em: 01 dez 2006.
- MIZRAHI, M. A. “*Reação de Descarboxilação de ácidos Graxos sobre zeólitas modificadas ou não por Lantânio*”. **Tese de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia – defendida em 2000
- MORETTO, E.; FETT, R.; **Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises**. 2^a edição. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989. 179p

- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo Varela 153 p., 1998.
- MORIMOTO S, HIRASHIMA T, OHASHI M. Studies on fermentation products from aldehyde by microorganisms: the fermentative production of furfural alcohol from furfural by yeasts (part II). **J Ferment Technol** ,46: 276–287, 1968.
- MORIMOTO S, MURAKAMI M. Studies on fermentation products from aldehyde by microorganisms: the fermentative production of furfural alcohol from furfural by yeasts (part I). **J. Ferment Technol**, 45: 442–446, 1967.
- MORRISON, LR. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, pp. 921–932, 1994.
- MULTON, J. L. **L'EMBALLAGE des denrées alimentaires de grande consommation.** Technique et documentation. France, Lavoisier, Apria, p. 320, 1989.
- NAM, J., KIM, H., KWON, J., HAN, M.Y., SON, K., LEE, U.C., CHOI, J. and KNOW, B. 8-O-Methylsclerotiorinamine, antagonist of the Grb2-Sh2 domain, isolated from *Penicillium multicolor*. *J. Nat. Prod.*, v. 63, p. 1303–1305, 2000.
- NASCIMENTO, Ademar Nogueira do & NOGUEIRA, Jurandyr Santos. **Avaliação técnica e econômica do óleo de dendê para a geração de eletricidade no interior da Bahia.** Relatório de Projeto CEPEL/ELETOBRÁS / UFBA. Universidade Federal da Bahia (UFBA), maio/2000.
- NASCIMENTO, M. da G.; ZANOTTO, S. P.; MELEGARI, S. P.; MORAN, P. J. S. Estudos de proteção da célula de *Saccharomyces cerevisiae* para utilização em reações de redução em meio orgânico. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 4, 567–571, 2002.
- NETO, P.R.C., ROSSI, L.F.S., ZAGONEL, G.F., e RAMOS, L.P.. Produção de Biocombustíveis Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**. 2002; 23: 1–15.
- NEVOIGT, E; STAHL, U. Osmoregulation and glycerol metabolism in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **FEMS Microbiology Reviews**, v.21, p. 231–241, 1997.
- NOMA, Y.; YAMASAKI, S.; ASAKAWA, Y.; Biotransformation of limonene and related compounds by *Aspergillus cellulosa*. **Phytochemistry**, 31(8), 2725–2727. 1992.
- NOIRET, M.; WUIDART, W. Possibilities for improving the fatty acid composition of palm oil – results and prospects. In: **International Developments in Palm Oil, 14–17 June**. Kuala Lumpur; Malaysia: 1976; Kuala Lumpur: 1977; 39–57 p.

- OLIVEIRA, D.; ALVES, T.L.M. A Kinetic Study of Lipase Catalyzed Alcoholysis of Palm Kernel Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.84–86, p. 59–68, 2000.
- OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel**: uma experiência de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: IVIG/COPPE/UFRJ. [2004]. Disponível em: <http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf>. Acesso em: 26 fev 2005.
- ONISHI, H. Osmophilic yeast. In: **Advances in Food and Nutrition Research** v.12, pp. 53–94, 1963.
- OUGH, C.S. **Tratado básico de enologia**. Zaragoza: Acribia, p. 294, 1996.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy a guide for students of organic chemistry**. 2º Ed. , 1996.
- PELCZAR, M., REID, R e CHAN, E. C. S. **Microbiologia**. Ed. McGraw-Hill, São Paulo, vol 1, 1980.
- PEREIRA, R. S. Projeto e Construção de um Bioreator para Síntese Orgânica Assimétrica Catalisada por *Saccharomyces cerevisiae* (Fermento Biológico de Padaria). **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 551–554, 1997.
- PÉROVAL, C.; DEBEAUFORT, F.; DESPRÉ, D.; VOILLEY, A. Edible Arabinoxylanbased films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure and other physical characteristics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v.50, n.14, p. 3977–3983, 2002.
- POPPE, J. Gelatin. In: **Thickening and gelling agents for food**. New York: Ed. Alan Imenson, Blackie Academic & Professional, Ch. 7, p. 144–168, 1997.
- PRADELLA, José Geraldo da Cruz. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. São Paulo, 2006. CGEE.
- Programas Nacionais de Produção e Uso de Biodiesel, 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html#seccaobjetivos>>. Capturado em 26 de setembro de 2005.
- RAMADHAS, A .S.; JAYARAJ,S. e MURALEEDHARAN,C. *Biodiesel Production Form High FFA Rubber Seed Oil. Fuel*; 1–6, 2004.
- REETZ, M.T. (2002), Lipases as practical biocatalysts, **Curr Opin Chem Biol**, v. 6, n. 2, p. 145–150.
- REHM, H. Microbial production of glycerol and other polyols. In: **Biotechnology** vol. 6B. Special microbial process. Weinheim: VCH, pp. 52–64, 1988.

