



UFC

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REGINA CLAUDIA RODRIGUES DOS SANTOS

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE
ALGODÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

FORTALEZA - CE
2010

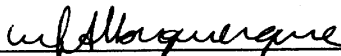
Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.


Regina Claudia Rodrigues dos Santos

Dissertação aprovada em: 26/02/2010



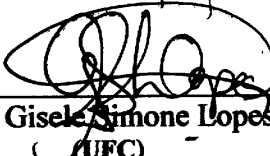
Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
(Orientador -UFC)



Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque
(Co-orientadora-UFC)



Dr. Valter José Fernandes Júnior
(UFRN)



Dra. Gisele Simone Lopes
(UFC)

REGINA CLAUDIA RODRIGUES DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE
ALGODÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Dissertação de Mestrado submetida
ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do
Ceará, como requisito para a
obtenção de título de Mestre em
Química.**

ORIENTADOR: CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JUNIOR.

CO-ORIENTADORA: MÔNICA CASTELO GUIMARÃES ALBUQUERQUE

**FORTALEZA - CE
2010**

S238o Santos, Regina Claudia Rodrigues
Otimização do Processo de Pré-tratamento do óleo de algodão para a
produção de biodiesel / Regina Claudia Rodrigues dos Santos 2010.
116 f; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Co-orientadora: Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências. Depto. de Química Analítica e Físico-Química, Fortaleza, 2010.

1. Óleo de algodão 2. Planejamento experimental 3. Biodiesel
I. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (orient.) II. Albuquerque, Mônica
Castelo Guimarães (Co-Orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Pós-
Graduação em Química IV. Título

CDD 540

Dedico este trabalho,

À Deus;

À minha, Mãe Conceição ;

Ao meu irmão, Reginaldo;

*A minha filha, Ana Júlia e meu
esposo Antoninho Valentini.*

*A vocês o meu eterno amor e
respeito.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em cada instante da minha vida, iluminando meus caminhos, principalmente nos momentos mais difíceis, e por todas as conquistas.

Á minha mãe Conceição Rodrigues, por todos os sacrifícios e renúncias feitas ao longo de sua vida no intuito de ajudar em meus estudos. O meu mais profundo amor, admiração e respeito por você ser essa pessoa batalhadora.

Ao meu irmão Reginaldo Rodrigues, pelo carinho e orações.

Ao meu eterno amor minha filha Ana Júlia, por ter proporcionado em minha vida um dos momentos mais felizes e únicos de alegria com sua chegada.

Ao meu querido esposo a quem tenho toda admiração, amor e respeito. Obrigada pela ajuda, paciência e compreensão, em todos os momentos, por ser essa pessoa humilde, dinâmica e competente.

Ao professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Junior, pela orientação, confiança em meu trabalho e oportunidade em permitir minha participação em seu grupo de pesquisa.

A professora Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque, pela orientação, confiança em meu trabalho e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos outros membros do grupo de pesquisa professor Murilo, Andréa e Estélio, pela atenção e conhecimentos transmitidos.

Aos estimados profissionais da COCENTRAL, em especial ao engenheiro Fernando Augusto, pela constante atenção, amizade e por ter disponibilizado o óleo bruto para realização dos experimentos.

Aos alunos de graduação do curso de engenharia química (bolsistas), Mariana e Breno pela disponibilidade e ajuda nos experimentos.

Aos amigos Profa. Elisane Longhinotti, Elis Cristina e Pedro Hermano do laboratório de Bioinorgânica, pela atenção e sempre disponibilidade em ajudar.

Aos amigos do laboratório de Adsorção e Catálise, Profa. Alcinéia, Antônio Narcísio, Rafael, Tiago e outros pelo apoio e carinho.

As amigas Yguatyara Luna e Rosana Saboya, pelas dúvidas compartilhadas e esclarecidas, pela amizade.

Sumário

<i>Lista de Figuras</i>	x
<i>Lista de Tabelas</i>	xiii
<i>Lista de Abreviaturas</i>	xiv
<i>Resumo</i>	xv
<i>Abstract</i>	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Algodão	4
2.2 Produção do Óleo Bruto	6
2.2.1 Armazenamento das Sementes	6
2.2.2 Preparo da Matéria-Prima.....	7
2.2.3 Extração do Óleo Bruto	9
2.3 Processo de Refino do Óleo de Algodão	10
2.3.1 Neutralização ou Desacidificação	12
2.3.2 Segunda Refinação (re-refino).....	13
2.3.3 Lavagem	13
2.3.4 Secagem ou Desidratação	14
2.3.5 Branqueamento	14
2.3.6 Desodorização	16
2.4 Óleos Vegetais como Combustível	17
2.4.1 Micro-emulsificação.....	17
2.4.2 Pirólise	18
2.4.3 Transesterificação	18
2.5 Óleo de Algodão	21
3. OBJETIVOS	25
3.1 – Geral	25
3.2 –Específicos	25
4. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1 Matéria- Prima	26
4.2 Reagentes e Soluções	26
4.3 Equipamentos Utilizados	27
4.4 Métodos Analíticos	28

4.4.1 Ácidos Graxos Livres (Método Titulométrico).....	28
4.4.2 Sabão em Óleo (Método Titulométrico).....	28
4.4.3 Determinação da Cor em Lovibond.....	29
4.4.4 Impurezas Insolúveis	30
4.4.5 Umidade e Matéria Volátil	30
4.4.6 Gossipol Total	31
4.4.7 Óleo Neutro (Borra ou Soapstock).....	32
4.4.8 Ácido Graxo Total (Borra ou Soapstock).....	33
4.4.9 Determinação do conteúdo de glicerina livre e total, mono-, di-, triglicerídeos em FAME.	34
4.4.10 Determinação do conteúdo de Éster Metílico de Ácido Graxo (FAME)	35
4.4.11 Densidade e Viscosidade	36
4.5 Procedimento Experimental	36
4.5.1 – Planejamento Experimental.....	36
4.5.2 – Pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão	39
4.5.3 - Reação de transesterificação	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Análises de controle de qualidade do óleo bruto de algodão	43
5.2 Planejamento Experimental - Análise Estatística	44
5.3 Efeitos das condições do pré-tratamento (refino) na qualidade do óleo e quantidade de borra gerada: otimização dos parâmetros do processo.	46
5.3.1 Efeitos das variáveis de operação na cor do óleo	46
5.3.2 Efeito das variáveis de operação na acidez do óleo.....	53
5.3.3 Efeito das variáveis de operação no teor de sabão do óleo	57
5.3.4 Efeito das variáveis de operação na quantidade de borra gerada	61
5.4 Avaliação da viabilização das condições do pré-tratamento em relação às características da borra gerada.....	64
5.4.1 Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no percentual de umidade contido na borra.	66
5.4.2 Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no percentual de Óleo neutro e Ácido graxo total contido na borra.	68
5.5 Avaliação dos resultados obtidos no planejamento experimental segundo ANOVA.	70

5.6 Análise da influência das respostas (cor, acidez, sabão) : Conversão a metil-éster (Biodiesel).	74
5.6.1 Controle de Qualidade do Biodiesel.....	83
6. CONCLUSÃO.....	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

Lista de Figuras

Figura 1: Distribuição das glândulas pigmentares (gossipol) na semente do algodão. (a) <i>Gossypium hirsutum</i> , (b) <i>Gossypium raimondii</i> (Benbouza, <i>et al.</i> , 2002).	5
Figura 2: Fluxograma do processamento de refino do óleo de algodão (Azbar, 2004; Dorsa, 1995).	11
Figura 3: Reação de Neutralização ou Saponificação (Carr, 1978).	12
Figura 4: Estrutura do Gossipol	15
Figura 5: A equação de Transesterificação dos Triglicerídeos com Metanol (Meher <i>et al.</i> , 2006).	19
Figura 6: Mecanismo da transesterificação catalise alcalina (Meher <i>et al.</i> , 2006).	20
Figura 7: Reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol para formação dos triglicerídeos (Fox, 2007).	22
Figura 8: Fluxograma proposto para o pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão para produção de biodiesel.	39
Figura 9: Esquema do sistema de pré-tratamento (refino) montado em bancada	41
Figura 10: Esquema do sistema da reação de transesterificação montado em bancada.....	41
Figura 11: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre a cor do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.....	46
Figura 12: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre a cor do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 90%.....	48
Figura 13: Superfície de resposta para cor do óleo de algodão semi-refinado em função: (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH% (p/p), (b) concentração de NaOH % (p/p).	49
Figura 14: Reação de formação de sal de sódio com gossipol (Jorge, 2006).	50
Figura 15: Curva de calibração usada na quantificação do gossipol.....	52
Figura 16: Gráfico em forma de barras da concentração de gossipol em função da cor das amostras de óleo, após pré-tratamento.	52
Figura 17: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre acidez do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%	54
Figura 18: Superfície de resposta para acidez % (p/p) do de algodão semi-refinado em função da temperatura inicial versus excesso de NaOH % (p/p).	55

Figura 19: Superfície de resposta para acidez % (p/p) do óleo de algodão semi-refinado em função (a) concentração de NaOH % (p/p) versus excesso de NaOH % (p/p), (b) temperatura inicial versus final.....	56
Figura 20: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre teor de sabão do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.....	57
Figura 21: Superfície de resposta para Teor de sabão no óleo semi-refinado em função (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH % (p/p), (b) concentração de NaOH % (p/p)....	59
Figura 22: Superfície de resposta para teor de sabão no óleo semi-refinado em função (a) concentração de NaOH % (p/p) versus excesso de NaOH % (p/p); (b) temperatura inicial versus final.....	60
Figura 23: Gráfico em forma de barras: Análise dos efeitos das variáveis sobre a quantidade de borra produzida no refino. A linha vertical define o nível de confiança de 95%	61
Figura 24: Superfície de resposta para quantidade de borra produzido em função (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH (%p/p).....	62
Figura 25: Superfície de resposta para quantidade de borra produzido em função (a) temperatura inicial versus concentração de NaOH % (p/p), (b) temperatura final versus excesso de NaOH % (p/p).	63
Figura 26: Resultados das análises de controle de qualidade das amostras de borra geradas nas diferentes condições de pré-tratamento.....	65
Figura 27: Superfície de resposta para teor de umidade presente na borra gerada em função (a) temperatura inicial (°C) versus excesso de NaOH % (p/p), (b) temperatura inicial (°C) versus concentração de NaOH % (p/p).....	67
Figura 28: Superfície de resposta para: (a) teor de óleo neutro e (b) teor de ácido graxo total na borra gerada em função da temperatura inicial (°C) versus excesso de NaOH % (p/p).....	68
Figura 29: Superfície de resposta para: (a) teor de óleo neutro e (b) teor de ácido graxo total na borra gerada em função da temperatura inicial (°C) versus concentração de NaOH % (p/p).	69
Figura 30: Valores preditos pela regressão linear versus observados (experimentais) para...	73
Figura 31: Valores previstos pela regressão versus observados (experimentais) para	74
Figura 32: Representação gráfica em superfície (a) e curva de nível (b) para percentual de éster em função da cor e acidez do óleo de algodão semi-refinado obtido a partir do refino. .	76
Figura 33: Influência do percentual de gossipol presentes nas amostras de óleo semi-refinado na conversão a metil-éster.	77

Figura 34: Concentração de gossipol nas amostras de óleo, após variação do pré-tratamento (refino) e após reação de transesterificação (biodiesel)..... 78

Figura 35: Formação do catalisador 79

Figura 36: Representação gráfica em superfície (a) e curva de nível (b) para percentual de éster em função da acidez e teor de sabão do óleo de algodão semi-refinado obtido a partir do refino..... 81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de ácidos graxos presentes no óleo de algodão e soja (Shreve, 1977).	23
Tabela 2: Níveis estudados para as variáveis.	37
Tabela 3: Valores numéricos e codificados das variáveis.	38
Tabela 4: Experimentos realizados no planejamento experimental 2^4 a dois níveis e 3 pontos centrais para o pré-tratamento (refino) do óleo de algodão bruto.	38
Tabela 5: Controle de Qualidade do Óleo Bruto de Algodão	43
Tabela 6: Variáveis, níveis e valores para cor, acidez, teor de sabão e percentual de borra produzida para planejamento experimental fatorial 2^4 do pré-tratamento do óleo bruto de algodão e seus valores de conversão a metil-éster obtidos de cada refino.	45
Tabela 7: Resultados da (ANOVA) para Cor e Acidez do óleo de algodão semi-refinado obtido. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado).	71
Tabela 8: Resultados da (ANOVA) para teor de sabão no óleo neutro e quantidade de borra gerada. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado).	72
Tabela 9: Condições ótimas das variáveis estudadas, resultados do controle de qualidade do óleo semi-refinado de algodão e sua conversão a metil-éster obtida.	82
Tabela 10: Controle de qualidade do biodiesel a partir do óleo de algodão semi-refinado em condições otimizadas.	83

Lista de Abreviaturas

AG	Porcentagem de ácidos graxos livres (%)
AGT	Ácido Graxo Total (%)
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise de Variância
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Concentração da solução de hidróxido de sódio
DMF	N-N-dimetilformamida
EXC	Excesso da solução de hidróxido de sódio (%)
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
G _{OT}	Gossipol Total (%)
G _T	Glicerina Total (%)
MSTFA	N-metil N-trimetilsílio-trifluoroacetamida
NE	Norma Européia
ON	Óleo Neutro (%)
T _i	Temperatura inicial (°C)
T _f	Temperatura final (°C)

Resumo

A otimização do processo de pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão, para obtenção de óleo semi-refinado, com aplicabilidade na produção de biocombustíveis, é o principal objetivo desse trabalho. Este por sua vez é motivado pela exploração de matérias-primas menos processadas e de menor custo para produção do biodiesel. Portanto, o emprego de óleo semi-refinado de algodão pode vir a contribuir para a redução nos custos de produção do biodiesel. As variáveis estudadas no pré-tratamento do óleo bruto de algodão foram escolhidas tendo como referencial o processo de refino convencional (refino químico) com soda cáustica. Os experimentos foram realizados utilizando planejamento experimental e os resultados foram interpretados de acordo com a metodologia de superfície de resposta. As variáveis estudadas foram: concentração e excesso de soda cáustica (solução de NaOH), temperatura inicial e final. As respostas foram avaliadas em função de alguns dos mais importantes parâmetros de qualidade do óleo semi-refinado obtido (cor, acidez e teor de sabão) e da quantidade do co-produto de refino (borra) produzido. O excesso de soda cáustica e a temperatura inicial foram às variáveis que influenciaram de modo mais significativo as respostas analisadas, dentro do alcance experimental estudado. A eficiência na conversão a ésteres metílicos mostrou-se dependente da qualidade (cor, acidez e sabão) do óleo semi-refinado de algodão utilizado. A concentração do pigmento gossipol que está diretamente relacionado à cor do óleo de algodão, sugere que o mesmo pode estar influenciando na conversão da reação de transesterificação alcalina, por estar consumindo parte do catalisador. As condições ótimas determinadas experimentalmente foram: concentração e excesso de soda cáustica 25 % (p/p) e 100 % (p/p), temperatura inicial e final 40°C e 60°C, respectivamente. Nessas condições otimizadas o óleo semi-refinado obtido alcançou conversão de 94 % (p/p) a ésteres metílicos. Entretanto, o óleo obtido nas condições otimizadas, por apresentar ainda uma elevada concentração de sabão, foi submetido à lavagem com água, o qual reduziu seu teor de sabão. Assim, com esse óleo lavado/seco, após reação de transesterificação, alcançou-se conversão de 96% (p/p) em metil-éster. Esse biodiesel, submetido a uma segunda reação de transesterificação conseguiu-se atingir uma conversão máxima de 98% (p/p), ficando dentro das especificações estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Palavras Chaves: Óleo de algodão, Planejamento experimental, Transesterificação, Biodiesel.

Abstract

The optimization of the pre-treatment (refining) of crude cottonseed oil, in order to obtain semi-refined oil, its applicability in the production of biofuels is the main objective of this work. This objective is motivated by the investigation of less processed or cheaper raw materials, for instance, semi-refined cotton oil, in order to reduce the cost of biodiesel production. The conditions of pre-treatment studied for the cotton crude oil were chosen based on the conventional caustic soda refining process (chemical refining). The proposed process of biodiesel production was evaluated and the optimal operating conditions range was identified by application of the factorial design and response surface methodology. The studied variables were concentration and the caustic soda excess (solution NaOH), initial and final temperatures. The responses were evaluated according some of the most important quality parameters of semi-refined oil obtained (color, acidity and content of soap) and the amount of co-product of refining (soapstock) produced. The caustic soda excess and initial temperatures are the variables that most significantly influenced the responses analyzed within the experimental range studied. The efficiency of conversion to methyl esters was dependent on the quality (color, acidity and concentration of soap) in the semi-refined cotton oil used. Gossypol concentration was found to be highly correlated with color cottonseed oil, suggesting that it may influence the conversion in the alkaline transesterification reaction, consuming part of the catalyst. The best result for laboratory-scale reactions was 94% (wt/wt) of ester conversion in optimum conditions, determined experimentally: concentration and caustic soda excess 25 % (wt/wt) and 100 % (wt/wt), initial and final temperatures 40 ° C and 60 ° C, respectively. These conditions the optimized semi-refined oil obtained conversion reached 94 % (wt/wt) of esters. However, the oil obtained under the conditions optimized for present a high concentration of soap, was subjected to washing with water, which reduced its content of soap. Then with the oil washed / dry, after transesterification reaction reached 96 % (wt/wt) of ester conversion. This biodiesel was again transesterificated reaching a conversion of 98 % (wt/wt), which, therefore, is within specifications established by the ANP.

Keywords: Cottonseed oil, Factorial design, Transesterification, Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de óleos de fontes vegetais é de origem antiga, pois desde eras remotas, a humanidade sabe como remover os óleos e as gorduras das respectivas fontes naturais e torná-los apropriados ao seu consumo. Os óleos vegetais e gorduras animais foram consumidos inicialmente como alimentos; logo se descobriu que a combustão dos óleos produzia luz e calor (energia). Assim, o mundo industrial moderno encontrou diversas aplicações para esses. Os principais óleos vegetais utilizados tanto pela indústria de alimentos, quanto pela indústria química no Brasil são extraídos da soja, palma, babaçu, girassol, amendoim, algodão, coco, mamona. Além desses, vale destacar os óleos de milho, oliva e arroz (Shreve, 1977; Azbar, 2004).

Quimicamente, os óleos vegetais são constituídos de ésteres de ácidos graxos com glicerol, formando mono, di e triglicerídeos, conforme são esterificados um dois ou três grupamentos alcoólicos do glicerol. Contudo, esses em sua fração majoritária são compostos predominantemente por triglicerídeos, com pequenas quantidades de ácidos graxos livres, mono e diglicerídeos. (Fox, 2007).

Os processos tecnológicos aplicados para obtenção e o beneficiamento dos óleos vegetais têm por finalidade selecionar adequadamente a matéria-prima, armazená-la convenientemente, prepará-la para extração (limpeza, descasque, trituração, cozimento) e efetuar a extração propriamente dita, gerando a partir desse ponto o óleo bruto, o qual será submetido aos processos de refino (Moretto, 1998).

O processo de purificação ou refino usado para os óleos vegetais comestíveis é o processo convencional com soda cáustica, no qual uma solução de hidróxido de sódio é continuamente misturada com o óleo bruto e então separado a borra (sabão) gerada do óleo neutro por centrifugação. Se os óleos não forem adequadamente refinados, o desempenho das subseqüentes operações de branqueamento e desodorização poderá ser comprometido, com isso o objetivo de alcançar melhor qualidade no produto final pode fracassar. Além disso, um ineficiente processo de refino pode também diminuir o rendimento de óleo neutro. Assim, o processo de refino tem um maior impacto na qualidade e performance econômica dos óleos vegetais (Carr, 1978).

Deste modo, fatores importantes para uma operação de refino eficiente incluem: a origem do óleo, condições de armazenamento, tipo e condições de processamento utilizado na purificação do óleo bruto, métodos de controle para o rendimento e qualidade do óleo durante o processo.

O Brasil apresenta um grande potencial para produção e processamento dos óleos vegetais, sendo considerado o segundo maior produtor mundial do complexo soja (grão-óleo-farelo), ocupando ainda, destaque na produção de algodão, dendê e milho (Embrapa Algodão, 2008).

Dessa forma, com o freqüente aumento do preço do petróleo e a possibilidade de esgotamentos dos combustíveis fósseis, vêm motivando inúmeros pesquisadores na utilização dos óleos vegetais como fonte de energia limpa e renovável para produção de bicomcombustíveis. O processo convencional para a obtenção do biodiesel, consiste em submeter os óleos vegetais a uma reação de transesterificação em meio básico (NaOH ou KOH) com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar mono-ésteres alquílicos, cujas propriedades físico-químicas são similares às do óleo diesel e glicerol como co-produto (Meher *et al.*, 2006).

Todavia, a reação de transesterificação alcalina exige que os óleos vegetais possuam elevada pureza (refinado/desodorizado), ou seja, com grau de qualidade similar ao processado para fins comestíveis e o álcool seja substancialmente anidro, devido com isso serem minimizados ocorrência de reações paralelas (saponificação). Assim o preço das matérias-primas (óleos vegetais) é um dos fatores mais significantes de preocupação na ampliação no uso do biodiesel, pois esse representa aproximadamente 75-88% do custo total da produção de biodiesel. Assim a utilização de matérias-primas mais baratas torna-se economicamente atrativa para produção de biocombustíveis favorecendo melhor competitividade desses em relação ao diesel de origem fóssil (Sinha, *et al.*, 2008)

Assim, entre as matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel o óleo de algodão possui grande relevância, por apresentar menor custo, comparado a outras oleaginosas, é um subproduto da indústria têxtil, sendo ainda o terceiro óleo mais produzido no mundo, perdendo apenas para o óleo de soja e canola (Sinha, *et al.*, 2008).

Entretanto, por causa de suas características como, relativamente alta acidez, elevada coloração devido à presença de pigmentos (gossipol e seus derivados) e outras impurezas, faz com que seu processamento de refino alcalino use condições drásticas, produzindo quantidade de borra considerável.

Dentro desse contexto, a viabilização de um pré-tratamento para o óleo bruto de algodão, estudando as variáveis que influenciam nesse processo, reduzindo a quantidade de borra gerada, porém obtendo óleo com qualidade para uso em várias aplicações entre as quais na produção de biocombustível é uma alternativa para superar essa dificuldade, além de poder agregar maior valor a esse óleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Algodão

O algodoeiro é o nome dado a várias espécies do gênero botânico *Gossypium L.*, da família Malvaceae, nativa de regiões subtropicais e tropicais. Algumas espécies como *G. hirsutum*, *G. arboreum* e *G. herbaceum*, e *G. barbadense* são bastante utilizadas na produção da fibra têxtil conhecida como algodão (Jorge, 2006).

No Brasil os estados que mais produzem algodão são: Paraná, São Paulo, Mato Grosso e Bahia. A espécie *Gossypium hirsutum*, provindo dos Estados Unidos da América é responsável por 90% da produção mundial de algodão em caroço ou algodão em rama (Jorge, 2006). Na maioria das áreas de produção da região Nordeste, em especial na região semi-árida, predomina a cotonicultura do pequeno produtor, que utiliza a mão-de-obra familiar, com elevada importância social e econômica, em centenas de municípios zoneados para o cultivo do algodão (Embrapa Algodão, 2008).

A espécie *Gossypium hirsutum*, além de ser uma planta fibrosa, é também oleaginosa, produtora de óleo e proteína de qualidade, bastante utilizados na alimentação animal e humano na ausência ou em baixas concentrações do pigmento, conhecido como gossipol (Embrapa Algodão, 2008). Gossipol é um pigmento natural, tóxico, produzido nas glândulas pigmentares das raízes, folha, caule e semente da planta do algodão do gênero *Gossypium*, o qual faz parte do sistema de defesa da planta contra fungos patogênicos e insetos danosos (Basini *et al.*, 2009).

O principal pigmento do algodão é o gossipol. O conteúdo de glândulas pigmentares nas sementes do algodão pode variar dependendo de um número de fatores, incluindo espécies, variedade, localização e clima de desenvolvimento, maturidade, período de tempo e condições de estocagem das sementes (Boatner *et al.*, 1947). A figura 1 apresenta um corte longitudinal da semente do algodão do gênero *Gossypium hirsutum* e *Gossypium raimondii*, nessa é mostrado a distribuição das glândulas pigmentares contendo gossipol na semente.

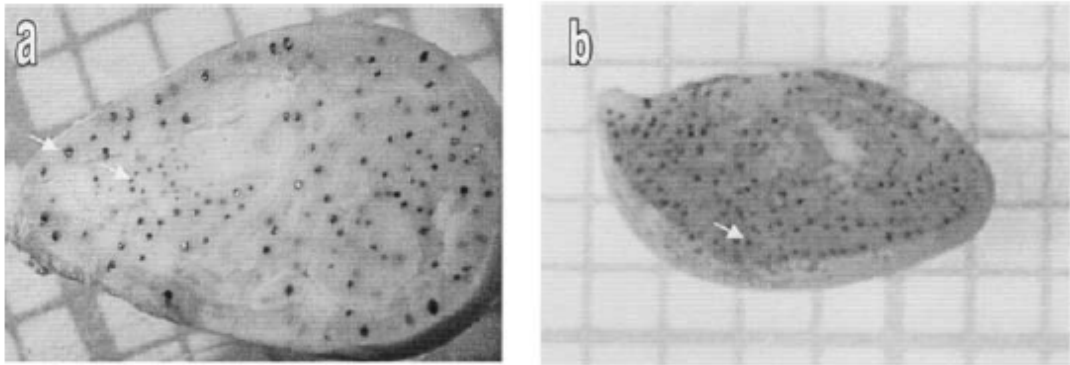


Figura 1: Distribuição das glândulas pigmentares (gossipol) na semente do algodão.
(a) *Gossypium hirsutum*, (b) *Gossypium raimondii* (Benbouza, *et al.*, 2002).

O gossipol aproxima-se a 95% dos pigmentos contidos nas glândulas da semente do algodão e constitui de 39 a 50% da massa total das glândulas pigmentares (Hron Sr. *et al.*, 1987). A existência das duas formas gerais de gossipol (gossipol livre e conjugado) é identificada pela indústria do algodão. A forma livre é considerada tóxica, o qual o gossipol ligado ou conjugado é o gossipol livre, que reagiu quimicamente formando compostos fisiologicamente inertes (Gribbins, 1951). Portanto, a forma livre, quando ingerido por seres humanos e/ou animais pode causar vários problemas a saúde entre eles, de infertilidade, possivelmente por um distúrbio no metabolismo de hormônios esteróides, de reduzir a capacidade de transporte de oxigênio do sangue, resultando em uma respiração celular mais curta e edema pulmonar (Basini *et al.*, 2009; Bovino *et al.*, 2008). Isso se deve o gossipol com seus dois grupos hidroxilas C1 e C1' nitidamente ácidos e os oxigênios do grupo aldeído poder reagir com vários metais, formando o complexo metal-gossipol. Assim, o gossipol pode complexar com o ferro presente na estrutura da hemoglobina, o qual é responsável pelo transporte de oxigênio na corrente sanguínea (Kenar, 2006).

Todavia, segundo Hron Sr. *et al.*, 1987 o gossipol considerado um composto polifenólico natural é reportado ser um dos mais fortes e excelentes antioxidante encontrado na natureza, servindo também como estabilizador em misturas de cimento para construção de estradas aumentando resistência a frio e diminuindo a absorção de águas pelas as mesmas.

Dessa forma, logo após a separação da fibra, principal produto do algodoeiro, seus subprodutos também apresentam grande importância econômica como, o caroço de algodão, o qual possui aproximadamente 19% de óleo e 14% de proteína, além dos resíduos ou subprodutos gerados a partir da extração desse óleo como a torta e/ou farelo, o qual são fontes de alimentos para os animais (Rodolfo, 1974; Moretto, 1998).

2.2 Produção do Óleo Bruto

Na produção de óleo bruto alguns cuidados fazem-se necessários para evitar diversos problemas que podem ser gerados, comprometendo a qualidade dos óleos, tortas e farelos durante processamento. Assim, as seguintes etapas prévias são realizadas como, condicionamento adequado no armazenamento das sementes, preparação da matéria-prima e extração do óleo bruto (Rodolfo, 1974).

2.2.1 Armazenamento das Sementes

Durante armazenamento as sementes ou grãos estão sujeitas a algumas alterações, dependendo das condições de estocagem, o que influenciam conseqüentemente no rendimento e qualidade dos produtos finais. Essas alterações estão relacionadas às atividades respiratórias ocorridas nas sementes, um processo onde essas absorvem oxigênio e desprendem gás carbônico e energia (calor), controlado por enzimas. Então, o aumento da temperatura e umidade no grão tende a acelerar essa atividade biológica desencadeando uma série de reações, favorecendo a deterioração da matéria-prima armazenada (Moretto, 1998).

Dessa forma, quando se deseja armazenar as sementes por períodos prolongados é muito importante que se observe seu teor de umidade. Os grãos têm a propriedade de absorver e de ceder água para o ar que os envolve. Dessa forma, existe uma relação entre a umidade relativa do ar e a umidade presente na semente, o qual essa troca de umidade tende para um ponto de equilíbrio, onde a tensão de vapor d'água dentro do grão nivela-se a pressão d'água contida no ar chamado de equilíbrio higroscópico. Caso essa tenha umidade menor ou maior que indicada pelo equilíbrio à semente absorverá umidade do ar ou perderá água. Contudo, quanto mais óleo a semente contiver, menor será sua higroscopicidade. Daí a necessidade de

se determinar a umidade de equilíbrio para cada tipo de semente ou grão, considerando a umidade relativa do ar e a temperatura de estocagem (Moretto, 1998).

A umidade crítica é definida como o nível de umidade máxima que a semente pode ter sem correr risco de deterioração, pois acima dessa a atividade respiratória e o aquecimento dos grãos ou sementes armazenados crescem nitidamente. De uma forma geral a umidade crítica de uma semente corresponde à umidade de equilíbrio desta, calculado em relação a uma umidade relativa do ar de 70% (Moretto, 1998).

Assim, fatores como presença de grãos danificados ou avariados, sujos e quebrados tendem a aumentar a atividade enzimática prejudicando, portanto a qualidade do óleo bruto. Como resultado, esse óleo apresentará aumento na acidez, no conteúdo de gomas não hidratáveis, escurecimento do óleo contido nas sementes, modificações estruturais como aumento ou diminuição das duplas ligações, prejudicando a qualidade dos produtos e os seus rendimentos (Berardi, 1957; Dorsa, 1995).

2.2.2 Preparo da Matéria-Prima

No processo de preparação da matéria-prima o foco principal é o favorecimento das etapas seguintes nos quais às sementes são submetidas, tais como a extração do óleo bruto e seu processamento de refino, beneficiando com isso a qualidade dos produtos e co-produtos gerados. Os processos realizados são: limpeza e descascamento das sementes para obtenção da amêndoa (polpa), trituração, seguida de laminação e cozimento das amêndoas (Azbar, 2004; Shreve, 1977).

Limpeza das sementes

O principal objetivo da realização desta etapa é a eliminação prévia das impurezas diversas, tais como: areia, resíduos de cascas e outros, diminuindo assim o risco de deterioração, visto que as impurezas podem comprometer a qualidade dos óleos, tortas e farelos. A limpeza das sementes é realizada por diferentes aparelhos, tais como, peneiras vibratórias eliminando impurezas grandes, correntes de ar, para a remoção das impurezas

mais leves que as sementes e os aparelhos magnéticos que removem impurezas de ferro entre outras (Azbar, 2004; Rodolfo, 1974).

Decorticação e Descascamento das sementes para separação das amêndoas

A etapa de decorticação é realizada em sementes como no caso do caroço de algodão, coco da Bahia e coco de babaçu para retirada da fibra. Os aparelhos usados consistem de rolos estriados horizontais que giram em sentidos contrários, discos verticais e outros. As sementes desfibradas seguem para as máquinas de descascamento, separando as amêndoas (polpas) das suas cascas. Nessas, as cascas são quebradas por batedores ou facas giratórias e separadas da polpa nas peneiras vibratórias e aspiração (Moretto, 1998; Shreve, 1977).

Trituração, Laminação e Cozimento das Amêndoas

A trituração da polpa é realizada separada da casca evitando com isso perda de óleo que por ventura passaria para a casca. Essa polpa, após trituração segue para etapa de laminação, o qual se obtém pequenas partículas. Nessas operações se visa facilitar a saída do óleo durante processo de prensagem ou extração por solvente. Contudo, essas etapas devem ser efetuadas o mais rápido possível, uma vez que a desintegração dos grãos ativa as enzimas lípase e peroxidase, os quais auxiliados pela umidade e temperatura aceleram possíveis reações de hidrólise enzimática com liberação de ácidos graxos livres que possuem odor e sabor de ranço (Moretto, 1998).

A polpa agora na forma de flocos finos com espessura de 2-4 décimos de milímetros e 1-2cm² de superfície é submetida a um processo de cozimento, induzindo o rompimento dos tecidos e paredes das células, tornando as membranas celulares, que envolvem o óleo, mais permeáveis, diminuindo a viscosidade e a tensão superficial do mesmo facilitando, portanto sua remoção. Nessa operação são utilizados cozinhadores horizontais (chaleiras), sob bandejas, aquecidos com vapor indireto na camisa da chaleira e com introdução de vapor direto, que eleva a temperatura dos flocos laminados e seu conteúdo de umidade para a porcentagem ideal. A temperatura alcançada é de aproximadamente 110°C, durante 20 minutos, aumentando-se seu conteúdo de umidade de 12-14%. Após, a semente é submetida à

secagem, reduzindo sua umidade para 5-7% seguindo, então enviado para processamento de extração do óleo nas prensas (Moretto, 1998; Shreve, 1977).

2.2.3 Extração do Óleo Bruto

Os óleos brutos são em geral, obtidos através de prensagem mecânica ou extração com solvente. Contudo, em sementes com alto teor de óleo, como os caroços de algodão, girassol, soja e canola, entre outros se empregam a prensagem em conjunto com a extração por solvente (extração mista), visando-se obter altos rendimentos de óleo (Bhosle, 2005).

A prensagem mecânica sob alta pressão reduz o conteúdo de óleo na torta em até 5%. Se essa etapa for seguida por uma extração com solvente, é possível a remoção de quase todo o óleo deixando um residual na torta menor que 1%, passando-se a ser denominado de farelo (Azbar, 2004).

O solvente mais usado na indústria para extração do óleo é o hexano, um derivado do petróleo, devido a sua capacidade de dissolver com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa, além de possuir composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição. No entanto, o hexano apresenta alto custo e inflamabilidade. Então, o uso de outro solvente como, por exemplo, o etanol, parece oferecer uma possibilidade de aplicação industrial (Bhosle, 2005; Shreve, 1977).

As condições de extração são de fundamental importância para a qualidade do óleo, especialmente no óleo de algodão. Extração sob altas temperaturas ocasiona a transformação por oxidação do gossipol, e de outros compostos, além de aumentar o teor de ácidos graxos livres (Pons Jr. *et al.*, 1959; Dorsa, 1995).

Praticamente, toda a produção do óleo de caroço de algodão é usada pelas fábricas de óleos comestíveis para produção de gorduras, margarinas, óleos de salada ou de cozinha. A torta é quebrada ou moída para ração do gado. As cascas servem de forragem para alimentação animal (Rodolfo, 1974).

2.3 Processo de Refino do Óleo de Algodão

O refino é definido como um conjunto de processo de purificação que visam conferir aos óleos brutos, características para emprego como óleos comestível ou outros fins, através da eliminação das impurezas indesejáveis, com o mínimo de perda de óleo neutro (Ruiz-Mhdez, 1997). Esse tratamento melhora as características organolépticas (cor, odor, sabor) dos óleos por remover substâncias como: ácidos graxos livres, pigmentos (clorofila, carotenóides, gossipol), proteínas, fosfatídios, matéria insolúvel dentre outros. Praticamente todo óleo vegetal comestível é refinado, utilizando processo de refino convencional com soda cáustica, em um sistema de processo contínuo (Willey, 2001).

As etapas do processo de refino dos óleos vegetais são mostradas no fluxograma (figura 2), contudo no caso do refino do óleo de algodão, uma etapa adicional faz-se necessária, denominado de re-refino (Dorsa, 1995).

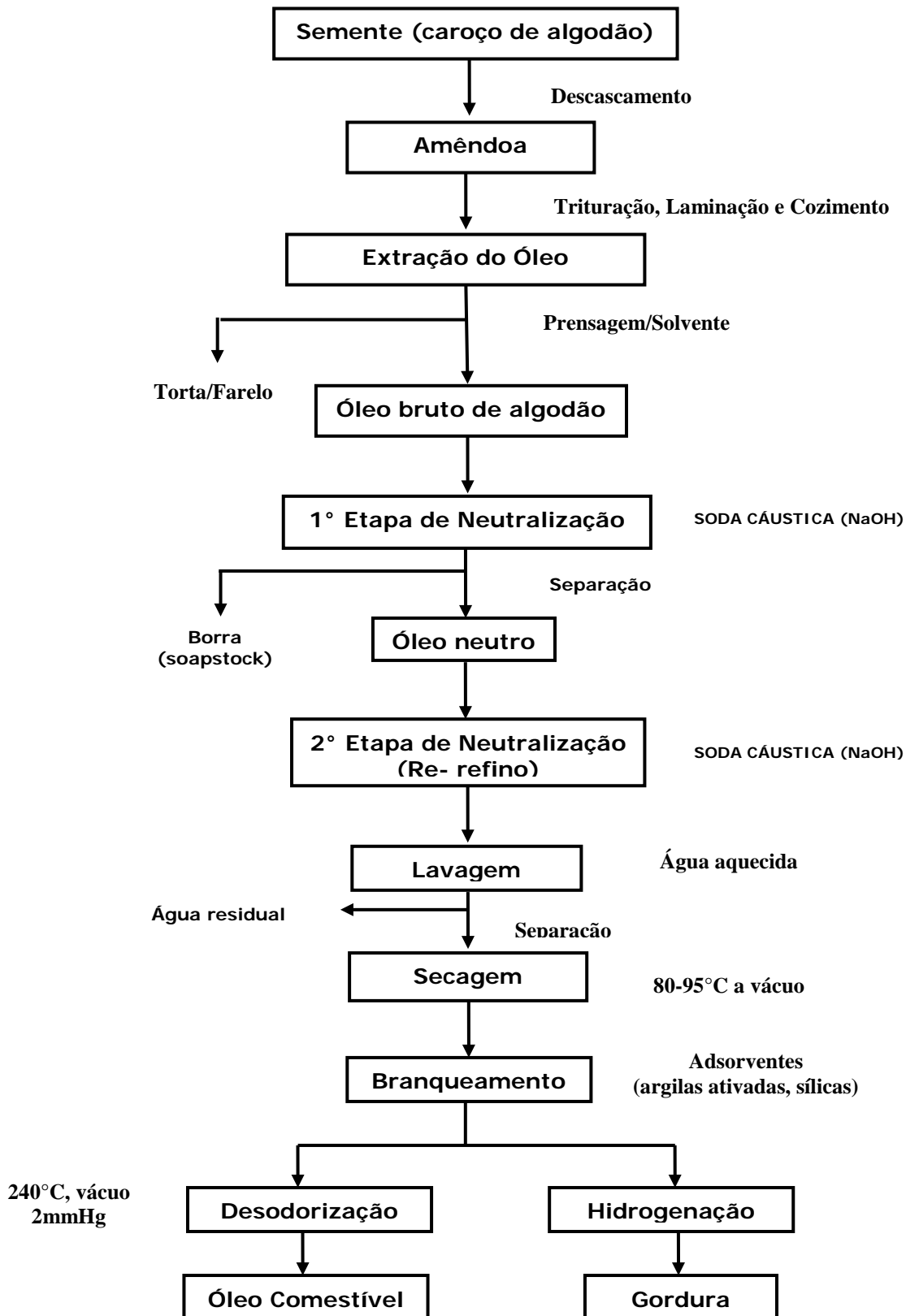


Figura 2: Fluxograma do processamento de refino do óleo de algodão (Azbar, 2004; Dorsa, 1995).

2.3.1 Neutralização ou Desacidificação

Esta etapa do processo de refino químico tem por finalidade neutralizar os ácidos graxos livres e eliminar outras impurezas, juntamente com o sabão (borra) formado, tais como: pigmentos, fosfatídios (gomas), proteínas e outros (Ruiz-Mhdez, 1997).

Dos processos já propostos, a neutralização com soda cáustica (neutralização alcalina) tem sido a mais utilizada, devido a sua eficiência econômica e facilidade de aplicação. A neutralização alcalina do óleo vegetal consiste em fazer reagir os ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo com uma solução de soda cáustica, sob alta velocidade de agitação, favorecendo assim um íntimo contato entre óleo e a soda cáustica, promovendo saponificação dos ácidos graxos livres, hidratação dos fosfatídeos e reação com os pigmentos (Bhosle, 2005; Wang, 2001).

Os sabões formados (sais de sódio dos ácidos graxos neutralizados) são separados do óleo neutro por simples decantação ou usando separadores centrífugos de forma contínua. A fase leve consiste de óleo refinado (óleo neutro), contendo traços de sabão e umidade, a fase pesada chamado de “borra” ou “SOAPSTOCK” é constituída do sabão formado, material insolúvel, soda cáustica livre, fosfatídeos e pequenas quantidades de óleo neutro, pigmentos e outros (Carr, 1978; Willey, 2001).

A concentração e quantidade de soda cáustica usadas variam de acordo com a qualidade (acidez, pigmentos, conteúdo de fosfatídeos) e o tipo do óleo bruto (Carr, 1978). Em geral, para óleos com baixa acidez são usados soluções cáusticas de baixa concentração. A quantidade teórica de soda caustica usada é calculada de acordo com a porcentagem de ácidos graxos livres, ou seja, baseado na relação estequiométrica da massa molecular do ácido oléico para do hidróxido de sódio (solução de soda cáustica), conforme reação mostrada na figura 3 (Wang, 2001; Carr, 1978).

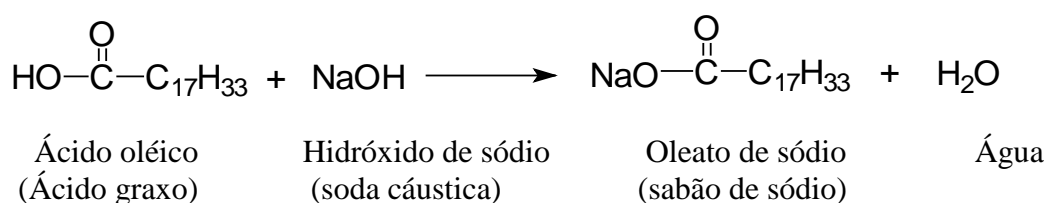


Figura 3: Reação de Neutralização ou Saponificação (Carr, 1978).

Entretanto, à quantidade de soda calculada estequiometricamente deve-se acrescentar excesso dessa massa, visto que considerações práticas do processo industrial comprovam que a quantidade de soda reagida durante neutralização supera aquela requerida pela estequiometria da reação (Carr, 1978). Além disso, o excesso de soda utilizado favorece a formação do eletrólito, melhorando a separação dos sabões e prevenindo formação de emulsões. O excesso de soda pode variar de 15-30% para óleos de baixa acidez, no entanto óleo de alta acidez, como no caso do óleo de algodão é recomendado altos excessos, além de um segundo tratamento com soda cáustica, denominado re-refino. Entretanto, excessos demasiadamente altos (acima de 100%) geram certas perdas de óleo neutro que são saponificados ou então podem ser arrastados juntamente com as borras geradas (Dorsa, 1995).

2.3.2 Segunda Refinação (re-refino)

Essa etapa é empregada no processamento de refino do óleo bruto de algodão, devido a características específicas do mesmo, como alta acidez, cor (presença pigmento) e outras impurezas. Assim, seu tratamento em uma única etapa de neutralização alcalina, é um tanto ineficaz para remoção dessas impurezas, requerendo então, um segundo tratamento com soda cáustica chamado de re-refino, o qual maximiza a extração principalmente de pigmentos, como gossipol (Dorsa, 1995).

Então, no processo de refino do óleo bruto de algodão são produzidas elevadas quantidades de borra, comparado ao processamento do óleo de soja, o qual se utiliza apenas uma etapa de neutralização com baixos excessos e concentração de soda cáustica. Os elevados excessos desse co-produto (borra) gerado constituem um grave problema para as indústrias de refino de óleos vegetais. Devido ao exposto têm-se buscado alternativas para o tratamento e destino dessas elevadas quantidades de borra produzida (Dorsa, 1995).

2.3.3 Lavagem

Essa etapa é realizada logo após a neutralização e tem como objetivo a remoção de sabões do óleo neutro. Assim, o óleo neutralizado é submetido a uma ou duas lavagens com 10% - 20% de água aquecida à temperatura de 80-90°C (Erickson *et al.*, 1980; Bhosle, 2005). O íntimo contato da mistura água-óleo promove a transferência dos sabões presentes no óleo para a fase aquosa. A lavagem remove cerca de 90% (p/p) do conteúdo de sabão, sendo

geralmente uma única etapa suficiente. A relação entre a temperatura da água de lavagem e do óleo é fundamental para uma eficiente separação entre as fases, remoção do sabão e mínima perda de óleo na água de lavagem. Assim, a temperatura da água deve estar preferencialmente 10°C acima em relação a do óleo para prevenir emulsões (Carr, 1978).