- REGUERA, F. M., MARTINS, E. P., FERREIRA, M. S., NUNES, P. P., GONZALEZ, W. A.,
"Avaliação de catalisadores a Base de Nb₂O₅ na Descarboxilação de Ácido Esteárico", *Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Porto – Portugal, (2000).
- REINHOLD METZLER. **Small Lister Type Diesel Engines of Indian Origin – Their long term performance on plant oil as fuel and ways to improve their reliability.** Report for Project Purgère, October 1995. (Ver <http://www.jatropha.com>, item "Literature").
- REP, M; ALBERTYN, J; THEVELEIN, JM; PRIOR, BA; HOHMANN, S. Different signaling pathways contribute to the control of GPD1 gene expression by osmotic in *Saccharomyces cerevisiae*. In: **Microbiology**, v.145, pp. 715–727, 1999.
- Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999. Disponível em: www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm. Acessado em 20 de julho de 2006.
- RHIM, J. W.; WU, Y.; WELLER, C. L.; SCHNEPE, M. Physical characteristics of emulsified soy protein-fatty acid composite films. **Sciences des aliments**. Paris, v.19, n.1, p.57–71, 1999.
- RIBEIRO, F. H. L. A, VALENÇA, G. P., SILVA, J. G., SILVA, M. E. F. *Fontes Alternativas de Energia – Óleos Vegetais – Hidrogenação. Projeto de fim de Curso de Engenharia Química – Instituto Militar de Engenharia* (1982)
- ROBRA, S.; SANTOS, J.V.S.; OLIVEIRA, A.M.; da CRUZ, R.S. Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel: Parte 2 – Geração de biogás. Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/UsosAlternativos12.pdf. Acessado em 10/12/2007.
- ROCHA, B.R.P.; SILVA, I. M. O. **Energia para o Desenvolvimento Sustentável da Amazônia.** Belém: 2000. Disponível em: www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/sti/publicacoes/futAmaDilOportunidades/futAmazonia_05.pdf
- RODRIGUES, J.A.R. ; MORAN, P.J. S. **Reduções enantiosseletivas de cetonas utilizando-se fermento de pão.** Quím. Nova, vol.24, no. 6, p.893–897, Nov./Dec. 2001.
- RODRIGUES, R.C.L.B; FELIPE, M.G.A; ROBERTO, I.C; VITOLO, M. Batch xylitol production by *Candida guilliermondii* FTI 20037 from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate at controlled pH values. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v.26, pp. 103–107, 2003.
- SAMAD, M.Y.A., SALLEH, A.B., RAZAK, C.N.A., AMPOU, K., YUNUS, W.M.Z., BASRI, M. A lipase from a newly isolated thermophilic *Rhizopus rhizopodiformis*. **Word J Microbiol Biotechnol**, 6, 390–394, 1990
- SAN JOSÉ, C; MONGE, RA; PEREZ-DIAS, R; PLA, J; NOMBELA, C. The mitogen-activated protein kinase homolog HOG1 gene controls glycerol accumulation in the *Candida albicans*. In: *Journal Bacteriology*, v.178, pp. 2850–2852, 1996.