2.3.4 Secagem ou Desidratação

O óleo neutralizado e lavado contém certo teor de umidade, mesmo após centrifugação. Essa umidade pode ser reduzida a valores abaixo de 0,1%, após esse óleo passar por um sistema contínuo de secagem. Essa etapa é realizada a vácuo, evitando que o óleo seja oxidado. A temperatura para secagem se situa na faixa de 80-95°C, numa pressão em torno de 58 mmHg durante 30 minutos. A remoção desses traços de umidade é importante para uma melhor eficiência na ação das terras branqueantes (argilas ativadas, sílica) na etapa seguinte de branqueamento do óleo (Erickson *et al.*, 1980).

2.3.5 Branqueamento

Essa etapa tem como principal finalidade a remoção de alguns traços de pigmentos, produtos de oxidações, íons metálicos presentes na forma de sabão metálico, compostos de enxofre, peróxidos decompostos, aldeídos e cetonas resultantes a partir da decomposição dos peróxidos, através do uso de alguns materiais sólidos (adsorventes), como argilas ativadas, carvões ativados e sílica melhorando a estabilidade oxidativa do óleo (Willey, 2001; Kamga, *et al.*, 2000).

As argilas ativadas, obtidas a partir de tratamento com ácido sulfúrico ou clorídrico são mais eficientes no branqueamento que as argilas naturais. No entanto, após o branqueamento com argilas ativadas ocorre um leve aumento no conteúdo de ácidos graxos livres (0,05-0,1%), resultado da decomposição dos sabões na argila ativada, o qual seletivamente adsorve os íons sódio, mas não os ácidos graxos livres. Entretanto, as argilas ativadas retêm mais óleo por unidade de massa do que as argilas naturais, mas sua maior atividade permite menor dosagem, então a perda de óleo é menor. O fator de custo do processo usualmente é um balanço da atividade do adsorvente, sua atividade, perda por retenção de óleo e o custo do mesmo (Erickson *et al.*, 1980). Alguns pigmentos existem naturalmente no óleo (carotenóides, gossipol, clorofila), entretanto outros são produzidos

devido a ocorrências de reações de oxidação, decomposição durante sua estocagem e condições de processamento (extração, refino), como por exemplo, no caso dos derivados do gossipol (Berardi, 1957; Chamkasem, 1988).

Segundo Kenar, 2006 e Kamga *et al.*, 2000, o gossipol presente no óleo de algodão é denominado de um aldeído polifenólico, 1,1',6,6',7,7'-hexahidroxi-5,5'-diisopropil-3,3'-dimetil-2,2'-binaftaleno-8,8'-dicarboxaldeído, de fórmula geral $C_{30}H_{30}O_8$ e estrutura mostrado na figura 4.

De acordo com Berardi, (1957) e Chamkasem, (1988), no caso do óleo de algodão estocado por longos períodos, são favorecidos reações de oxidação do gossipol, produzindo seus derivados de coloração mais escura, levando conseqüentemente uma maior fixação da cor, característico de um marron-avermelhado, dificultando seu processamento de refino.

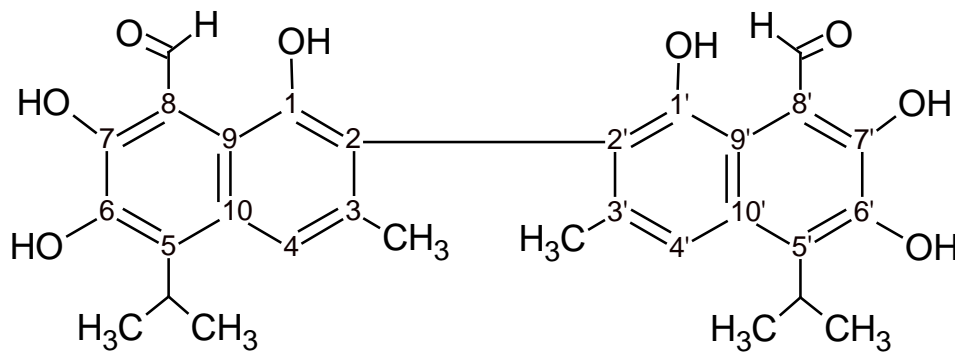


Figura 4: Estrutura do Gossipol

Assim, o gossipol e seus compostos derivados podem ser removidos principalmente nas etapas de neutralização com soda cáustica e branqueamento por adsorção com sólidos, usualmente argilas ativadas ou carvão ativado (Jorge, 2006; Kamga *et al.*, 2000).

O processo utiliza óleo neutro, após ter passados pelas etapas de lavagem e secagem. Ao óleo desidratado, adiciona-se uma quantidade apropriada de material sólido (argila ativada, sílica) a uma temperatura de 80-90°C sob agitação e vácuo. Terminado o branqueamento o óleo é resfriado a 60-70°C e filtrado em filtro prensa, seguindo em direção a ultima etapa do processo de refino denominada desodorização (Wang, 2001).

2.3.6 Desodorização

É o processo de destilação a vapor, em alta temperatura e alto vácuo objetivando a remoção de substâncias que conferem ao óleo odor e sabor desagradável. Nesta etapa, além do odor e sabor a cor do óleo também é reduzida, através da decomposição térmica dos pigmentos, melhorando a estabilidade do produto final. Essa melhoria, porém só é possível se as etapas anteriores forem realizadas corretamente, visto que deficiências de processos anteriores dificilmente serão totalmente corrigidas (Erickson *et al.*, 1980).

A desodorização remove substâncias presentes no óleo por volatilização entre as quais: cetonas, aldeídos, carotenóides, alcoóis e ácidos graxos oxidados e de pequeno peso molecular (Wang, 2001). Esse processo nada mais é do que uma destilação com auxílio de vapor direto, utilizado como veículo de arraste das substâncias voláteis e alto vácuo. Essas condições permitem que o processo seja realizado a elevada temperatura e não cause dano ao óleo, pois com o aumento da temperatura a pressão parcial de vapor dos constituintes voláteis aumenta rapidamente facilitando sua remoção (Erickson *et al.*, 1980; Willey, 2001).

A quantidade de vapor requerido é diretamente proporcional a pressão absoluta do desodorizador. Portanto, operações a 24 mmHg de pressão (vácuo) requer duas vezes mais vapor que 12mmHg e quatro vezes mais a 6mmHg, reduzindo também o tempo e perda de óleo devido hidrólise. O vapor injetado é seco e livre de oxigênio, gerado a partir de água desaerada. Dessa forma, o processo é efetuado em temperatura entre 240 e 260°C e alto vácuo 2-6 mmHg. O tempo de retenção varia de 80-120 minutos sendo importante não só para a máxima eliminação das substâncias voláteis, mas também para a redução na cor do óleo. Os carotenóides e gossipol, responsáveis pela coloração do óleo de algodão, na desodorização se decompõe pela ação da temperatura, em substâncias de cadeias curtas e são conseqüentemente arrastados juntamente com os voláteis (Ruiz-Mhdez, 1997; Erickson *et al.*, 1980).

Portanto, se todas essas etapas do processo de refino forem realizadas adequadamente, utilizando matéria-prima de características aceitáveis, podem-se obter produtos finais (óleo refinado/comestíveis) de qualidade, com velocidade de oxidação ou deterioração de forma, a não afetar a qualidade do mesmo, por períodos relativamente longos de estocagem “vida de prateleira” (Dorsa, 1995).

2.4 Óleos Vegetais como Combustível

Os óleos e gorduras vegetais ou animais sempre tiveram um papel essencial para a humanidade, servindo tanto como alimento, quanto na produção de sabões, tintas e lubrificantes dentre outros. Em adição, seu uso como fonte energética (combustível) teve início em 1900 quando Rudolph Diesel, o inventor do motor a diesel, fez alguns testes em motores de compressão, utilizando óleo de amendoim (Ma e Hanna, 1999).

Desde então, os óleos vegetais passaram a ocupar uma importante posição no desenvolvimento de combustíveis alternativos, no entanto sua aplicação direta nos motores do ciclo diesel promove diversos problemas, tais como: A alta viscosidade dos óleos vegetais interfere com o sistema de injeção e leva a uma pobre atomização do combustível, o alto ponto de fulgor contribui para baixas características de volatilidade e alta formação de depósitos de carbonos, devido combustão incompleta entre outros. Esses problemas estão associados com tamanho da molécula dos triglicerídeos e sua alta massa molecular (Murugesan *et al.*, 2009)

Visando reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade dos óleos vegetais, algumas alternativas surgiram, tais como: micro-emulsificação, pirólise ou craqueamento térmico e transesterificação (Ma e Hanna, 1999, Ramadhas *et al.*, 2004).

2.4.1 Micro-emulsificação

Outro processo aplicado para redução da viscosidade dos óleos vegetais é a microemulsificação através da utilização de solventes, tais como: metanol, etanol e o butanol. As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea com dimensões geralmente no alcance de 1-150nm de dois líquidos, normalmente imiscíveis (óleo e água), na presença de surfactantes (Ma e Hanna, 1999). Essas podem melhorar características spray por vaporização explosiva dos constituintes das misturas de menor ponto de ebulição. Apesar do processo de microemulsificação levar a obtenção de emulsões de boas características, verificou-se que em longo prazo provocam a deposição de carbono no motor e a combustão incompleta (Ramadhas *et al.*, 2004).

2.4.2 Pirólise

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão química de uma substância em outra por meio de aquecimento na ausência ou na presença de catalisador. Isso envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio, com a clivagem das ligações químicas formando moléculas menores (Ramadhas *et al.*, 2004). Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva a formação de uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e água, contudo o tamanho e o grau dos compostos orgânicos obtidos dependem da fonte de óleo vegetal decomposto (Ma e Hanna, 1999).

Lima e colaboradores (2004) estudaram a pirólise do óleo de soja obtendo uma mistura de compostos orgânicos que após a destilação, a temperaturas acima de 200°C, apresentou características físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo. Embora o produto de pirólise seja quimicamente semelhante ao óleo diesel, as principais desvantagens deste processo são: o custo elevado do equipamento e a remoção do oxigênio ao longo do processo que diminui as vantagens ambientais do combustível obtido.

2.4.3 Transesterificação

A rota mais convencional para transformar triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) em combustível é a transesterificação, também conhecida como alcoolização (cisão por intermédio de um álcool). Essa é a reação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta para formar ésteres e glicerina. Um catalisador é usado para melhorar a velocidade e o rendimento da reação. Os alcoóis metanol e etanol são usados comercialmente, devido seu baixo custo e vantagens físico-químicas, como baixo ponto de ebulição tendo, portanto menor gasto de energia necessário para recuperação do álcool (Ramadhas *et al.*, 2004).

Os catalisadores para a reação podem ser: Enzimas (lípase), Alcalis (NaOH) e Ácidos (H₂SO₄). No entanto, os catalisadores básicos são mais comumente usados na indústria, pois proporcionam um processo rápido em condições moderadas da reação (Ferella, *et al.*, 2010; Ma e Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006). Contudo, a catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal possui elevados teores de ácidos graxos livres, pois são

formados sabões que, além de consumir parte do catalisador, acabam gerando emulsões que dificultam a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final do processo (Freedman *et al.*, 1984).

Dessa forma, a maior parte do biodiesel atualmente produzido é obtido a partir de óleos vegetais de alta qualidade, ou seja, semelhante ao processado para fins alimentícios, metanol e catalisador alcalino (Meher *et al.*, 2006).

Na reação de transesterificação, uma molécula de um triacilglicerídeo reage com três moléculas de um álcool (metanol ou etanol), formando três moléculas de um éster linear e uma molécula de glicerol. A Figura 5 apresenta a reação em questão.

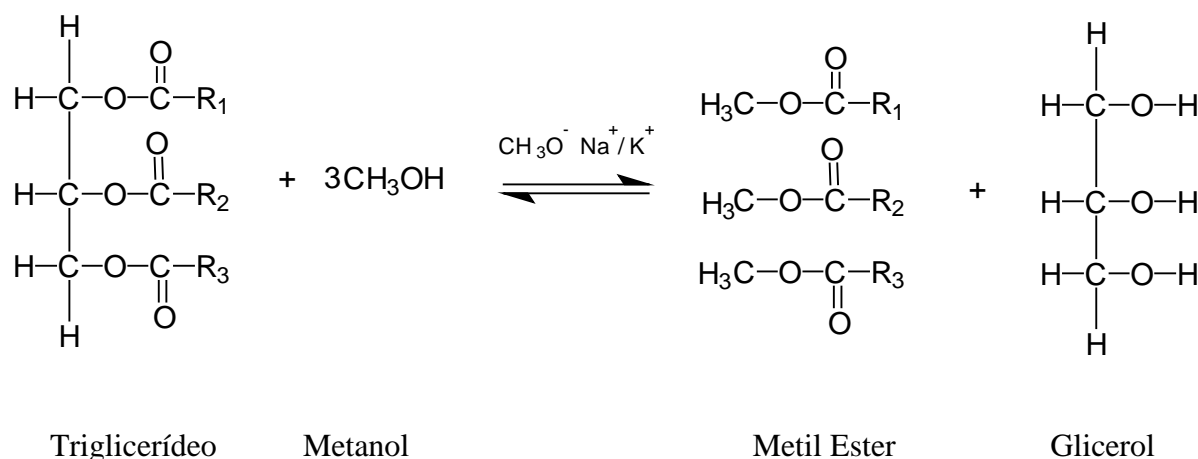


Figura 5: A equação de Transesterificação dos Triglicerídeos com Metanol (Meher *et al.*, 2006).

Apesar da estequiometria geral da reação requerer três moles do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade da reação exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento da reação (Meher *et al.*, 2006). A taxa de reação é limitada pela intensidade da mistura dos reagentes, já que óleos e/ou gorduras não são miscíveis com a solução de metanol - hidróxido de sódio, então, a conversão aumenta à medida que o regime de mistura aumenta, principalmente nos minutos iniciais da reação de transesterificação (Ma e Hanna, 1999).

Mecanismo da reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é uma reação de equilíbrio (reversível), onde existe uma etapa prévia de formação do catalisador (íon alcóxido), esse é formado a partir da reação entre o álcool e base forte (NOH ou KOH) (Ma e Hanna, 1999). Os alcóxidos são bases poderosas (nucleófilo) mais forte que o hidróxido, cujo grau de basicidade, exigências estéreas e características de solubilidade se podem dosear variando o grupo alquila (Morrison, 1994).

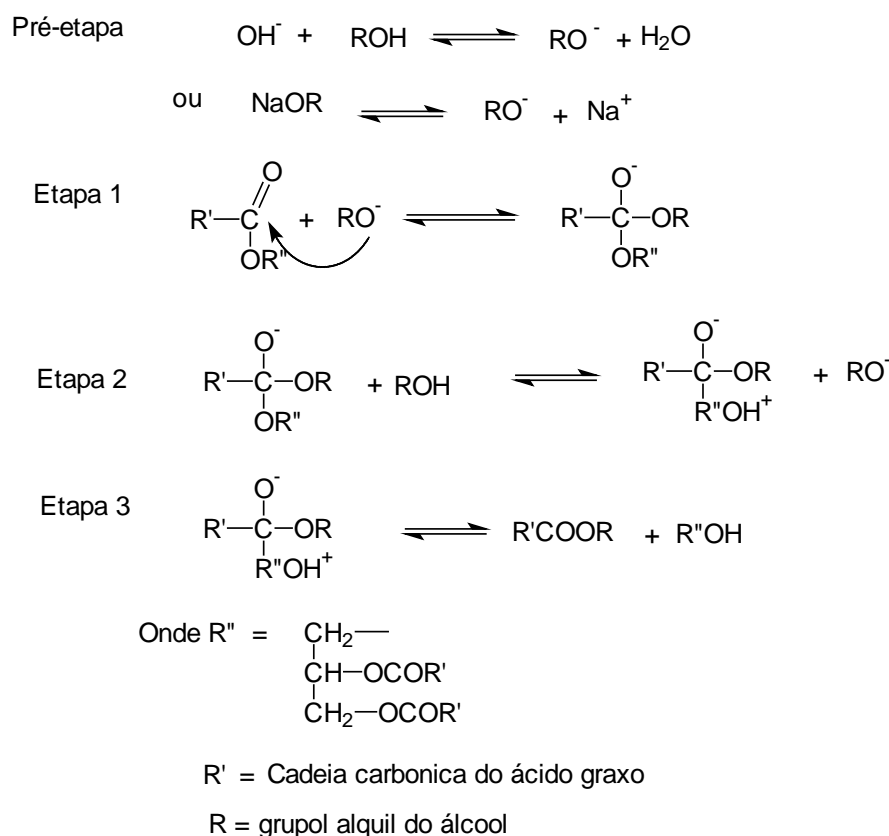


Figura 6: Mecanismo da transesterificação catalise alcalina (Meher *et al.*, 2006).

A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido (nucleófilo) ao átomo de carbono da carbonila (eletrófilo) da molécula do triglicerídeo pelo íon metóxido (nucleófilo ou base do álcool), formando um intermediário tetraédrico, (Figura 6). No segundo passo esse intermediário tetraédrico (íon alcóxido, básico) reage com o álcool (metanol), abstraindo um próton do álcool, formando outro intermediário e regenerando o catalisador (íon metóxido). No último passo o rearranjo do intermediário tetraédrico resulta na formação do éster e um diglicerídeo (Meher *et al.*, 2006).

Assim, a reação de transesterificação proporciona muitas vantagens, entre as quais: redução da viscosidade em aproximadamente oito vezes, redução do peso molecular em um terço, aumento da volatilidade e minimização dos depósitos de carbono nos bocais injetores do motor. Além dessas características, o biodiesel contém de 10- 11% v/v de oxigênio, o que facilita o processo de combustão no motor (Silva, 2006). Então, a utilização dos óleos vegetais para produção de bicompostíveis (biodiesel) tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pelo progressivo decréscimo das fontes de petróleo no mundo e visível preocupação por parte de ecologistas com a poluição ambiental, em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável e como uma alternativa ao diesel, pois a utilização do éster dispensa modificações nos motores dos veículos (Silva, 2006).

Dessa forma, desde que haja preços competitivos, o espaço para os bicompostíveis no mercado está garantido (Sebrae, 2008). No entanto, a maior parte do biodiesel atualmente produzido é obtido a partir de óleos vegetais refinado/desodorizado (comestível) com um custo relativamente alto, resultando em um biodiesel não competitivo economicamente com o petrodiesel, uma vez que o custo associado à essa matéria-prima (óleos vegetais) corresponde a cerca de 80% do custo total de produção do biodiesel (Leung, 2006; Rodrigues, 2006). Como alternativa para a redução dos custos de produção a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, como óleo do caroço de algodão mostra-se bastante interessante.

2.5 Óleo de Algodão

O óleo de algodão tem inúmeras aplicações entre as quais se destacam: no setor alimentício, como óleo para saladas, óleo de cozinha, produção de gorduras e margarinas. Além disso, é também utilizado na produção de cosméticos, lubrificante, sabões e graxa entre outros (Shreve, 1977). Assim como outros óleos vegetais, é composto principalmente por triglicerídeos ou triacilglicerol. Esses triglicerídeos são obtidos através de reação de esterificação de três ácidos graxos com glicerol, conforme é mostrado na figura 7.

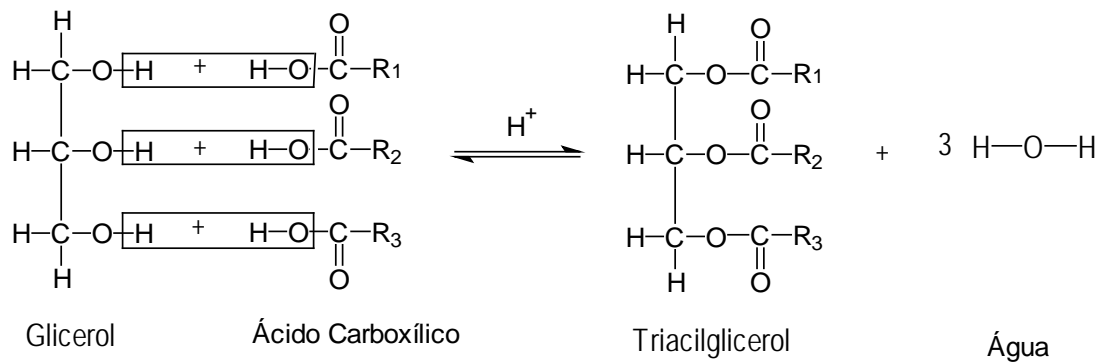


Figura 7: Reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol para formação dos triglicerídeos (Fox, 2007).

Onde R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias alquílicas de grande número de átomos de carbono. Esses ácidos graxos diferem com relação ao tamanho da cadeia carbônica, número e posição das ligações duplas e presença de grupamento químico.

O óleo de algodão contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo seu principal componente o ácido linoléico, ácido graxo considerado essencial na alimentação humana. A deficiência dos ácidos graxos essenciais no seres humanos provoca alterações sobre a pele como descamações e ressecamentos (Moretto, 1998).

Os tipos e concentração de ácidos graxos presentes no óleo de algodão é muito semelhante ao do óleo de soja. Entretanto o óleo de algodão não apresenta em sua composição o ácido graxo linolênico, isso lhe confere uma maior estabilidade oxidativa, pois a presença de um maior número de duplas na estrutura dos ácidos graxos que compõe os triglicerídeos do óleo deixa o mesmo mais vulnerável à ocorrência de reações de oxidação por meio oxigênio atmosférico. A tabela 1 apresenta o tipo e teor de ácido graxo presentes no óleo de algodão e soja.

Tabela 1: Tipos de ácidos graxos presentes no óleo de algodão e soja (Shreve, 1977).

Símbolo Numérico	Ácido Graxo	Fórmula Molecular	Óleo de Algodão % (p/p)	Óleo de Soja % (p/p)
C14: 0	Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,6	-
C16: 0	Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	22,9	8,3
C18: 0	Ácido Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,2	5,4
C18: 1 (9)	Ácido Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	24,7	24,9
C18: 2 (9,12)	Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	49,7	52,7
C18: 3 (9,12,15)	Ácido Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-	7,9
C20: 0	Ácido Araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-	0,9

Nota: C14-20 número de carbonos, (0-3) número de ligações duplas, entre parênteses posição da ligação dupla.

A produção de biodiesel a partir do óleo de algodão tem sido alvo de vários estudos. Azcan, 2007 avaliaram a reação de transesterificação alcalina do óleo de algodão, usando irradiação em microondas. Georgogianni e colaboradores (2008) estudaram reação de transesterificação *in situ* do óleo de algodão utilizando metanol ou etanol com agitação mecânica e baixa frequência ultrassônica, alcançando altos rendimentos.

Em 2009, Rashid *et al.* estudaram a avaliação do biodiesel obtido a partir do óleo de algodão, encontrando as condições ótimas das variáveis da reação de 6:1 razão molar metanol/óleo, 0,75 % (p/p) concentração metóxido de sódio, temperatura de 65°C e 600 rpm agitação em um tempo de 90 minutos, o qual atingiu máxima conversão de metil éster de 96,9% (p/p).

Dessa forma, entre as matérias-primas utilizadas na produção de bicompostíveis, o óleo de algodão se destaca como uma alternativa, devido seu baixo valor comercial quando, comparado às outras oleaginosas como soja, além de ser um subproduto da indústria têxtil (Sebrae, 2008). Contudo, os óleos vegetais usualmente utilizados na produção do biodiesel são refinados/desodorizados. No entanto, o processo de obtenção de óleos com essa qualidade tem um custo relativamente alto, resultando conseqüentemente em um combustível difícil de competir com o diesel do petróleo.

Todavia, o óleo de algodão apesar de ser uma matéria-prima mais barata, seu processo de refino destinado para fins comestíveis utiliza condições bastante severas como: elevadas

concentrações e excesso de soda cáustica, além da necessidade de uma segunda etapa de neutralização (re-refino), para remoção completa do pigmento gossipol, produzindo, então elevadas quantidades do co-produto (borras), constituindo um problema para a indústria de processamento de óleos vegetais.

Considerando os aspectos expostos, a otimização de um pré-tratamento (refino) no óleo bruto de algodão, diferenciado, com redução das etapas, conseqüentemente dos custos e quantidade de borra gerada comparado ao processo convencional (destinado a obtenção de óleo comestível) voltado à produção de biodiesel é a justificativa desse trabalho. Estudos dessa natureza permitirão analisar os custos da inserção de novas matérias-primas e insumos na cadeia produtiva do biodiesel, a agregação de valor a produtos que seriam descartados, além de contribuir com o uso mais racional dos recursos disponíveis.

3. OBJETIVOS

3.1 – Geral

O objetivo geral deste trabalho foi viabilizar a produção de biodiesel utilizando óleo de algodão semi-refinado, produzido através da otimização das condições de um pré-tratamento (refino) ao óleo bruto, eliminando algumas etapas e reduzindo conseqüentemente os custos, quando comparado o processo de refino convencional utilizado para fins alimentícios.

3.2 –Específicos

- Estudar experimentalmente a influência das variáveis: Concentração e Excessos de solução de soda cáustica, Temperatura inicial e final utilizados no pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão;
- Interpretar os efeitos de cada variável em relação às respostas, qualidade do óleo semi-refinado obtido (cor, acidez e teor de sabão no óleo) e a quantidade de borra gerada;
- Produzir biodiesel a partir de cada uma das amostras de óleo semi-refinado obtidas, através de reação de transesterificação alcalina, avaliando o efeito da qualidade do óleo (cor, acidez e teor de sabão) na conversão em éster obtida.
- Otimizar as condições de operação para as variáveis estudadas no pré-tratamento do óleo bruto de algodão a obtenção de óleo com qualidade a alcançar máximos valores de conversão a éster (biodiesel), porém com baixa produção do co-produto (borra), utilizando Planejamento de Experimentos e Metodologia de Análise da Superfície de Resposta;
- Caracterizar o biodiesel, produzido a partir do óleo semi-refinado nas condições ótimas do pré-tratamento em algumas de suas propriedades, comparando as especificações estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e Norma Européia;
- Analisar a composição das amostras de borra gerada nas condições do pré-tratamento realizado, em relação à porcentagem de umidade, óleo neutro e ácido graxo total presente, avaliando a viabilidade e eficiência do processo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Matéria- Prima

- Os ensaios foram realizados utilizando óleo bruto de algodão fornecido pela empresa COCENTRAL (Cooperativa Central dos Produtores de Algodão e Alimentos).

4.2 Reagentes e Soluções

- Hidróxido de Sódio grau analítico (97%), Vetec.
 - Preparação das soluções de NaOH de concentrações 12%, 19% e 25% (p/p), usadas nos experimentos de refino.
 - Solução catalisadora (metóxido de sódio), usado na reação de transesterificação.Solução padrão de NaOH de concentração 0,01N e 0,1N.
- Álcool Metílico (Metanol) 99,5%, Vetec.
- Solução Acetônica.
 - Em 1 litro de acetona (99,5%, Vetec), adicionou-se 5 ml do indicador de azul de bromofenol e 20 ml. Em seguida titulou-se com solução de NaOH 0,1N até aparecimento de coloração esverdeada, após com solução de HCl 0,01N até a solução acetônica adquirir coloração plenamente amarela.
- Ácido Clorídrico de grau analítico 37%, Vetec.
 - Solução de Ácido Clorídrico 1:1 (v/v), usado nas análises de ácidos graxo total.
 - Solução padrão de Ácido Clorídrico 0,01N.
- Éter de Petróleo de grau analítico, Vetec.
- Hidróxido de Potássio em Lentilhas mínimo 85%, Vetec.
- Álcool Etílico 95%, Vetec.
- n-Hexano de grau analítico, 99,0%, Vetec.
- n-Heptano de grau analítico 99,0%, Vetec.
- Heptadecanoato de metila 99,6%, ACCUSTANDARD INC.
 - Solução padrão de heptadecanoato de metila em n-heptano de concentração 10mg/ml, usado como padrão interno na determinação de metil éster (FAME).
- N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA), ACCUSTANDARD INC.

- Reagente derivatizante.
- 1,2,4- Butanotriol de grau analítico, ACCUSTANDARD INC.
 - Solução padrão do 1,2,4- butanotriol 1mg/ml em piridina (padrão interno n°1).
- 1,2,3 Tridecanoilglicerol (Tricaprina) de grau analítico, ACCUSTANDARD INC.
 - Solução padrão do 1,2,3- tricaprina em piridina 8mg/ml (padrão interno n°2).
- Solução de álcool isopropílico-hexano (3:2).
- Reagente complexante, usado na análise de gossipol.
 - Em balão volumétrico de 100 ml, foram adicionados 2 ml de 3 amino-1- propanol e 10 ml de ácido acético glacial, esfriado a temperatura ambiente e diluído para volume com dimetilformamida.
- N-N-dimetilformamida (DMF), 99,8%, Vetec.
- 3-amino-1-propanol (propanolamina), 99,8%, Merck.
- Ácido Acético Glacial, 99,7%, Vetec..
- Anilina, 99,0%, Vetec.
- Padrão Gossipol, grau HPLC, mínimo 95%, Sigma-Aldrich.

4.3 Equipamentos Utilizados

- Agitador mecânico eletrônico, Quimis.
- Agitador magnético com aquecimento, Fisatom.
- Colorímetro, Lovibond Tintometer (Modelo F BS684).
- Rota-evaporador, Pensalab.
- Espectrofotômetro UV-Vis, Biospectro (Modelo SP-220).
- Cromatógrafo Gasoso, Varian (CP- 3800) - Determinação de Metil Éster (FAME).
 - Instrumento equipado com injetor automático, detector de ionização de chama (FID), coluna capilar revestida com polietileno glicol como fase estacionária (CPwax 52CB), de 30m de comprimento x 0,25mm de diâmetro interno x 0,5µm de espessura do filme.
- Cromatógrafo Gasoso, Varian (CP- 3800) - Determinação de glicerina livre e total, mono, di e triglicérides (FAME).
 - Instrumento equipado com injetor, detector de ionização de chama (FID), coluna capilar revestida com 95% dimetil-5% difenil polisiloxano como fase estacionária (CP 9078), de 15m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno x 0,1µm de espessura do filme.

4.4 Métodos Analíticos

4.4.1 Ácidos Graxos Livres (Método Titulométrico)

A análise dos ácidos graxos livres foi realizada de acordo com a metodologia American Oil Chemists Society AOCS Ca 5a – 40. Esse método determina o teor de ácidos graxos livres presentes na amostra. O percentual de ácido graxos livres em vários tipos de óleos é expresso como ácido oléico.

Analisando os valores expressos em tabela (método) relacionada à quantidade de amostra a ser pesada, essa variando conforme a faixa de acidez esperada foi pesado aproximadamente 10g. A amostra foi dissolvida em álcool etílico previamente neutralizado e titulada com solução padronizada de NaOH 0,1N misturando vigorosamente até o aparecimento da primeira coloração rosa permanente de mesma intensidade do álcool neutralizado antes da mistura com a amostra. Para melhor confiabilidade dos resultados, foi feita a titulação em duplicata. A percentagem de ácidos graxos livres foi calculada em termos de ácido oléico. O cálculo foi realizado de acordo com a equação (1)

$$A.G(\%) = \frac{Vml \times N \times 28,2}{m} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde AG é a porcentagem de ácidos graxos livres (%); Vml é o volume gasto de solução de NaOH, N é a Normalidade da solução de NaOH e m massa da amostra (g). A constante, 28,2 esta relacionada com o peso molecular do ácido oléico.

4.4.2 Sabão em Óleo (Método Titulométrico)

O método determina o resíduo de sabão (alcalinidade), conforme método oficial AOCS Cc 17-95 aplicável a óleos neutralizados ou refinados, exprimindo os resultados em ppm como oleato de sódio (sabão). Inicialmente, pesou-se 4g da amostra, dissolveu-se em 50 ml da solução acetônica, misturou-se (no caso positivo da presença de sabão a fase superior deve apresentar uma coloração azul ou esverdeada) e titulou-se com solução de HCl 0,01N

padronizada até viragem amarela. Os cálculos para obtenção do teor de sabão (oleato de sódio) foram realizados seguindo a equação (2).

$$S(ppm) = \frac{Vml \times N \times 304400}{m} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde S é teor de sabão expresso ppm do oleato de sódio, Vml é o volume gasto da solução de HCl na titulação, N é a Normalidade da solução de HCl e m a massa da amostra (g). A constante, 304,4 esta relacionada com o peso molecular do oleato de sódio.

4.4.3 Determinação da Cor em Lovibond

Método oficial da AOCS Cc 13e-92 aplicável para todo óleo e gorduras animal ou vegetal, ausente de qualquer turbidez presente na amostra. Esse método é conciliado com ISO 15305, aceito como padrão internacional para a medida de cor em óleo e gorduras animal ou vegetal. O método determina a cor por comparação com padrões de cores transmitida através de placas padrões de vidro pigmentado (coloridas), de acordo com escala graduada de cor do colorímetro Lovibond Tintometer.

No caso do óleo de algodão, o qual apresenta elevada coloração fez-se necessário uma diluição prévia das amostras. Uma diluição de 1:50 e 1:10 em n-hexano foi realizada na amostra de óleo de algodão bruto e óleo semi-refinado obtidas, após pré-tratamento (refino) respectivamente. As leituras foram determinadas em um colorímetro (Lovibond Tintometer), usando célula (cubeta) com caminho ótico de 25,4mm ou 1 polegada. Os valores foram expressos, conforme equação (3). Os cálculos para determinação da cor nas amostras de óleo foram realizados seguindo a equação (3).

$$Cor = \left[\left(\frac{10}{m} \right) \times V \right] \times 5,25 \quad (\text{eq. 3})$$

Onde: 10 (valor da diluição); m (massa da amostra (g)); V (valor de unidades de vermelho lidos no colorímetro, usando célula de 1 polegada); 5,25 polegada (caminho ótico da célula expresso).

4.4.4 Impurezas Insolúveis

A análise de impurezas insolúveis foi realizada na amostra do óleo de algodão bruto de acordo com metodologia da AOCS Ca 3a-46. Esse método determina o percentual de substâncias estranhas insolúveis em éter de petróleo. O resíduo obtido, após análise da determinação de umidade, é adicionado 50 ml de éter de petróleo. A mistura foi filtrada em cadinho. O resíduo foi lavado cinco vezes com porções de 10 ml de éter de petróleo. Esse resíduo foi posteriormente secado em estufa a $110^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, esfriado em dessecador a temperatura ambiente, após pesado a massa obtida. Para calcular a porcentagem de impurezas insolúveis utilizou-se a equação (4).

$$I(\%) = \frac{ms}{mu} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

Onde, I é a percentual de impurezas insolúveis; ms (massa do resíduo seco(g)); mu (massa tomada na determinação de umidade(g)).

4.4.5 Umidade e Matéria Volátil

A determinação de umidade e materiais voláteis foi realizada nas amostras do co-produto (borra), gerado nos experimentos de pré-tratamento (refino) e no óleo de algodão, conforme metodologia AOCS Ca 2 d-25. Inicialmente pesou-se 5g da amostra em cápsula com peso conhecido, após essa foi mantida em estufa a temperatura de $110^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$, durante 2 horas. Decorrido tempo essa cápsula com amostra seca é esfriado em dessecador e então pesado massa obtida. O cálculo na determinação da umidade e materiais voláteis utilizado está apresentado na equação (5).

$$U(\%) = \frac{P_m}{m_a} \times 100 \quad (\text{eq. 5})$$

Onde, U é a porcentagem de umidade e matéria volátil; P_m (perda de massa (g)); m_a (massa da amostra úmida(g)).

4.4.6 Gossipol Total

A análise do teor de gossipol nas amostras do óleo de algodão bruto, semi-refinado (após pré-tratamento) e biodiesel foi determinada, conforme metodologia oficial AOCS Ba 8-78. O método determina o teor de gossipol total (na forma livre e ligada), nos produtos de algodão. Nesse método o gossipol total é completamente removido dos produtos do algodão em 30 minutos, durante o qual o gossipol é capaz de reagir com 3-amino-1-propanol formando um complexo diaminopropanol-gossipol em dimetilformamida, esse então reage com a anilina formando a dianilino-gossipol um composto relativamente estável nas condições do método. A diferença na absorção da porção da alíquota do extrato antes e depois da reação com anilina serve como medida do conteúdo de gossipol total. A análise foi realizada utilizando espectrofotômetro UV-vis, em leitura no comprimento de onda em 440nm, cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

Para quantificação foi, construída uma curva de calibração a partir do padrão de gossipol (grau HPLC, mínimo 95%). Assim, uma solução padrão de gossipol foi preparada pesando 25 mg do gossipol em balão volumétrico de 25 ml e elevado a volume com reagente complexante. Dessa solução foram retiradas alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 ml, transferidas para frasco e adicionado reagente complexante suficiente para perfazer 10 ml. Os frascos foram fechados e levados a um banho com água (90°C) durante 30 minutos. Após resfriar até a temperatura ambiente foram transferidos para balão volumétrico de 50 ml e elevado a volume com álcool isopropílico-hexano (3:2). De cada balão foram retiradas duas alíquotas de 2 ml e transferidas para balão volumétrico de 25 ml. Uma série dos balões foram elevados a volume com álcool isopropílico-hexano (3:2) para leitura em espectrofotômetro e a outra foi adicionado 2 ml de anilina e colocado em banho com água (90°C), durante 30 minutos. Após, elevado a volume com álcool isopropílico-hexano (3:2), deixado em repouso durante 1 hora, para então realizar leitura no espectrofotômetro.

Paralelamente a isto foi conduzido ensaio em branco adicionando 10 ml de reagente complexante em balão de 50 ml. Na determinação de gossipol na amostra pesou-se massa de acordo com tabela dada no método ao frasco foram adicionados 10 ml do reagente complexante elevados ao banho com água (90°C), durante 30 minutos. Após o resfriamento até temperatura ambiente, diluiu-se a mistura com álcool isopropílico-hexano (3:2) e completou-se volume em balão de 50 ml.

Duas alíquotas foram retiradas (conforme tabela apresentada no método), uma alíquota foi transferida para balão de 25 ml e completado o volume com álcool isopropílico-hexano (3:2), a outra alíquota foi adicionado 2 ml de anilina, levado a banho com água (90°C), durante 30min. Após, o extrato que reagiu com anilina foi esfriado a temperatura ambiente e elevado a volume em balão de 25 ml com álcool isopropílico-hexano (3:2), após deixado em repouso durante 1hora, para então realizar leitura no espectrofotômetro.

No espectrofotômetro de absorção molecular foram feitas as leituras de absorbância em 440nm da amostra que reagiu com anilina usando a solução da amostra diluída sem anilina, como solução de referência. A absorbância do reagente branco que reagiu com anilina foi determinado utilizando o branco sem anilina como solução de referência. A partir desse dado, determinou-se a concentração de gossipol (mg) na alíquota da amostra, fazendo uso dos fatores da curva de calibração, preparada à partir do padrão. O cálculo do percentual de gossipol total nas amostras foi realizado utilizando à equação (6).

$$G_{OT}(\%) = \frac{5xG}{WxV} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde, G_{OT} é a porcentagem de gossipol total; G (mg de gossipol na alíquota da amostra); W (massa da amostra (g)); V (volume, (ml) alíquota da amostra usada na análise).

4.4.7 Óleo Neutro (Borra ou Soapstock)

A análise de óleo neutro foi realizada de acordo com metodologia oficial AOCS G5-40. Esse método determina o teor de óleo neutro total em amostras de borra (soapstock). Inicialmente, foi pesada uma massa de aproximadamente 10g da amostra em um béquer. Em paralelo foi pesado 0,5g de hidróxido de potássio e dissolvido em 50 ml de álcool etílico 50% (v/v). Essa solução alcoólica de hidróxido de potássio foi adicionada a amostra, com agitação e aquecimento (80°C) durante 30minutos, para neutralizar os ácidos graxos livre, ainda presentes na borra e solubilização da mesma. Em seguida, o extrato foi levado ao funil de separação e adicionado 100 ml de n-hexano e agitado vigorosamente. A fase contendo óleo e solvente foi separada e levada para outro funil de separação.

Três extrações similares com volumes de 50 ml de n-hexano foram realizadas. O extrato (óleo-solvente) separado foi lavado com porções de 25 ml de álcool 10% (v/v). Três lavagens são usualmente suficientes. O extrato foi filtrado para um balão de fundo chato tarado e levado ao rota-evaporador para remoção do solvente. Em seguida, o resíduo (óleo) foi levado à estufa a temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$, por 30 minutos. Após esta etapa, o resíduo foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e então pesado. A percentagem de óleo neutro total foi calculada, de acordo com a equação (7).

$$ON(\%) = \frac{m_{ON}}{m_{borra}} \times 100 \quad (\text{eq. 7})$$

Onde, ON é o percentual de óleo neutro; m_{ON} (massa do óleo neutro obtida (g)); m_{borra} (massa de borra (g)).

4.4.8 Ácido Graxo Total (Borra ou Soapstock)

As amostras de borra (soapstock), geradas no pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão foram caracterizadas em relação à quantidade de ácido graxo total, conforme método oficial AOCS G3-53. Inicialmente, pesou-se aproximadamente 10g da amostra em béquer e adicionou-se 50 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio. A mistura foi então aquecida durante 30 minutos, até completa saponificação. Após evaporação do álcool com formação de uma pasta, foram adicionados 100 ml de água destilada. A mistura foi aquecida até o sabão estar completamente dissolvido. Adicionou-se 3 gotas do indicador azul de bromofenol (1%) e neutralizou-se com solução de HCl (1:1), até o ponto final (solução coloração amarelada, indicando separação dos ácidos graxos). A mistura foi levada para um funil de separação, adicionado 100 ml de éter de petróleo, para extração dos ácidos graxos, seguida de mais quatro extrações similares, uma de 50 ml e as outras com 30 ml de éter de petróleo. Os extratos com éter de petróleo foram filtrados para um balão de fundo chato (massa conhecida), enviado à rota-evaporador para remoção do solvente. Finalmente, o resíduo (ácido graxo), foi seco em estufa $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após resfriado em dessecador e pesado massa obtida. A percentagem de ácido graxo total foi calculada, de acordo com a equação (8).

$$AGT(\%) = \frac{m_{AGT}}{m_{borra}} \times 100 \quad (\text{eq. 8})$$

Onde, *AGT* é o percentual de ácidos graxos total; m_{AGT} (massa do ácido graxo obtida (g)); m_{borra} (massa de borra (g)).

4.4.9 Determinação do conteúdo de glicerina livre e total, mono-, di-, triglicerídeos em FAME.

A determinação da presença dos contaminantes (glicerina livre, mono-, di- e triglicerídeos) no biodiesel, devido a uma incompleta transesterificação e insuficiente separação, foram determinadas por cromatografia gasosa (CG), conforme Norma Européia EN14105. Os grupos hidroxilas do glicerol, mono e di glicerídeos ligados por ponte de hidrogênio (O-H), devem ser derivatizados ou sililizados. A reação ocorre pela substituição dos átomos de hidrogênio ativos da ligação O-H com os grupos trimetilsilil ((CH₃)₃Si—trimetilsililação) presente no reagente derivatizante MSTFA . O composto químico resultante ou derivativo silil são geralmente menos polar, mais volátil e estável termicamente permitindo a análise por cromatografia gasosa. Volumosos grupos apolares silil são frequentemente utilizados para esse fim.

Dessa forma, na preparação e análise da amostra foi pesada uma massa de aproximadamente 100mg do biodiesel. Usando-se uma seringa adicionou-se 100µl da solução do 1,2,4 -butanotriol (padrão interno n°1), 100µl da solução de tricaprina (padrão interno n°2) e 100µl do agente derivatizante MSTFA (N-metil N-trimetilsilil-trifluoroacetamida). O frasco foi fechado e a mistura agitada vigorosamente e então deixada em repouso durante 20 minutos, à temperatura ambiente. Após esse tempo, a mistura sililizada foi dissolvida em 8 ml de n-heptano e agitada novamente. Em seguida, 1µl dessa mistura foi injetado na coluna. As condições de operação no cromatógrafo para análise foram: Coluna capilar operando em gradiente de temperatura, inicialmente em período isotérmico a 50°C durante 1min, após a coluna foi aquecida a velocidade de 15°C/min. até 180°C, seguindo de 7°C/min até 230°C e a 10°C/min até 380°C permanecendo nessa durante 10 minutos. Injetor e detector a temperatura de 380°C, hidrogênio como gás de arraste a um fluxo de 4 ml/min. Informações da coluna e cromatógrafo utilizado vide pag. 25.

O cálculo de quantificação desses produtos foi realizado a partir da construção de uma curva de calibração interna com os padrões de referência: Monoglicéridos feito a partir de uma mistura comercial de monoglicéridos (monopalmitina, monoestearina e monooleína presente em quantidade tendo massa idêntica); Diglicérideo 1,3-Di[cis-9-octadecenoyl]glycerol (dioleína); Triglicérideo 1,2,3-Tri[cis-9-octadecenoyl]glycerol (trioleína); 1,2,4-Butanotriol (Padrão Interno 1); 1,2,3-Tridecanolglycerol (Padrão Interno 2) e Glicerol. Glicerina é calibrada em relação ao padrão interno 1 e os glicéridos são calibrados em relação ao padrão interno 2.