- SANTOS, C. M. C., et al. **Processo para a Produção de um Derivado de Ácido Linoléico por Biotransformação de Co-Produtos de Biodiesel**. Depósito de patente INPI sob nº P10604222-8, em setembro de 2006.
- SANTOS, C.M. C. Metabólitos Secundários de *Penicillium corylophilum* Dierckx: Isolamento, Elucidação Estrutural e Verificação da atividade Biológica. **Dissertação de Mestrado**. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 101 pp., 2004.
- SARMENTO, A L.S.C. Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada. **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 149p.,1999.
- SCHMID, A.; DORDICK, J.S.; HAUER, B.; KIENER, A.; WUBBOLTS, M.; WITHOLT, B. Industrial biocatalysis today and tomorrow. **Nature**. v. 409, n. 6817, p. 258–268, 2001.
- SCHOEMAKER, H.E.; MINK, D.; WUBBOLTS, M.G. Dispelling the Myths **Biocatalysis in Industrial Synthesis**. *Science*. v. 299, n. 5613, p. 1694–1697. 2003.
- SCHRAG, J.D.; CYGLER, M. Lipases and alpha/beta hydrolase fold. **Methods Enzymol.**, v. 284, p. 85–107, 1997.
- SCHRAMM, Fermin R. **Paradigma biotecnocientífico e paradigma bioético**. In: ODA, Leila M. (ed.) Biosafety of transgenic organisms in human health products. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 1996.
- SCHWARTZ, M. The life and works of Louis Pasteur. **Journal of Applied Microbiology**, 91, 597–601, 2001.
- SHIH, F. F. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. **Cereal Chemistry**. St. Paul, v.73, n.3, p.406–409. 1996.
- SHARMA, R., CHISTI, Y., BANERJEE, U.C. roduction, purification, characterization, and applications of lipases. **Biotechnol Adv**, 19, 627–662, 2001
- SHIRAI, K. Physical properties of shark gelatin compared with pig gelatin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, v. 48, n. 6, p. 2023–2027, 2000.
- SILVA, D.D.V. *Efeito da relação glicose: xilose na bioconversão de xilose em xilitol por *Candida guilliermondii* em hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar*. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Dept. de Biotecnologia. Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Lorena. São Paulo, 2004.
- SILVA, DDV; FELIPE, MGA. *Effect of glucose:xylose ratio on xylose reductase and xylitol dehydrogenase activities from *Candida guilliermondii* in sugarcane bagasse hydrolysate*. In: **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, pp. 1294–1300, 2006.

- SILVEIRA, J.M.F.J. **Biotecnologia na agricultura e inovação tecnológica: novas questões, novos desafios**. Programa de Seminários Acadêmicos, IE-UNICAMP, São Paulo, nº 19, 2005.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORNILL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th, John Wiley & Sons, 1994.
- SIMOPOULOS, A. P. **Fatty Acids**. In: Functional Foods, Goldberg, I. (Ed.), cap. 16, pp.355–392, 1994.
- STANBURY; WHITAKER & HALL. **Principles of Fermentation Technology**, 1995.
- SUFRAMA – **Potencialidades Regionais Estudos de Viabilidade Econômica Sumários Executivos, vol. 5, Dendê**. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2003.
- SUNAO, S. Produção de esteróides. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial Processos Fermentativos Enzimáticos**. V.3, São Paulo, Edgard Blücher Ed., p.179–196, 2001.
- TAHERZADEH, J.M; ADLER, L; LIDÉN, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol – a review. In: **Enzyme and Microbial Technology** v.31, pp. 53–66, 2002.
- TAMANINI, C; OLIVEIRA, AS; FELIPE, MGA; CANETTIERI, EV; CÂNDIDO, EJ; HAULY, MCO. Avaliação da casca de aveia para produção biotecnológica de xilitol. In: **Acta Scientiarum**, v.26, nº 1, pp. 117–125, 2004.
- TAN Q.; DAY D.F. Bioconversion of limonene to α -terpineol by immobilized *Penicillium digitatum*. **Appl Microbiol Biotechnol** ,49: 96–101, 1998.
- TANAKA, M.; IWATA, K.; SANGUANDEEKUL, R.; HANDA, A.; ISHIZAKI, S. Influence of plasticizers on the properties of edible films prepared from fish water-soluble proteins. **Fisheries Science**, Tóquio, v. 67, p. 346–51, 2001.
- TAPIA-BLACIDO, D., SOBRAL, P. J. and MENEGALLI, F. C. Effects of drying temperature and relative humidity on the mechanical properties of amaranth flour films plasticized with glycerol. **Braz. J. Chem. Eng.** , vol.22, no.2, p.249–256 ,2005
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**. Boca Raton, v.14, p.71–78, 2003.
- THOMAZINE, M.T.; SOBRAL, P.J.A. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes a Base de Gelatina de Pele de Peixe**, Pirassununga, p.7, 2005. PIBIC/CNPq
- TOMASEVIC, A. V. e SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**. 2003; 81: 1–6.

- TOMICH, T.R., GONCALVES, L.C., MAURICIO, R.M. *et al.* Bromatological composition and rumen fermentation kinetics of hybrids from crosses of sorghum and sudangrass. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**. v.55, n.6, p.747-755, 2003.
- TOSETTO, MG; ANDRIETTA S.R. **Cinética de produção de glicerol em processo de fermentação alcoólica utilizando diferentes matérias primas industriais**. In: Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis. Anais do 14º SINAIFERM, Florianópolis, 2003.
- VANDESKA, E; AMARTEY, S; KUZMANOVA, S; JEFFRIES, T. Effects of environmental conditions on production of xylitol by *Candida boidinii*. In: **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.11, pp. 213-218, 1995.
- VANIN, F.M.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; CARVALHO, R.A.; HABITANTE, A.M.Q.B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloids**, Volume 19, Issue 5, Pages 899-907, September 2005.
- VASIC-RACKI, D. History of industrial Biotransformations – Dreams and Realities, In: **Industrial Biotransformations**, Ed. LIESE, A.; SEELBACH, K. & WANDREY, C.; WILEY-VCH, cap. 2, pp. 3-29, 2000.
- VELAZQUEZ-CEDENO, M.A.; MATA, G.; SAVOIE, J.M. Waste reducing cultivation of *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus pulmonarius* on coffee pulpe changes in the production of some lignocellulolytic enzymes. **Word Journal of Microbiology and Biotechnology** **18** (3): 201-207, 2002.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ M.; ARACI J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 2004; 92: 297-305.
- VIÉGAS, I. DE J; MÜLLER, M. A. A. **A Cultura do dendezeiro na Amazônia brasileira**. 1ª ed. Belém: EMBRAPA, 374 p, 2000.
- VILLAREAL, M.L.M. Avaliação do tratamento do hidrolisado hemicelulósico de resíduos de eucalipto, com carvão ativo e resinas de troca iônica, para produção de xilitol. **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Dept. de Biotecnologia. Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Lorena/São Paulo, 2005.
- VINING, L.C. Secondary metabolism. In: REHN, H. J.; REED, G.; eds. **Biotechnology**. Weinheim, VCH, v. 4, p. 19-38, 1986.
- VISENTAINER, J. V; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação** – São Paulo: Varela, 2006. 120 p.
- WALSH, C. Enabling the chemistry of life. **Nature**. v. 409, n. 6839, p. 226-231. 2001.

- WANG, Y.; OU, S; LIU, P.; XUE, F; TANG, S. Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** (2006), v. 252. p. 107–112.
- WANG, Z.X; ZHUGE, J; FANG, H; PRIOR, BA. Glycerol production by microbial fermentation: A review. In: **Biotechnology Advances** v.19, pp. 201–223, 2001.
- WILKIE, A., SMITH, P.H., BORDEAUX, F.M. An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass. **Bioresource Technology**, 92, 103–109, 2004 .
- WITHOLT, B. Industrial biocatalysis today and tomorrow, **Nature**, v.109, p.258–268, 2001.
- XIE, W.; PENG, H; LIGONG, C. Calcined Mg-Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean Oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** (2006), v. 246. p. 24–32.
- YANG, L.; PAULSON, A. T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**. Inglaterra, v.33, n.7, p. 563–570, 2000b.
- YAHASHI, Y; HORITSU, H; KAWAI, K; SUZUKI, T; TAKAMIZAWA, K. Production of xylitol from D-xylose by *Candida tropicalis*: the effect of D-glucose feeding. In: **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.81, n.2, pp. 148–152, 1996.
- ZAITZ, C. – Fungos oportunistas. In: ZAITZ, C., CAMPBELL, I., MARQUES, S. A., RUIZ, L. R. B., SOUZA, V. M. **Compêndio de Micologia Médica**, 1.ed. Rio de Janeiro: Medsi, 1998.
- ZAUSA, E; 'Synthese de Mercaptans sur catalyseurs acides' ; (2002) ; **These de Doctorat**, L'Universite Claude Bernard – Lyon I ; 86
- ZHANG, J.; DEMAIN, A.L. Regulation of ACV synthetase activity in the beta-lactam biosynthetic pathway by carbon source and their metabolites, **Archives of Microbiology**, v. 158, p. 364, 1992.
- ZYLBERSTAJN, D.; COELHO, S. T.; IENO, G. O. **Potencial de geração de eletricidade na Amazônia a partir de resíduos agrícolas**. São Paulo: Instituto de Eletrotécnica e Energia; Universidade de São Paulo.



Brasil

Projeto BRA 99/011



Banco Interamericano
de Desenvolvimento

**Ministério de
Minas e Energia**



ISBN 978-85-9834104-0