Os valores de glicerina livre, mono, di e triglicéridos são expressos em percentagem m/m. O cálculo do percentual (m/m) de glicerina total foi calculado seguindo a equação (9).

$$.G_T(\%) = G + 0,255M + 0,146D + 0,103T \quad (\text{eq. 9})$$

Onde, G_T é a percentagem (m/m) de glicerol total (livre e ligado) na amostra; G é a percentagem (m/m) de glicerol livre; M é a percentagem (m/m) de monoglicéridos; D é a percentagem (m/m) de diglicéridos; T é a percentagem (m/m) de triglicéridos.

4.4.10 Determinação do conteúdo de Éster Metílico de Ácido Graxo (FAME)

A análise do conteúdo (conversão) de ésteres metílicos foi realizada por cromatografia gasosa (CG), de acordo com Norma Européia (EN 14103), utilizando curva de calibração interna (Heptadecanoato de metila). Na preparação da amostra, pesou-se uma massa de 250mg e adicionou-se 5 ml da solução de heptadecanoato de metila (padrão interno). Em seguida 1µl da mistura foi injetado na coluna. As condições de operação do cromatógrafo para análise de ésteres metílicos foram: coluna capilar operando isotermicamente a 200°C, injetor e detector a temperatura de 250°C, hélio como gás de arraste a um fluxo de 1 ml/min. Informações da coluna e cromatógrafo utilizado vide pag. 25.

O conteúdo (C) de éster, expresso em percentagem (m/m), foi calculado seguindo a equação (10).

$$C(\%) = \frac{(\sum A_T) - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PIX} V_{PI}}{m} \times 100 \quad (\text{eq. 10})$$

Onde, $\sum A_T$ é a área total dos picos dos ésteres metílicos; A_{PI} é a área correspondente ao pico do heptadecanoato de metila (padrão interno); C_{PI} é a concentração, (mg/ml), da solução de heptadecanoato de metila; V_{PI} é o volume (ml), da solução de heptadecanoato de metila adicionado; m é a massa (mg), da amostra.

4.4.11 Densidade e Viscosidade

A densidade relativa (20°C) e a viscosidade cinemática (40°C) das amostras foram determinadas segundo as normas ASTM D-4052. Utilizou-se o equipamento digital de marca Anton Paar modelo SVM 3000-Stabinger que analisa tanto a densidade relativa quanto a viscosidade cinemática da amostra. Após calibração do equipamento com água destilada, injetaram-se 2 mL da amostra na célula do equipamento, e a leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento. As temperaturas aplicadas para a determinação da densidade relativa e viscosidade cinemática (20 e 40°C, respectivamente) estão em conformidade com a norma da ANP para biocombustíveis.

4.5 Procedimento Experimental

4.5.1 – Planejamento Experimental

As técnicas de planejamento são utilizadas para elucidar as seguintes questões: (a) como uma (ou mais) resposta (s) é (serão) afetada (s) sobre uma região de interesse por um dado conjunto de variáveis de entrada (fatores); (b) quais variáveis de entrada resultarão num produto dentro das especificações desejadas; (c) quais valores das variáveis de entrada levarão à melhor resposta específica (Silva, 2006).

Dessa forma, o estudo de um pré-tratamento (refino) do óleo de algodão bruto foi desenvolvido e otimizado utilizando como ferramenta um planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta. O planejamento fatorial 2^4 com quatro variáveis (fatores), dois níveis e três pontos centrais foi aplicado nesse estudo. A aplicação desse método requer uma adequada seleção das respostas, variáveis e níveis.

Assim, de acordo com informações coletadas na literatura a respeito das condições de operação que influenciam o processo de refino do óleo de algodão (Carr, 1978; Dorsa, 1995 e Moretto, 1998) e considerações práticas do processo de refino industrial de óleos vegetais. Dessa forma, foram selecionadas as quatro variáveis para o estudo: Concentração da solução de hidróxido de sódio (C) e quantidade de excesso dessa solução em relação ao valor estequiométrico ou teórico (Exc), Temperatura inicial (Ti) e final (Tf) da reação. As respostas selecionadas e previamente definidas foram: Cor (relacionado à presença de pigmento), Teor de Ácidos Graxos Livres (Acidez), Teor de sabão no óleo (alcalinidade) e Quantidade de co-produto (borra) gerado. Estas propriedades estão diretamente ligadas aos resultados de conversão da reação de transesterificação. A Tabela 2 apresenta a faixa de valores estudados para cada uma das variáveis.

Tabela 2: Níveis estudados para as variáveis.

Variáveis	Faixa de Valores
Temperatura Inicial (°C)	20 a 60
Temperatura Final (°C)	60 a 80
Concentração da Solução de NaOH % (p/p)	12 a 25
Excesso da Solução de NaOH baseado na estequiometria da reação % (p/p)	30 a 100

No planejamento fatorial do tipo 2^4 completo, os níveis dos fatores/variáveis foram codificados em -1 (valor mais baixo da variável), +1 (valor mais alto da variável) e 0 (ponto central).

Todos os experimentos foram realizados de maneira inteiramente aleatória para minimizar os erros, e em triplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 19 experimentos realizados.

A utilização de repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e, conseqüentemente, a verificação do ajuste do modelo empregando análise de variância. Na Tabela 3 estão reunidos os valores numéricos e codificados das variáveis adotadas neste trabalho e na Tabela 4 encontra-se o número total de experimentos realizados e condições utilizadas.

Tabela 3: Valores numéricos e codificados das variáveis.

Variáveis	Codificação		
	- 1	0	+ 1
Temperatura Inicial (°C)	20	40	60
Temperatura Final (°C)	60	70	80
Concentração da Solução de NaOH % (p/p)	12	19	25
Excesso da Solução de NaOH baseado na estequiometria da reação % (p/p)	30	65	100

Tabela 4: Experimentos realizados no planejamento experimental 2^4 a dois níveis e 3 pontos centrais para o pré-tratamento (refino) do óleo de algodão bruto.

Experimentos	Conc. NaOH (C)	Excesso NaOH (Exc)	Ti	Tf
	% (p/p)	% (p/p)	(°C)	(°C)
1	25	100	60	80
2	25	100	60	60
3	25	100	20	80
4	25	100	20	60
5	25	30	60	80
6	25	30	60	60
7	25	30	20	80
8	25	30	20	60
9	12	100	60	80
10	12	100	60	60
11	12	100	20	80
12	12	100	20	60
13	12	30	60	80
14	12	30	60	60
15	12	30	20	80
16	12	30	20	60
17 (C)	19	65	40	70
18 (C)	19	65	40	70
19 (C)	19	65	40	70

Nota: C and Exc: Concentração da solução de hidróxido de sódio e excesso da mesma em relação à estequiometria da reação, Ti e Tf são a temperatura inicial e final.

Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação às respostas, utilizando o programa computacional STATISTICA© como ferramenta.

4.5.2 – Pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão

Os ensaios de pré-tratamento, simulando processo em batelada foram realizados baseados no método oficial AOCS Ca 9a-62. O fluxograma do procedimento de pré-tratamento está representado na figura 8.

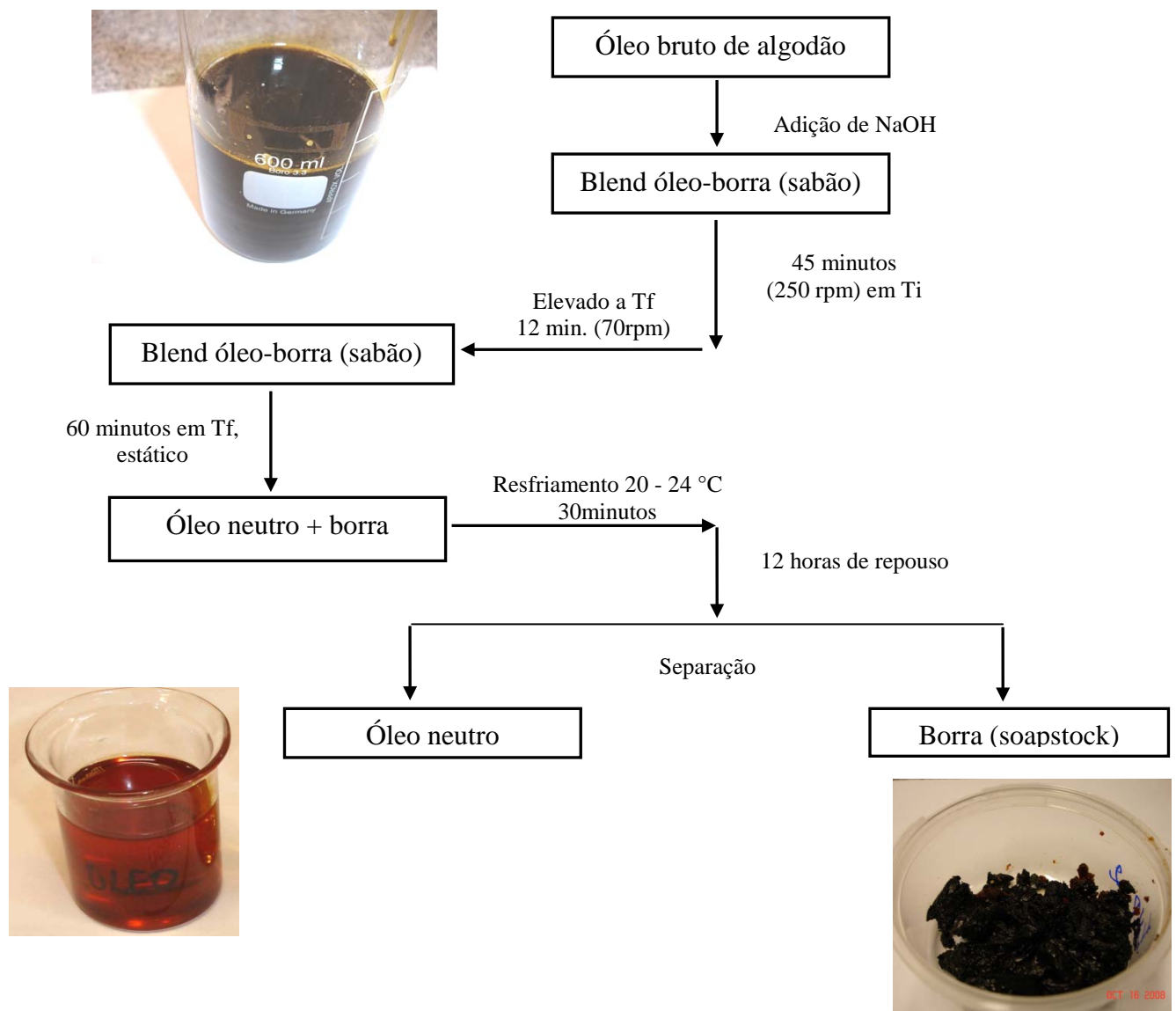


Figura 8: Fluxograma proposto para o pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão para produção de biodiesel.

Inicialmente, o óleo bruto de algodão foi pesado em um reator de vidro, equipado com agitador mecânico e imerso em um banho com água sobre uma chapa de aquecimento. Soluções de hidróxido de sódio de concentrações 12, 19 ou 25% (p/p) e excessos de 30, 60 ou 100% foi adicionado ao óleo à temperatura inicial de 20, 40 ou 60°C e misturado vigorosamente (250 rpm) por 45 minutos para garantir um contato perfeito entre as moléculas de ácidos graxos livres e as da solução de hidróxido de sódio (soda cáustica).

Após o tempo desejado o blend sabão-óleo foi aquecido até temperatura final de 60, 70 ou 80°C e a velocidade de agitação reduzida para 70 rpm. Essa agitação e temperatura foram mantidas por 12 minutos para quebrar a emulsão que deve ter se formado.

Decorrido tempo suspendeu-se a agitação e a resultante suspensão óleo-sabão (borra) foi mantida em repouso por 60 minutos nessa temperatura final para separação das fases leves (óleo) e pesada (borra) por gravidade. Depois disto, a mistura óleo-sabão (borra) foi resfriada a temperatura de 20-24°C por 30 minutos e então deixada em repouso durante 12 horas para completa separação da borra formada. O sabão formado (borra) foi separado do óleo neutro por simples decantação.

A fase leve composta de óleo semi-refinado (neutro), contem ainda traços de sabão e umidade. Assim cada uma das amostras de óleo semi-refinado geradas foi submetida a secagem a vácuo, antes da reação de transesterificação em meio alcalino.

O sistema de bancada montado para o pré-tratamento assemelha-se ao apresentado na figura 9. A reação foi conduzida em sistema montado, simulando reator batelada com capacidade de 1000cm³. Ao reator foi acoplado um misturador mecânico. O reator é imerso em banho com água, e chapa aquecedora para trabalhar na temperatura requerida em cada etapa da reação (figura 9).

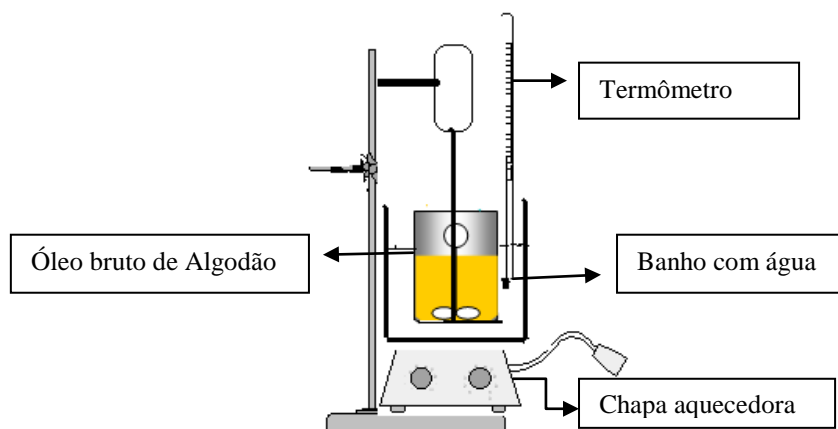


Figura 9: Esquema do sistema de pré-tratamento (refino) montado em bancada

4.5.3 - Reação de transesterificação

Inicialmente, o óleo semi-refinado de algodão foi pesado no balão de reação em seguida, colocado em banho com água a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sob agitação magnética (figura 10). Em outro balão adicionou-se NaOH (concentração de 0,6% em relação a massa do óleo) e metanol (razão molar óleo-álcool 1:6), sob agitação para preparação da solução catalisadora. O tempo de reação 50 minutos foi cronometrado a partir da adição da solução catalisadora no reator.

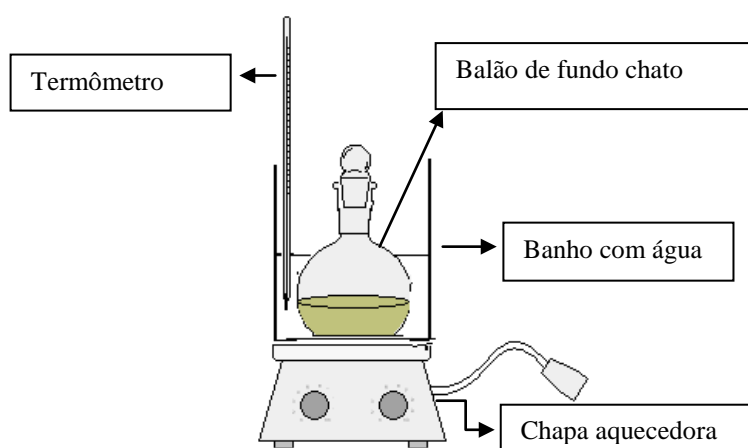


Figura 10: Esquema do sistema da reação de transesterificação montado em bancada.

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, o qual após 30 minutos grande parte da glicerina formada já havia se separado por gravidade, porém a mistura permaneceu no funil de separação por mais 2h para uma melhor separação da fase glicerol da fase éster. Após remoção da glicerina a fase éster foi lavada com água, para remoção de alguns traços de catalisador, metanol e glicerina residual. A fase rica em éster foi seca sob vácuo para remoção de água residual e então analisado o conteúdo de ésteres metílicos (biodiesel) por cromatografia gasosa (CG).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises de controle de qualidade do óleo bruto de algodão

Algumas das principais análises de controle de qualidade do óleo bruto de algodão utilizado nos experimentos foram realizadas e estão apresentadas na tabela 5. Uma diluição de 1:50 da amostra de óleo bruto de algodão em n-hexano foi usada para determinar a cor do óleo em colorímetro (Lovibond Tintometer). Assim como a acidez, esse parâmetro analisado é essencial na determinação da concentração e quantidade em excesso de soda cáustica necessária para processo de refino desse óleo.

Algumas pesquisas têm reportado que para óleos brutos com alta acidez (acima de 4%) o refino físico ou refino a vapor (destilação a vapor, similar a desodorização) apresenta uma vantagem econômica em relação ao refino com soda cáustica (químico), por reduzir as perdas de óleo neutro no co-produto (borra) formado (Antoniassi, *et al.*, 1998; Bhosle, 2005). Por outro lado, esse refino físico não é satisfatório para remover a cor intensa e impurezas presentes no óleo bruto de algodão.

Analisando a tabela 5, pode-se observar que os valores obtidos para a percentagem de ácidos graxos livres, cor, impurezas e umidade do óleo encontram-se dentro do limite aceitável para o refino alcalino. Amostras de óleo bruto de algodão com semelhantes parâmetros de qualidade são recebidos para processamento de refino industrial destinado a fins alimentícios.

Tabela 5: Controle de Qualidade do Óleo Bruto de Algodão

Parâmetros	Unidade	Valores obtidos	Limite Máximo Aceitável
Gossipol Total	% (p/p)	1,25 ± 0,07	-
Cor Lovibond		524,5 ± 0,7	600
Cubeta 5^{1/4} polegada (133,4mm)			
Acidez (ácido oléico)	% (p/p)	1,65 ± 0,07	4,0
Impurezas Insolúveis	% (p/p)	1,0 ± 0,07	1,0
Umidade e Materiais Voláteis	% (p/p)	0,45 ± 0,14	1,0

Essas características no óleo bruto de algodão devem-se principalmente a procedimentos de limpeza e cuidados realizados no armazenamento das sementes e mantidos durante o processo de extração do óleo.

Convém ressaltar que o refino de óleos vegetais utilizando óleo armazenado por longos períodos, extraído de semente velha ou obtidos sob condições de extrações inadequadas, como alta temperatura de extração, filtração e/ou decantação, tendem a alterar os parâmetros mencionados apresentando elevada acidez, impurezas e fixação da cor, por promover à oxidação de pigmentos, no caso gossipol. O conteúdo de umidade no óleo também deve ser evitado, por várias razões, a mais importante é por favorecer reações de hidrólises o que tende a elevar consideravelmente a acidez do óleo. A alteração dessas características a valores acima do recomendado causa elevada perda durante refino alcalino, além de alto custo no processamento do óleo bruto. Assim, a qualidade final do óleo no processo depende da boa condução das conversões químicas e operações unitárias, envolvidas no processo como um todo. Ressalta-se, ainda que o processamento em si não confere qualidade ao óleo, apenas mantém a qualidade inerente a matéria-prima inicial.

5.2 Planejamento Experimental - Análise Estatística

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental fatorial 2^4 completo usado na otimização das variáveis ou fatores do pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão estão apresentados na tabela 6.

A tabela 6 mostra os níveis reais para os quatro fatores (variáveis) sua combinação e respostas estudadas no planejamento experimental. Na última coluna são apresentados os valores de conversão a ésteres metílicos, alcançados após reação de transesterificação alcalina a partir de cada uma das amostras do óleo semi-refinado obtidos.

Analisando-se a tabela 6, verifica-se que os menores valores para cor, acidez e teor de sabão nas amostras de óleo de algodão semi-refinado, foram obtidos a partir dos experimentos, no qual foram utilizados 100% de excesso de soda cáustica no refino. Essas amostras de óleo apresentaram melhores resultados de conversão a ésteres metílicos (biodiesel).

Dessa forma, com o intuito de avaliar melhor esses resultados e buscar a otimização das condições ideais para produção de biodiesel com viabilidade econômica foi realizado uma análise estatística com os valores experimentais mostrados na tabela 6.

Tabela 6: Variáveis, níveis e valores para cor, acidez, teor de sabão e percentual de borra produzida para planejamento experimental fatorial 2^4 do pré-tratamento do óleo bruto de algodão e seus valores de conversão a metil-éster obtidos de cada refino.

Ensaio Experimentais	Variáveis do planejamento Refino do óleo				Respostas (Óleo semi-refinado)				Biodiesel Produzido
	C_{NaOH} % (p/p)	EXC_{NaOH} % (p/p)	$T_{inicial}$ °C	T_{final} °C	Acidez % (p/p)	Cor Lovibond	Sabão (ppm)	Borra % (p/p)	Conversão metil-éster % (p/p)
1	25	100	60	80	0,081	73,5	365,5	10,2	94,26
2	25	100	60	60	0,065	72,6	293,1	14,9	94,53
3	25	100	20	80	0,084	53,3	440,8	6,5	93,53
4	25	100	20	60	0,058	62,9	515,5	7,4	93,82
5	25	30	60	80	0,142	261,4	1287,1	11,3	91,55
6	25	30	60	60	0,248	322,1	877,2	6,1	88,41
7	25	30	20	80	0,103	194,3	3314,2	5,2	91,52
8	25	30	20	60	0,082	157	2858	5,9	92,34
9	12	100	60	80	0,108	109,6	364,6	7,5	93,05
10	12	100	60	60	0,101	105	287,4	8,8	94,06
11	12	100	20	80	0,106	130,4	1312,6	8,7	93,58
12	12	100	20	60	0,076	52,6	864,4	9,2	93,28
13	12	30	60	80	0,158	287,5	1592,5	6,9	91,87
14	12	30	60	60	0,154	252,9	1832,1	8,5	91,27
15	12	30	20	80	0,131	282,3	2114,7	7,7	91,71
16	12	30	20	60	0,083	245,6	1959,2	7,4	91,98
17 C	19	65	40	70	0,104	248,4	656,3	8,1	91,85
18 C	19	65	40	70	0,103	248,8	657,1	7,8	91,12
19 C	19	65	40	70	0,105	246,9	656,6	8,5	91,63

5.3 Efeitos das condições do pré-tratamento (refino) na qualidade do óleo e quantidade de borra gerada: otimização dos parâmetros do processo.

A otimização dos parâmetros do processo em estudo visa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores. Para tanto é necessário determinar quais parâmetros realmente apresentam influência estatística significativa, investigando a influência das variáveis experimentais de interesse e seus efeitos de interação nas respostas.

5.3.1 Efeitos das variáveis de operação na cor do óleo

Os gráficos de Pareto (figuras 11 e 12) mostram os principais efeitos das variáveis e suas interações sobre a resposta, cor das amostras de óleo semi-refinado com seu nível de confiança de 95% e 90%. As barras que excedem a linha de referência vertical (nível de confiança) são significantes em relação à resposta analisada.

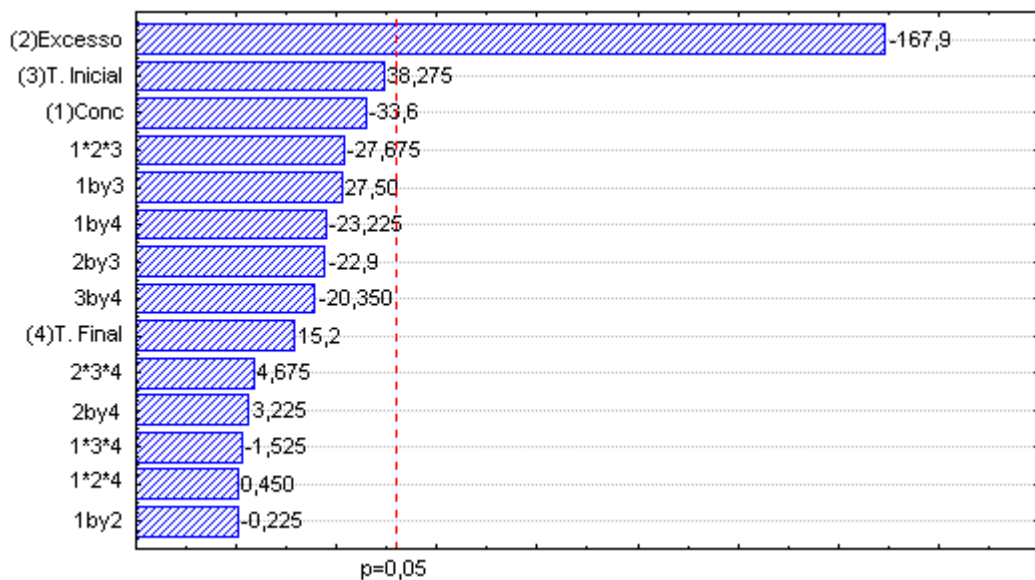


Figura 11: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre a cor do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.

Dessa forma, ao fazer-se análise estatística com um intervalo de confiança de 95%, apenas o excesso de NaOH, apresentou efeito significativo sobre a resposta cor. Esse teve uma influência negativa sobre a cor do óleo, ou seja, aumentando o excesso da solução de NaOH para pré-tratamento a cor tende a diminuir.

Resultado este, dentro do esperado, uma vez que o uso de elevados excesso de soluções alcalinas (NaOH) no refino do óleo de algodão é necessário para remoção dos pigmentos presentes, principalmente gossipol. O gossipol é considerado um composto polifenólico, devido aos grupos químicos específicos (hidroxilas ligado ao anel aromático) presentes nesse composto. Assim são levemente ácidos que se dissociam pouco em solução aquosa, entretanto são mais ácidos que os alcoóis, devido à estabilização por ressonância de seu ânion (fenóxido), em consequência possuem um ΔG° (energia) menor na reação de dissociação, portanto reação mais favorável. Uma consequência disso é a solubilização desse composto em soluções aquosas de hidróxido de sódio (meio alcalino), o qual reage formando sais solúveis em água (Mcmurry, 1999; Berardi, 1957).

Assim, nos estágios de neutralização com soda cáustica (soluções aquosas de hidróxido de sódio) é onde a maioria do gossipol é extraído do óleo, sendo arrastado juntamente com a borra formada no processo. Alguns traços que restam ainda podem ser removidos na etapa de branqueamento por adsorção utilizando argilas ativadas.

Ao fazer uma análise com 90% de confiança (figura 12), observou que as variáveis concentração de NaOH e a temperatura inicial, passaram a apresentar influência significativa sobre a resposta. A temperatura inicial apresentou efeito positivo e a concentração de hidróxido de sódio negativo. Nesse sentido, pode-se dizer que um aumento na concentração e excessos de hidróxido de sódio em baixas temperaturas inicial favorece uma melhor extração de pigmentos, no caso gossipol, obtendo-se óleo mais claro, ou seja, com menor coloração. Portanto, pode-se dizer que um aumento na temperatura inicial ocasiona um aumento significativo na cor do óleo. Entre as variáveis estudadas, a temperatura final não apresentou significância estatística sobre a resposta.

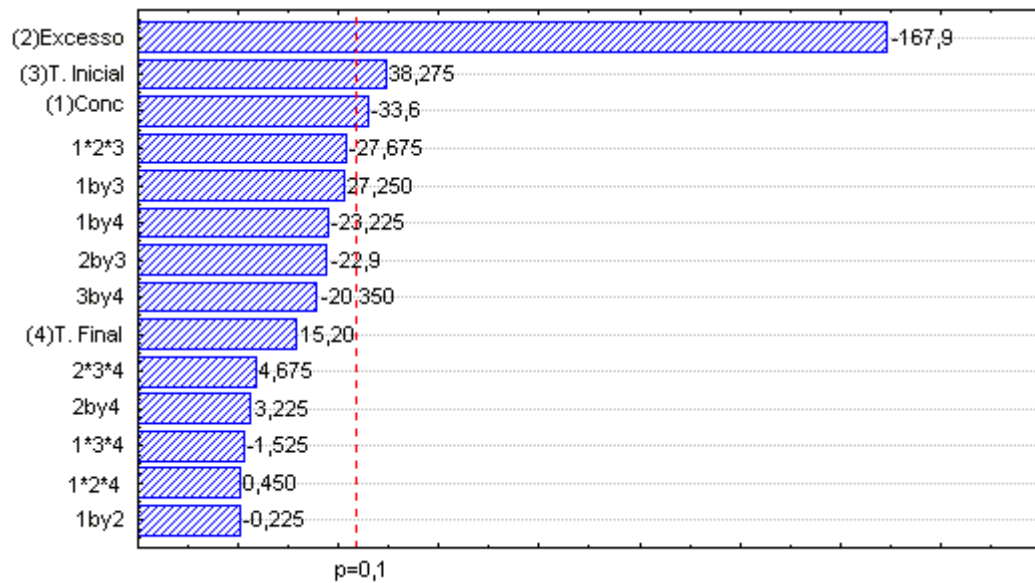


Figura 12: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre a cor do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 90%.

A falta de influência estatística da temperatura final a 90% de confiança pode ser justificada pelo intervalo na qual foi estudada. Assim, a temperatura final utilizada nos experimentos foi suficiente para promover a quebra da emulsão formada durante a reação de neutralização dos ácidos graxos livres, formando os sabões, além da hidratação dos fosfatídeos (compostos com propriedades surfactantes) presentes no óleo, promovendo melhor separação da mistura óleo/borra (sabão) no refino. Como pode ser observado na figura 12, às interações entre as variáveis não foram significante no nível de confiança de 90%, porém isso não significa dizer que as mesmas não têm influencia, mas apenas não apresentaram significância estatística. No entanto é interessante encontrar as condições de operação ótimas para o pré-tratamento do óleo bruto de algodão as quais resultam na obtenção de óleos com menor valor de cor lovibond.

Então, através da análise das superfícies de resposta (figura 13) pode-se observar o efeito das interações entre as principais variáveis significantes sobre a cor do óleo sendo, com isso possível definir a região ótima a obter-se óleo mais claro.

Analisando a figura 13 (a), verifica-se que com o aumento da porcentagem excesso de NaOH, a variação na temperatura inicial não teve influencia sobre a cor do óleo, porém em baixas quantidades de excesso apresentou efeito negativo, ou seja, um aumento na temperatura inicial do refino, em baixos excessos de NaOH, resulta em altos valores de cor.

Nesse sentido, a cor do óleo diminui quando os valores de excesso de soda cáustica (NaOH) aumentam. Por outro lado, a análise do efeito da temperatura inicial pode ser melhor avaliada quando se relaciona esta com a concentração da solução de hidróxido de sódio (figura 13 (b)).

A figura 13 (b) mostra que a influência da temperatura é muito significativa tanto em baixos quanto em altos valores da concentração de hidróxido de sódio. No entanto óleo com menor cor é obtidos em condições de tratamento usando baixa temperatura inicial e soluções com alta concentração de NaOH. Então, de acordo com análise dessas superfícies (figura 13), pode-se dizer que amostras de óleo com valores mínimos de cor são alcançada, quando se utiliza condições de operação com alta concentração e excesso da solução de hidróxido de sódio (25% e 100%), respectivamente na mais baixa temperatura inicial, da faixa experimental estudada (20°C), determinando as melhores condições para obter-se um óleo mais claro. Isso se deve, por essas condições (alta concentração e excesso NaOH) favorecerem a remoção dos pigmentos, principalmente do gossipol e seus derivados (responsáveis pela alta coloração do óleo de algodão), durante corrente método de refino (tratamento) alcalino.

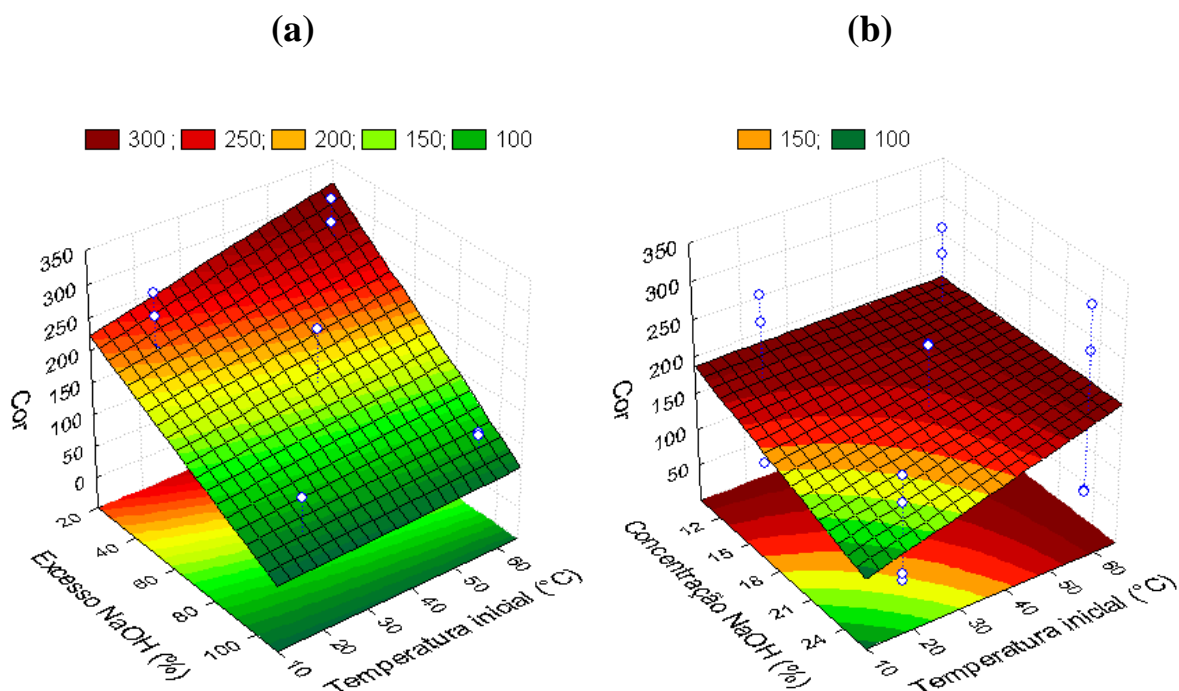


Figura 13: Superfície de resposta para cor do óleo de algodão semi-refinado em função: (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH% (p/p), (b) concentração de NaOH % (p/p).

Segundo (Berardi, 1957, McMurry, 1999 e Kenar, 2006) o gossipol, composto polifenólico por apresentar propriedades levemente ácidas, em meio alcalino, possui habilidade de reagir formando seus sais, no caso (gossipolato de sódio) solúvel na fase aquosa e insolúvel no óleo, portanto sendo dessa forma grande parte, extraído do óleo nas condições de pré-tratamentos estudadas.

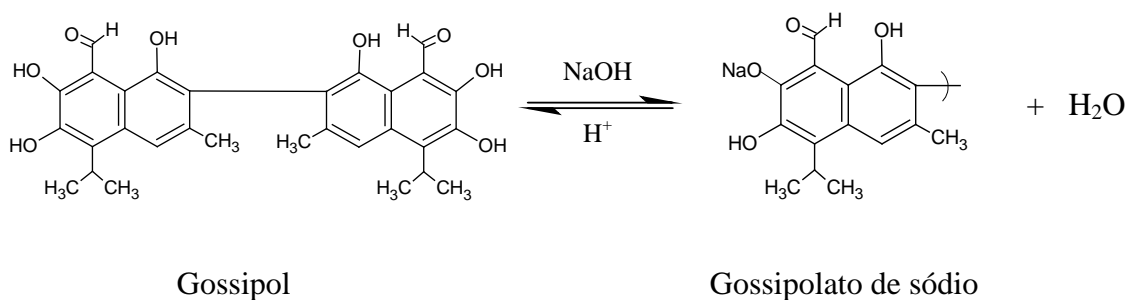


Figura 14: Reação de formação de sal de sódio com gossipol (Jorge, 2006).

A figura 14 representa a reação do gossipol com uma solução aquosa de NaOH (base forte), formando o sal gossipolato de sódio, demonstrando o mesmo ser reversível as condições do meio. Assim o gossipol pode ser extraído do óleo por adição de solução de NaOH e posteriormente dessa fase aquosa por adição de ácido.

Em adição de acordo com a estequiometria da reação de neutralização 1mol de ácidos requer 1 mol de hidróxido de sódio para neutralizar os graxos livres formando o sabão (borra) e água (vide figura 3 pag.23). Entretanto, no caso do óleo bruto de algodão devido sua alta coloração, causado pela presença do gossipol e seus derivado, altos excesso de soluções alcalinas (NaOH) em relação ao valor teórico calculado a partir da estequiometria da reação é necessário para remoção desse pigmento e demais impurezas. No entanto, essas condições usadas em altas temperaturas favorecem reações de oxidação dos ácidos graxos insaturados presentes nos triglicerídeos, aumentando acidez do óleo, além da oxidação do gossipol, causando escurecimento e alta fixação de coloração vermelha no óleo (Berardi, 1957; Chamkasem, 1988 e Moreto, 1998).

Segundo Clark (1928) e Kenar (2006) o gossipol em solução aquosa alcalina aquecida exposta ao ar é facilmente oxidado, onde os produtos da reação são ácido fórmico e uma nova substância fenólica chamada de apogossipol. Nessa reação os dois grupos carbonilas da molécula de gossipol são removidos, originando o apogossipol. Os grupos carbonílicos são eliminados como ácido fórmico. Então na reação cada mol de gossipol, produz um mol de apogossipol e dois mols de ácido fórmico.

O apogossipol é um composto instável, pois com aquecimento continuado esse logo é convertido em orto-quinonas. Dessa forma, a partir de estudos sugere que o gossipol e possivelmente seus derivados são convertido em orto-quinonas, responsáveis pela coloração avermelhada que ocorre no óleo de algodão (Berardi, 1958).

Assim, para melhor confirmar a relação entre a cor do óleo e a presença do gossipol, fez-se então uma determinação quantitativa da concentração de gossipol primeiramente na amostra do óleo bruto de algodão utilizado para estudo de pré-tratamento e nas amostras de óleo semi-refinados obtidos a partir das diferentes condições de pré-tratamento estudadas. Usando espectroscopia de absorção UV-vis, através da construção de uma curva de calibração a partir de um padrão de gossipol pôde-se quantificar sua concentração nas amostras e então verificar sua relação com a análise de cor do óleo.

A figura 15 mostra a curva de calibração construída relacionando à medida de absorbância e a concentração de gossipol (mg/ml). A relação matemática (regressão linear) obtida é mostrada na equação 11, com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9986.

$$Abs = 31,770 \times C - 0,0228 \text{ (eq. 11)}$$

Onde, Abs é a medida da leitura de absorbância; C é a concentração de gossipol (mg/ml de gossipol).

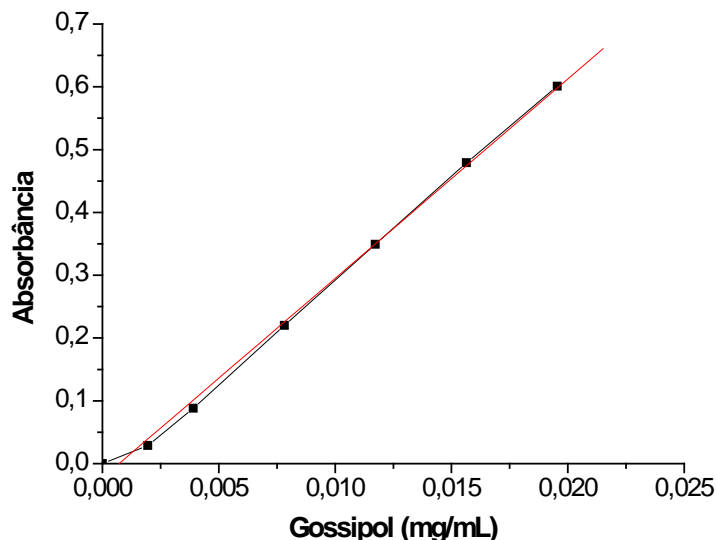


Figura 15: Curva de calibração usada na quantificação do gossipol

A partir da curva de calibração construída foi determinada a concentração de gossipol nas amostras de óleo semi-refinado, obtidos após pré-tratamento realizado, óleo bruto e no biodiesel, ou seja, após reação de transesterificação. A relação entre a análise de cor e o percentual de gossipol presente nas amostras de óleo semi-refinado obtidos após pré-tratamento (refino) é mostrado na figura 16.

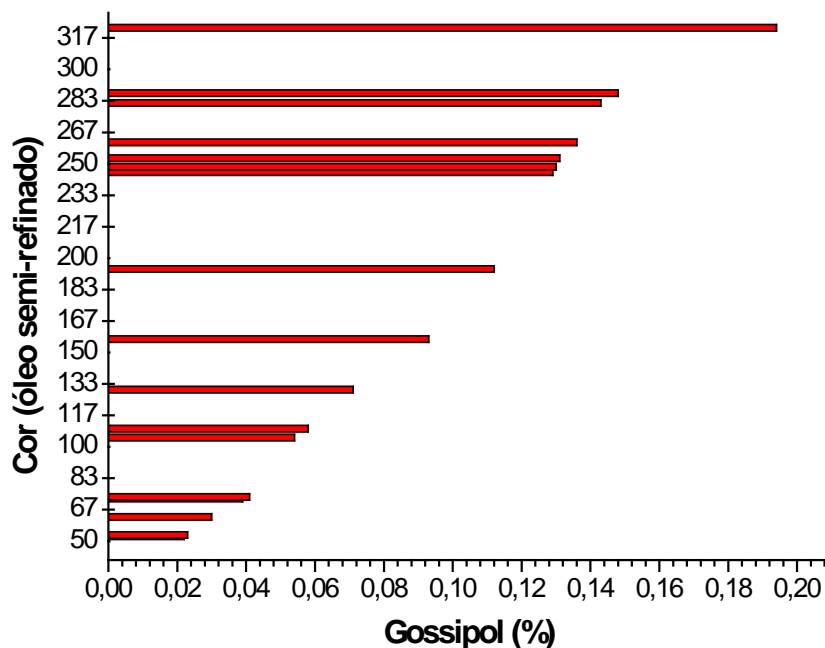


Figura 16: Gráfico em forma de barras da concentração de gossipol em função da cor das amostras de óleo, após pré-tratamento.

Analisando a figura 16, observa-se que à medida que a cor das amostras de óleo aumenta o percentual de gossipol também aumenta, ou seja, o teor de gossipol está diretamente relacionado à cor do óleo. Assim amostras de óleo de algodão mais escuro, ou seja, maior cor possui maior concentração de gossipol. Então, pode-se dizer que a alta coloração no óleo de algodão deve-se principalmente a presença desse pigmento. Isto pode ser confirmado nas condições do pré-tratamento (meio alcalino), o qual grande parte do gossipol reage com a solução de hidróxido de sódio, sendo extraído do óleo e conseqüentemente reduzindo sua coloração. Resultados semelhantes também foram encontrados nos trabalhos de Jorge, 2006 e Joshi *et al*, 2008.

Dessa forma, pode-se concluir que menores valores para cor do óleo de algodão são obtidos, nas condições de pré-tratamento (refino) utilizando solução de NaOH de alta concentração (25%), com elevados excessos de NaOH (100%), em baixas temperaturas inicial (20°C) e final (60°C).

5.3.2 Efeito das variáveis de operação na acidez do óleo

Em relação à acidez, o gráfico de pareto (figura 17), mostra que a variável mais significativa é novamente o excesso de soda cáustica (NaOH), de acordo com análise estatística com nível de confiança de 95%. O segundo fator em importância foi à temperatura inicial.

O excesso da solução de hidróxido de sódio e a temperatura inicial apresentaram efeito negativo e positivo, respectivamente. Assim, um aumento no excesso de NaOH em baixa temperatura inicial, diminui a acidez do óleo. Entretanto, a variável mais significativa para o processo foi novamente o excesso de NaOH. Isso se deve, por causa da relativamente alta acidez do óleo bruto de algodão, quando comparado a outros óleos vegetais, o qual se faz necessário tratamento de refino alcalino com elevados excessos de NaOH, para se conseguir neutralizar eficientemente os ácidos graxos livres e remover outras impurezas presentes no mesmo.

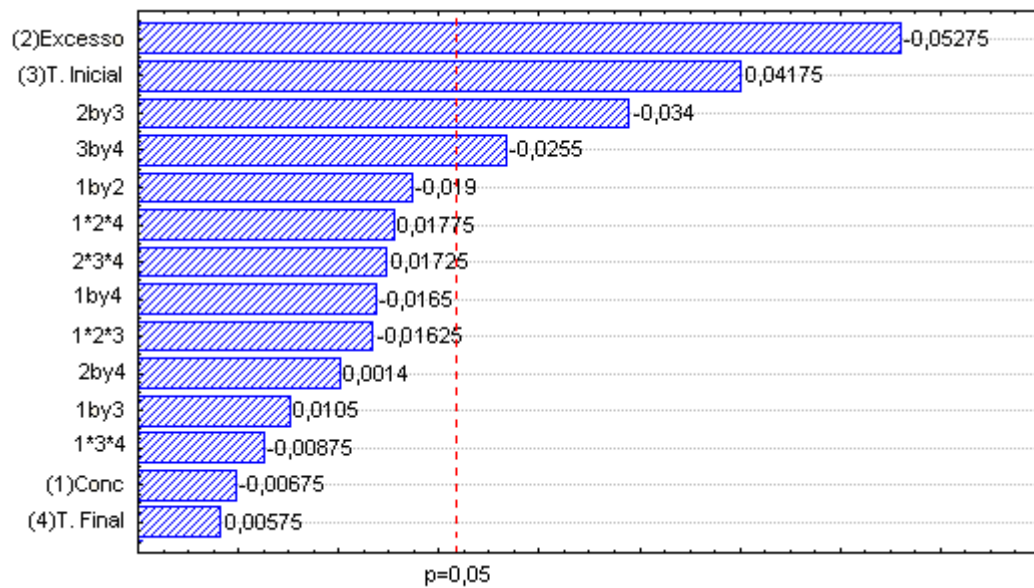


Figura 17: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre acidez do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%

A figura 17 também mostra que a concentração e a temperatura final apresentaram influências sobre a acidez do óleo, negativa e positiva, respectivamente. Porém, um aumento nessas variáveis não modificou significativamente a resposta.

Por outro lado, a figura 17 mostra também que as interações, excesso de NaOH-temperatura inicial, temperatura inicial-temperatura final, foram bastante significativas. Então analisando os efeitos de interação entre as principais variáveis significativas, através dos gráficos de superfícies de respostas figuras 18 e 19 (a e b) observam-se as condições de pré-tratamento ótimas favoráveis a obtenção de óleo com baixos valores de acidez.

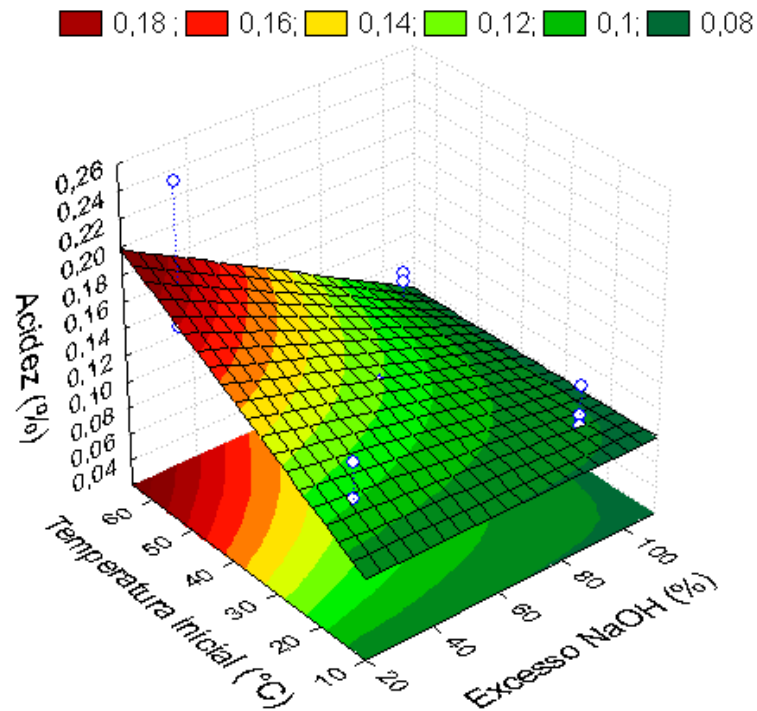


Figura 18: Superfície de resposta para acidez % (p/p) do de algodão semi-refinado em função da temperatura inicial versus excesso de NaOH % (p/p).

Analisando a superfície de resposta (figura 18), observa-se que em maiores porcentagens de excessos de hidróxido de sódio, variando a temperatura inicial, a acidez do óleo permaneceu constante, ou seja, a variação na temperatura não tem influência sobre o valor da acidez. Contudo, em baixas porcentagens de excessos de NaOH houve uma influência positiva na acidez, o qual um aumento na temperatura inicial leva a maiores teores de ácidos graxos livres presentes no óleo. Da mesma forma, a influência da variação no excesso de NaOH não foi significativa em baixa temperatura inicial, mas em alta temperatura inicial, esta teve influência negativa alcançando a valores máximos de acidez do óleo, em baixos excessos de NaOH e alta temperatura inicial. Assim os ácidos graxos foram neutralizados eficientemente, em condições de tratamento utilizando altos excessos de NaOH, em baixa ou alta temperatura inicial.

Melhores conclusões podem ser feitas, ao analisarem-se os efeitos de interação entre as outras variáveis significativas, apresentados nos gráficos de superfícies de respostas (figura 19).

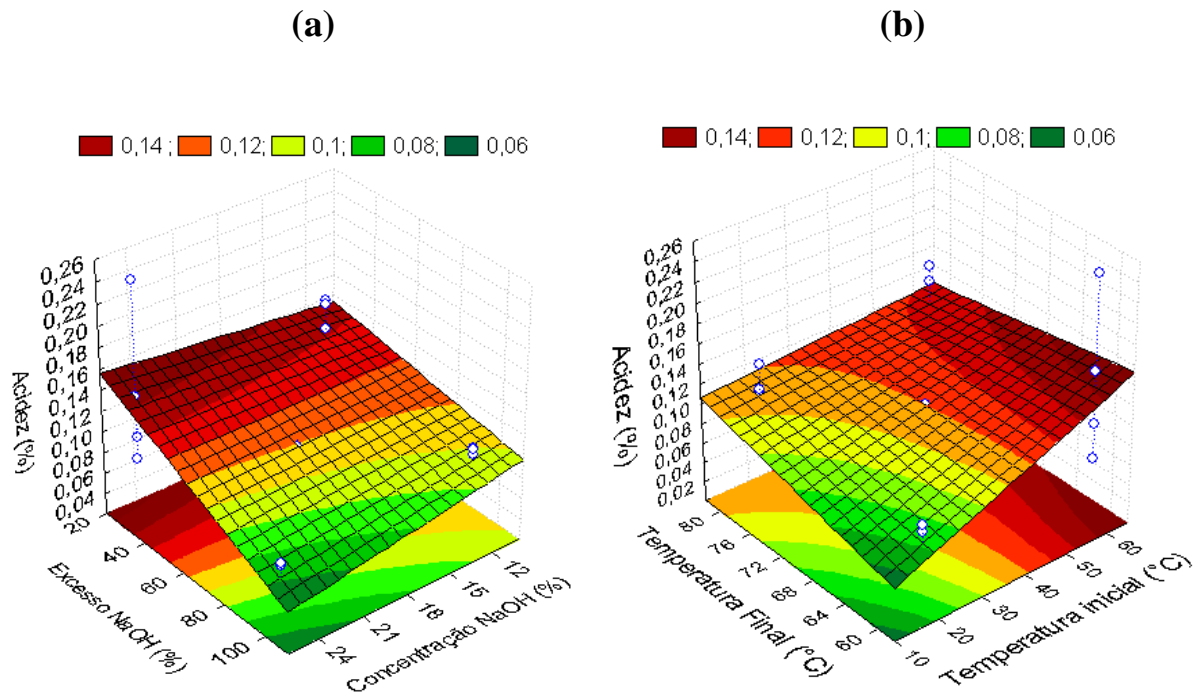


Figura 19: Superfície de resposta para acidez % (p/p) do óleo de algodão semi-refinado em função (a) concentração de NaOH % (p/p) versus excesso de NaOH % (p/p), (b) temperatura inicial versus final.

Analisando-se a figura 19 (a) verificou-se uma influência significativa da interação concentração-excesso da solução de hidróxido de sódio sobre acidez do óleo. Os máximos valores de acidez foram obtidos quando se utilizou baixos excessos de hidróxido de sódio. Nessas condições a variação na concentração da solução de hidróxido de sódio de alta ou baixa não foi muito substancial. No entanto, em alta de concentração de NaOH (limite máximo da faixa estudada), no qual tem-se maior força iônica e com elevados excessos dessa solução (NaOH) foram alcançados menores valores de acidez, em comparação a soluções de baixa concentração de NaOH utilizada. Isso pode ser justificado pela relativamente elevada acidez do óleo bruto de algodão, quando comparada a outros óleos vegetais. Esse óleo requer tratamento alcalino utilizando elevados excessos de solução de hidróxido de sódio e de alta concentração (alta força iônica), para mais eficiente neutralização dos ácidos graxos livres e remoção de outras impurezas (Carr, 1978 e Dorsa, 1995).

Entretanto, essas condições são muito influenciadas pela temperatura, como pode ser observado no gráfico de superfície (figura 19 b). De acordo com a figura 19 (b), o uso de alta

temperatura tende a aumentar a acidez do óleo. Esse aumento da acidez no óleo pelo efeito de elevadas temperaturas, a qual o óleo é submetido durante seu processo de refino, favorece a ocorrência de reações de autoxidações dos ácidos graxos insaturados presentes na estrutura dos triglicerídeos por meio do oxigênio atmosférico. Isso estimula a formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos, os quais são extremamente instáveis, decompondo-se facilmente em produtos de degradação, como ácidos graxos livres, alcoóis, aldeídos e outros produtos (Farhoosh, 2009). E ainda, aumenta a possibilidade de reações de saponificação dos triglicerídeos, causando perda de óleo. Assim, as melhores condições de operação encontradas para obtenção de óleos com valores mínimos de acidez foram quando excesso e concentração de solução de NaOH elevadas e baixas temperaturas inicial e final foram utilizados.

5.3.3 Efeito das variáveis de operação no teor de sabão do óleo

A análise estatística mostrou através do gráfico de pareto (figura 20) para a resposta analisada em relação ao teor de sabão no óleo, que todas as variáveis estudadas e praticamente todas suas interações foram estatisticamente significativas com 95% de confiança. Dessa forma, assim como para acidez e cor do óleo, as variáveis mais significativas na quantidade de sabão na fase óleo foram o excesso de hidróxido de sódio e a temperatura inicial. Ambas com efeito negativo no teor de sabão.

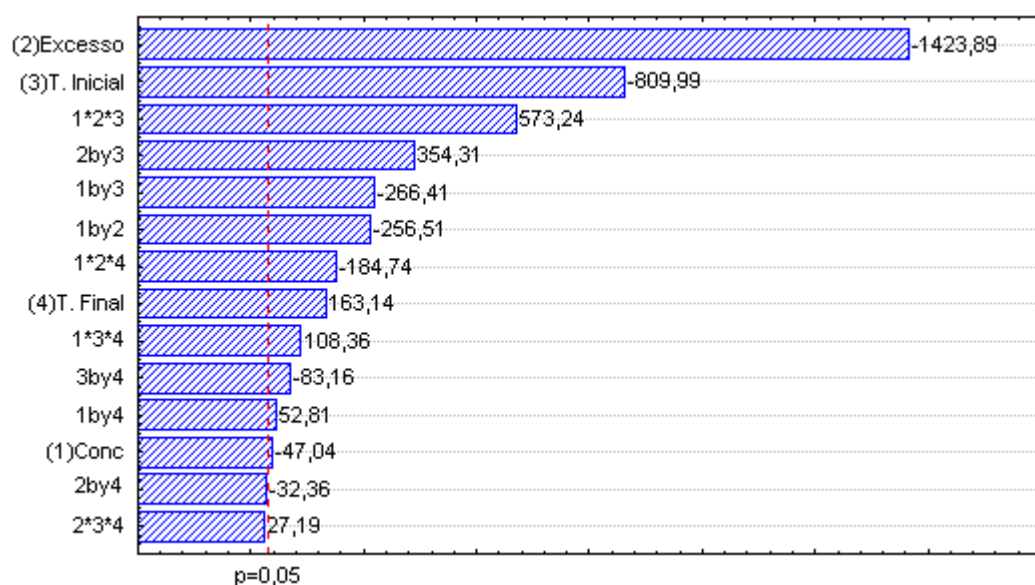


Figura 20: Gráfico em forma de barras (Pareto): Análise dos efeitos das variáveis sobre teor de sabão do óleo de algodão. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.

Nesse sentido, um aumento no percentual de excesso de hidróxido de sódio e temperatura inicial produziu um decréscimo na quantidade de sabão na fase óleo. No entanto, a variável mais significativa para essa resposta, assim como para as já mencionadas foi o excesso de hidróxido de sódio.

O segundo fator mais importante para esta resposta foi a temperatura inicial, ou seja, a temperatura de mistura óleo-soda. Essa variável apresentou efeito negativo, no qual um aumento da mesma induz a uma separação mais eficiente entre as fases óleo e sabão (borra), diminuindo a presença de traços de sabão na fase óleo. Isso se deve por em elevadas temperaturas a viscosidade do óleo diminuir, facilitando uma rápida sedimentação desses traços de sabão na fase óleo para a borra.

A temperatura final e a concentração de NaOH também influenciaram significativamente a resposta. Contudo, a influência da temperatura final foi mais significativa que o da concentração. Isso devido, após mistura óleo-soda, o blend óleo-sabão (borra) formado é necessário ainda aquecimento a temperatura adequada para promover uma quebra da emulsão, facilitando a separação entre as fases e conseqüentemente reduzir os traços de sabão na fase óleo. Entretanto, em temperaturas demasiadamente elevadas promoverem reações de hidrólise básica ou saponificação dos triglicerídeos do óleo, formando mais sabão, conseqüentemente mais borra, diminuindo rendimento de óleo neutro.

A concentração de hidróxido de sódio apresentou o menor efeito significativo sobre a resposta estudada. Seu efeito foi negativo, assim o uso de alta concentração de NaOH no refino, reagiu satisfatoriamente na neutralização de ácidos graxos livres, facilitando uma melhor separação entre as fases óleo/borra, pelo fato de dificultar a formação de emulsão, diminuindo efeitos de saponificação dos glicerídeos, e conseqüentemente traços de sabões no óleo.

Praticamente todos os efeitos de interações entre as variáveis sobre as respostas foram significativos com 95% de confiança. Os principais termos de interação significantes indicaram que o efeito de um fator depende do nível específico do outro fator.

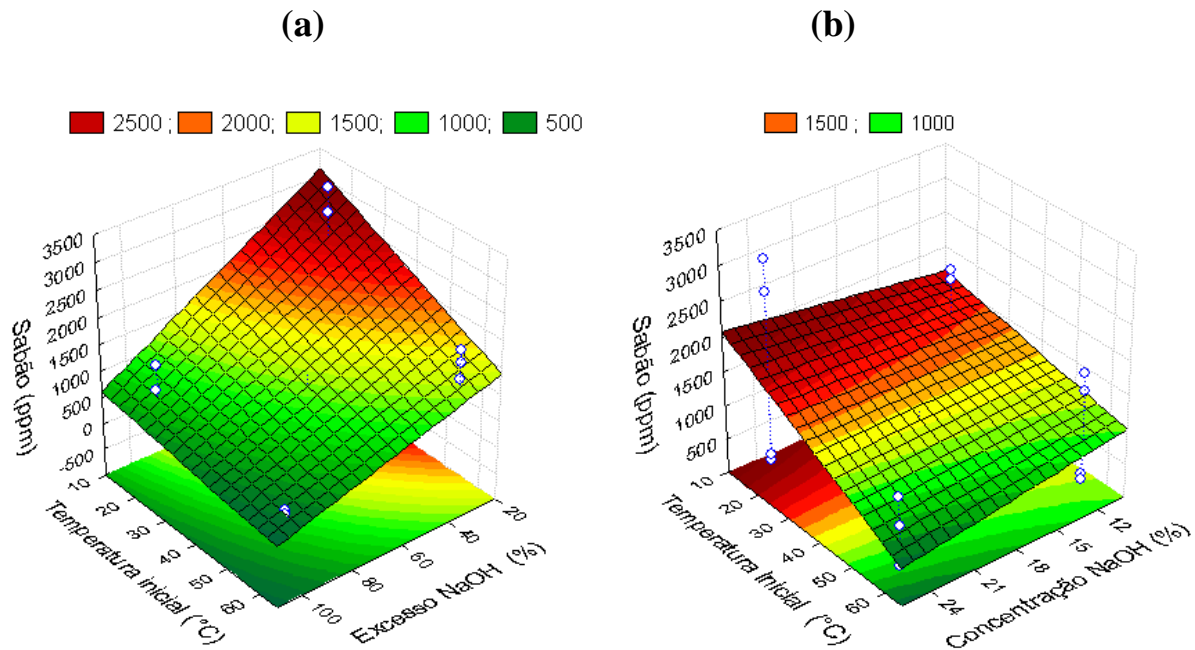


Figura 21: Superfície de resposta para Teor de sabão no óleo semi-refinado em função (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH % (p/p), (b) concentração de NaOH % (p/p).

As principais interações entre as variáveis foram observadas através da análise das superfícies de respostas (figuras 21 e 22) auxiliando na determinação da melhores condições de operação a fim de se obter baixas concentrações de sabão na fase óleo.

A figura 21 (a) mostra que a interação temperatura inicial-excesso de NaOH apresentou grande influência na quantidade de sabão na fase óleo. A análise desta mostra que, alta porcentagem em excessos da solução de hidróxido, um aumento na temperatura inicial a concentração de sabão no óleo diminuiu. Entretanto, em condições de baixas temperatura inicial e excesso de NaOH foram atingidos valores máximos de teor de sabões no óleo. Então, analisando a figura 21b, observou-se que as condições de tratamentos devem utilizadas de tal forma que a solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) seja suficientemente concentrada, combinado a utilização de elevados excesso de NaOH em altas temperatura inicial.

Essas condições favorecem uma melhor separação entre as fases óleo-borra, reduzindo a quantidade de sabão no óleo. A fase leve é composta principalmente de óleo neutro, contendo traços de sabão e água. Assim, essas condições agem reduzindo a tensão superficial

entre as duas fases (óleo/borra), o qual em alta temperatura a viscosidade do óleo diminui, favorecendo uma eficiente transferência dos traços de sabão da fase leve (óleo neutro) para a fase pesada (borra) (Carr, 1978).

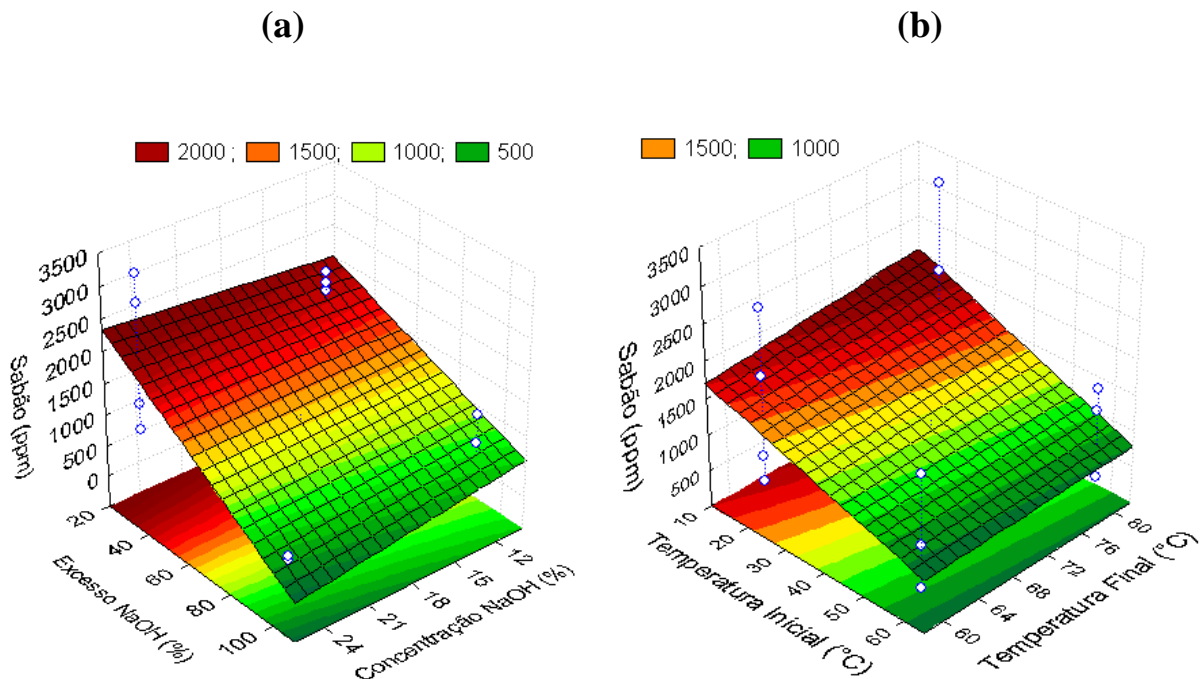


Figura 22: Superfície de resposta para teor de sabão no óleo semi-refinado em função (a) concentração de NaOH % (p/p) versus excesso de NaOH % (p/p); (b) temperatura inicial versus final.

A superfície de resposta mostrada na figura 22 (a) comprova que as condições de tratamento ótimas na obtenção de concentrações mínimas de sabão na fase óleo foram utilizando: elevada concentração e excesso de soda cáustica (NaOH) (25% e 100%), respectivamente em alta temperatura inicial (60°C). A variação da temperatura final nessas condições não foi muito significativa (permanecendo constante), podendo essa ser usada no valor mínimo da faixa experimental estudada. Devido, altas temperaturas favorecerem a saponificação do óleo neutro reduzindo seu rendimento (figura 22 b).

5.3.4 Efeito das variáveis de operação na quantidade de borra gerada

De acordo com alguns estudos (Carr, 1978 e Dorsa, 1995) e considerações práticas sabe-se que no processo de refino do óleo bruto de algodão com finalidade alimentícia são produzidas elevadas quantidade do co-produto (borra). Isso se deve, principalmente, as características físico-químicas do óleo bruto de algodão, o qual se faz necessárias severas condições de processamento para sua purificação. No entanto, esse óleo por ser uma matéria-prima bem mais barata comparada a outros óleos vegetais tem interessado o mercado do biocombustível. Assim, dentro do estudo é interessante avaliar não só da qualidade do óleo neutro (semi-refinado) obtido para produção de biodiesel, mas também da quantidade de co-produto gerado nas condições desse pré- tratamento (refino), já que o destino para esse co-produto tem sido uma das preocupações das indústrias de processamento de refino de óleos vegetais.

Assim, outra resposta analisada em relação à variação das condições de operação usadas no pré-tratamento foi o percentual de borra produzida. A análise dos efeitos das variáveis e suas interações na quantidade de borra gerada são mostradas no gráfico de pareto (figura 23).

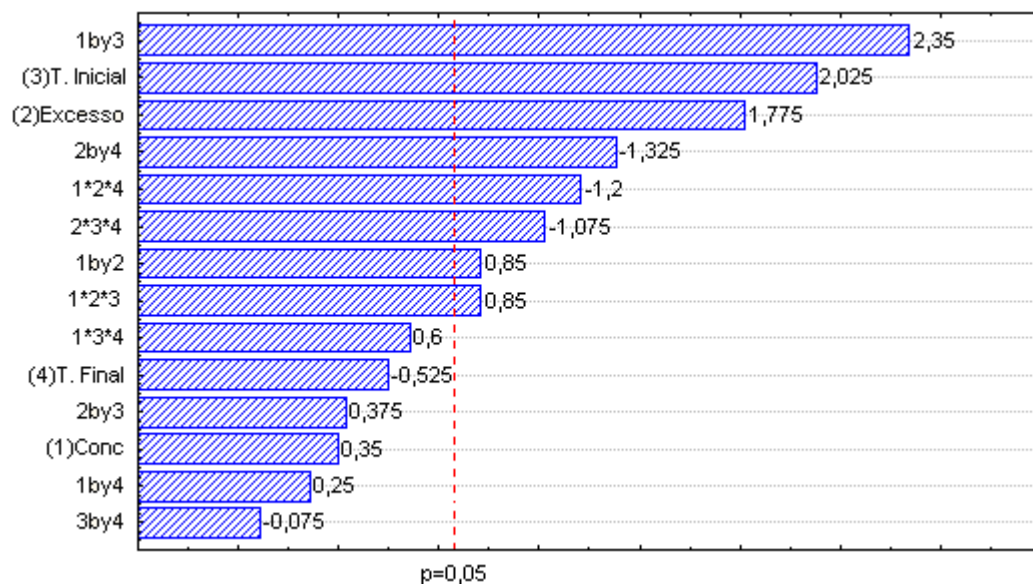


Figura 23: Gráfico em forma de barras: Análise dos efeitos das variáveis sobre a quantidade de borra produzida no refino. A linha vertical define o nível de confiança de 95%

Analisando a figura 23 observa-se que, assim como para cor, acidez e sabão, a variável temperatura inicial e excessos de soda cáustica foram as que apresentaram maior significância estatística com 95% de confiança. Ambas as variáveis afetaram de maneira positiva a resposta (quantidade de borra), ou seja, um aumento na temperatura inicial e do excesso de NaOH maior é a quantidade de borra gerada no refino. Contudo, a temperatura inicial foi a variável mais significativa. Isso se deve ao fato de que altas temperaturas aceleram a velocidade de saponificação dos glicerídeos, conseqüentemente produzindo mais borra diminuindo deste modo o rendimento de óleo neutro.

Em relação ao excesso de soda cáustica, no caso do óleo de algodão por possuir relativamente alta acidez e intensa coloração, são necessários elevados excessos de soda cáustica, para neutralização dos ácidos graxos livres e extração dos pigmentos, no caso gossipol e seus derivados, além de demais impurezas, portanto aumentando a quantidade de borra. A temperatura final e a concentração de NaOH tiveram um efeito negativo e positivo respectivamente na quantidade de borra, mas esse efeito foi insignificante estatisticamente. Assim, um aumento nessas variáveis não modifica estatisticamente a resposta.

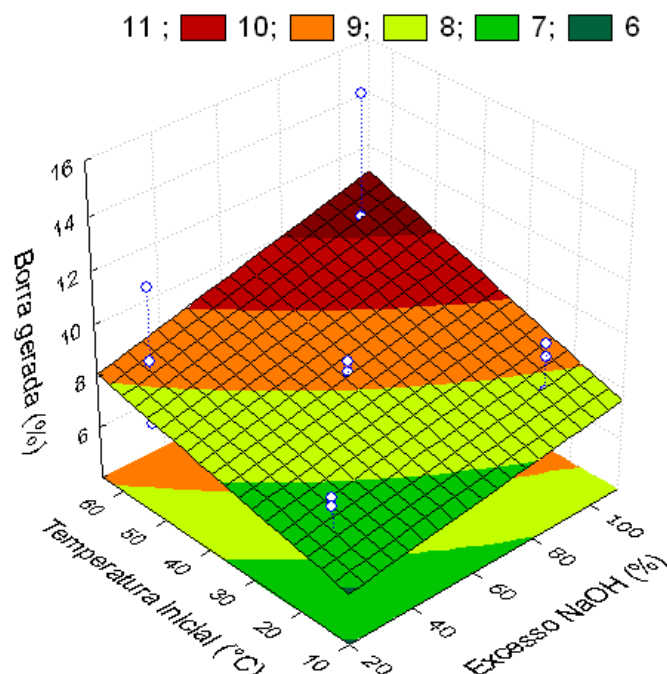


Figura 24: Superfície de resposta para quantidade de borra produzido em função (a) temperatura inicial versus excesso de NaOH % (p/p).

O efeito da interação concentração-excesso de NaOH na quantidade de borra gerada foi muito significativo, com influencia positiva na resposta. O efeito combinados entre as principais variáveis são mostrados nas superfícies de respostas (figuras 24 e 25).

Analisando a figura 24 pode-se observar que uma variação na temperatura inicial não é muito significativa em baixos percentuais de excesso de NaOH, mas em altos excessos NaOH o valor da quantidade de borra modifica significativamente. Assim, um aumento da temperatura em baixos excessos de NaOH não produz um aumento considerável, na quantidade de borra formada. Portanto, o aumento de ambas variáveis ao mesmo tempo é que produz aumento significativo na quantidade de borra. Isso ocorre, pois essas condições favorecem um aumento na velocidade de hidrólise básica ou saponificação aos triglicerídeos do óleo, diminuindo o rendimento, além disso, favorece maior arraste de óleo juntamente com a borra formada, aumento com isso as perdas de óleo.

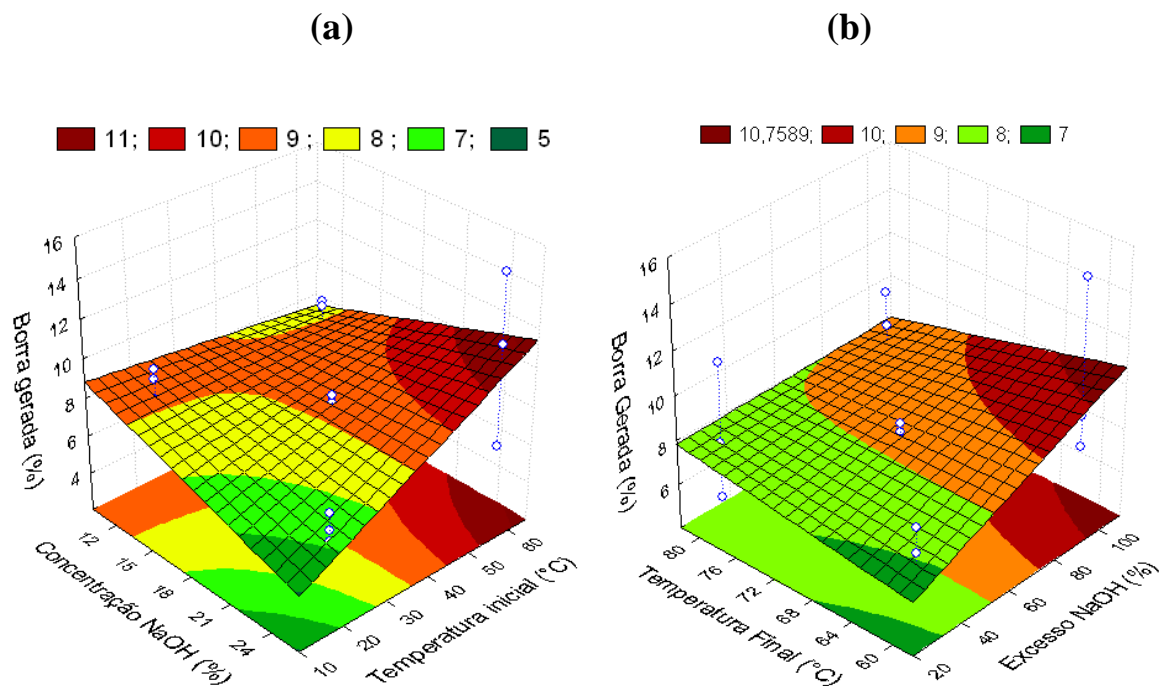


Figura 25: Superfície de resposta para quantidade de borra produzido em função (a) temperatura inicial versus concentração de NaOH % (p/p), (b) temperatura final versus excesso de NaOH % (p/p).

A figura 25 (a) mostra que há uma tendência na diminuição de quantidade de borra com o aumento da concentração de NaOH e baixa temperatura inicial. Isso ocorre, pois em baixas temperaturas inicial da mistura óleo-soda, a saponificação dos triglicerídeos diminui, com menor perda de óleo para a borra. Da mesma forma, na figura 25 (b), observa-se que a influência da temperatura final não é muito significativa em baixas percentagens de excessos de NaOH, mas apresenta influencia negativa em altas porcentagens de excessos de NaOH. Portanto altas ou baixas temperaturas final, em elevados excessos de NaOH a quantidade de borra produzida é bem maior, quando comparado essas condições utilizando baixos excessos de solução alcalina (NaOH).

Baseado nesses resultados, as condições ótimas que favoreceram a produção de menor quantidade de borra durante pré-tratamento foram: baixa temperatura inicial e final, solução de alta concentração de NaOH, porém com baixos excesso da mesma.

5.4 Avaliação da viabilização das condições do pré-tratamento em relação às características da borra gerada.

As borras formadas nos processos Industriais de refino cáustico dos óleos vegetais são separadas do óleo por centrifugação, em sistemas contínuos. Tipicamente, são produzidos de 5-10 (% p/p massa do óleo) de borra, embora mais altos valores sejam possíveis de se obter, dependendo das condições de operação (tempo de contato óleo-soda), tipo de separação e qualidade do óleo bruto (Dowd, 1996). Óleo bruto com alta coloração (pigmentos), acidez (concentração de ácidos graxos livres), gomas (fosfatídeos) e outras impurezas tende a elevar a quantidade desse co-produto durante o processo reduzindo conseqüentemente o rendimento de óleo neutro. Segundo Dowd, 1996 a borra (soapstock) obtida a partir do óleo de algodão é uma mistura de sabão, lipídeos neutro, fosfolipídios e componentes não-lipídicos.

Dessa forma, essa borra é geralmente vendida, sendo aproveitada como matérias-primas nos processos de produção de sabões ou então submetidas à “cisão” com ácido mineral (ácido sulfúrico ou clorídrico) formando misturas de ácidos graxos, fosfolipídios, proteína, dentre outros. Essa mistura pode ser usada como matéria-prima bruta para produção de produtos purificados, como ácidos graxos.

Então pensando em se ter algumas informações a respeito da composição das amostras de borra geradas a partir das diferentes condições de pré-tratamento estudados foi então, realizadas algumas das principais análises de controle de qualidade (umidade, teor de óleo neutro e ácido graxo total), como forma de avaliar seu possível reaproveitamento.

Na figura 26 são apresentados o percentual de umidade, conteúdo de óleo neutro e ácido graxo total contido nas 17 amostras de borra geradas, dentro das diferentes condições de pré-tratamento (refino) estudadas.

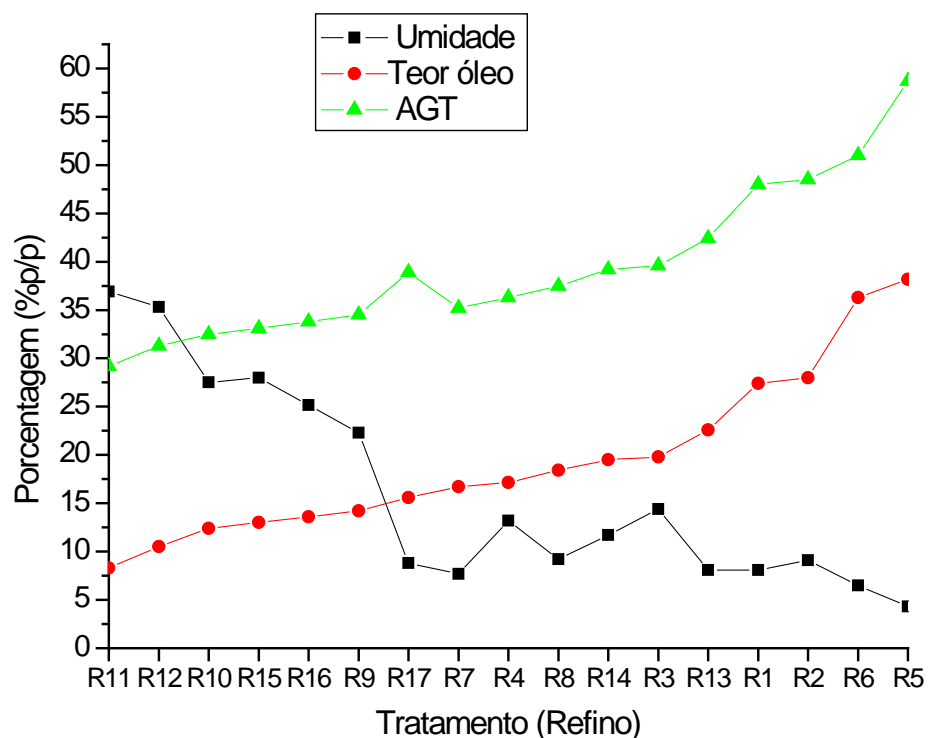


Figura 26: Resultados das análises de controle de qualidade das amostras de borra geradas nas diferentes condições de pré-tratamento.

De acordo com análise da figura 26, o qual é mostrado os percentuais de umidade, óleo neutro e ácido graxo total (AGT) contidos nas amostras de borra obtidas a partir das diferentes condições de tratamentos, observa-se que as amostras com maior percentual de umidade, o teor de óleo neutro e ácido graxo total foi menor. A variação no percentual de umidade das amostras pode estar associado com as diferentes condições de temperatura e quantidades das soluções de NaOH (excessos) usados nos pré-tratamento. Em relação à

análise de ácido graxo total e óleo neutro as mesmas estão diretamente relacionadas. A análise de óleo neutro inclui principalmente os triglicerídeos que foram arrastados para borra devido às condições de refino e eficiência na separação das fases utilizadas. Entretanto, na análise de ácido graxo total são quantificados além dos triglicerídeos, mono e diglicerídeos, ácidos graxos na forma de sabão, ácidos graxos livres e fosfatídeos presentes. Com isso, se justifica os valores de ácidos graxos total estarem bem acima dos percentuais de óleo neutro.

Avaliando-se estatisticamente os efeitos das interações entre as variáveis significativas sobre as características da borra gerada, analisados em relação aos parâmetros (respostas) percentual de umidade, óleo neutro e ácido graxo total foram obtidos as seguintes figuras de superfície de respostas analisadas abaixo.

5.4.1 Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no percentual de umidade contido na borra.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos para o teor de umidade nas amostras de borra produzidas partir das diferentes condições de tratamento, mostraram que as variáveis concentração de NaOH, temperatura inicial da reação e excesso de NaOH utilizada, tiveram influência significativas sobre esse residual de umidade. Assim, a análise da interação entre essas variáveis, mostrando seu efeito sobre a porcentagem de umidade presente na borra, é apresentada nas superfícies de resposta figura 27.

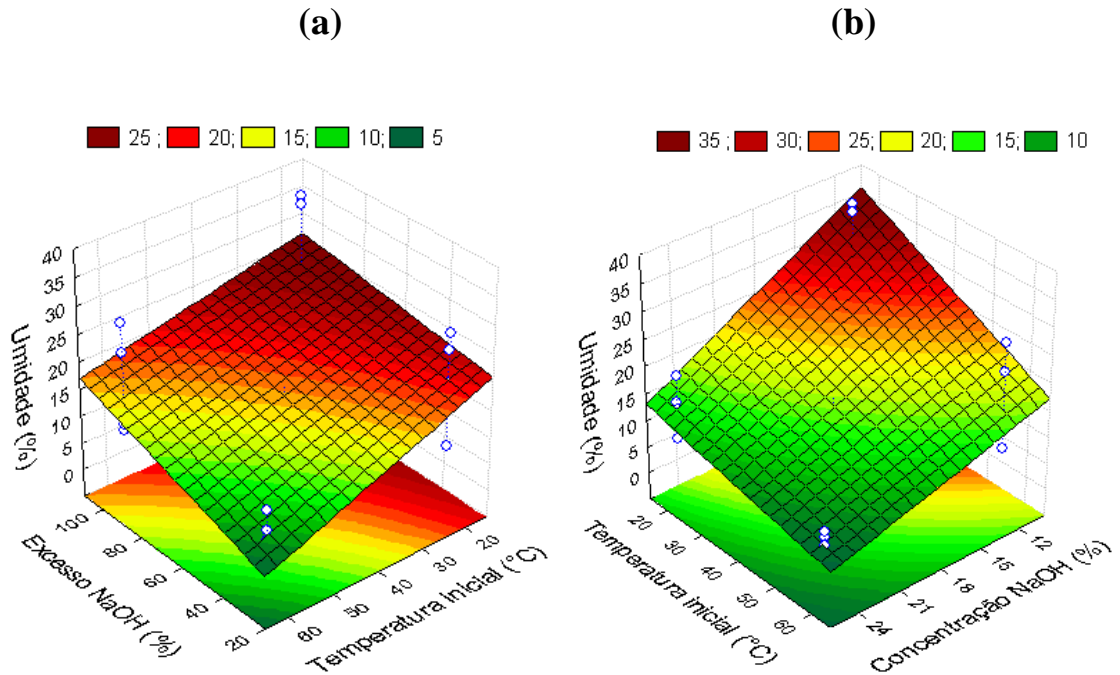


Figura 27: Superfície de resposta para teor de umidade presente na borra gerada em função (a) temperatura inicial (°C) versus excesso de NaOH % (p/p), (b) temperatura inicial (°C) versus concentração de NaOH % (p/p).

Observando a figura 27 (a), verifica-se que quando se utiliza baixos valores de excesso de NaOH e altas temperaturas inicial são obtidos valores mínimos de umidade na borra. Essa umidade atinge valores máximos, quando as condições de operação são de altos excessos de NaOH, em baixas temperaturas inicial e alta concentração de NaOH. Isso pode ser confirmado ao analisa-se a figura 27 (b), o qual mostra a influência significativa da temperatura inicial, pois em altas temperaturas e concentração de NaOH gera-se uma borra mais seca ou desidratada. Assim, altos teores de umidade na borra são obtidos quando se trabalha em condições de baixa temperatura inicial e concentração da solução de NaOH. Isso se deve ao fato de que maior excesso de NaOH, tem-se um maior volume da solução de NaOH utilizado para reagir com os ácidos graxos livres e outras substâncias presentes no óleo.

A umidade presente na borra se encontra principalmente emulsificada com os constituintes lipídicos presentes. Além disso, sabe-se também que soluções de menor concentração de NaOH, maiores volumes da solução de NaOH é utilizado, em comparação a solução de alta concentração. Entretanto, essa umidade na borra é reduzida em elevadas

temperaturas, o que pode estar associado ao tempo que a mistura (óleo-soda) permanece em alta temperatura, favorecendo provavelmente ao início da mudança de fase da água, sendo evaporada mais rapidamente quando os experimentos são realizados em temperaturas mais próximas da temperatura de ebulição da água.

5.4.2 Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no percentual de Óleo neutro e Ácido graxo total contido na borra.

A análise estatística dos resultados de óleo neutro e ácido graxo total nas amostras de borras geradas, em relação às diferentes condições de tratamentos para as variáveis estudadas apresentou efeitos semelhantes. Assim, esses efeitos de interação entre as principais variáveis significativas são melhor visualizados, através dos gráficos de superfícies de respostas, apresentados nas figuras 28 e 29. Portanto, das variáveis estudadas as que apresentaram efeito significativo sobre o percentual de óleo neutro e ácido graxo total na borra foram: concentração de NaOH, temperatura inicial e excesso de solução de NaOH utilizadas.

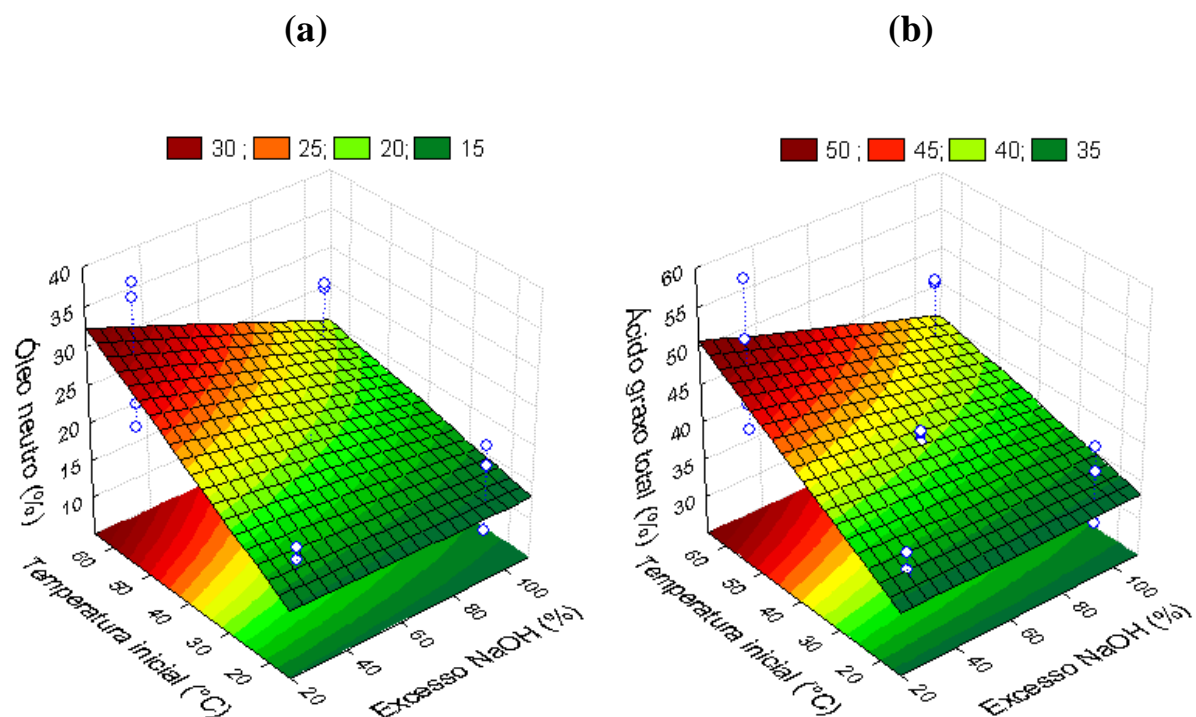


Figura 28: Superfície de resposta para: (a) teor de óleo neutro e (b) teor de ácido graxo total na borra gerada em função da temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$) versus excesso de NaOH % (p/p).

Dessa forma, através da análise das superfícies de respostas para o teor de óleo neutro e ácido graxo total (figura 28 a e b), observa-se que a temperatura inicial tem uma influência mais significativa que a variável excesso de NaOH, pois esse não sofre variação, permanecendo praticamente constante, quando as condições de operação empregadas são de baixa temperatura inicial. No entanto, ao eleva-se a temperatura inicial, a variação no excesso de NaOH passa a ter um maior efeito significativo sobre as respostas. Assim, valores máximos de óleo neutro e conseqüentemente ácido graxo total, serão encontrados na composição da borra, quando as condições de operação forem de elevadas temperaturas inicial com baixo excesso da solução de NaOH.

Isso ocorre, porque apesar de uma maior temperatura favorecer o processo de separação entre as fases (óleo-borra), as condições de alta temperatura e baixo excesso da solução de NaOH, favorece o aumento na velocidade de reações de saponificação, com ineficiente neutralização dos ácidos graxos livres e dificuldade na separação do sabão a ser removido para a borra, promovendo um maior arraste de óleo neutro para borra, com perdas de óleo considerável.

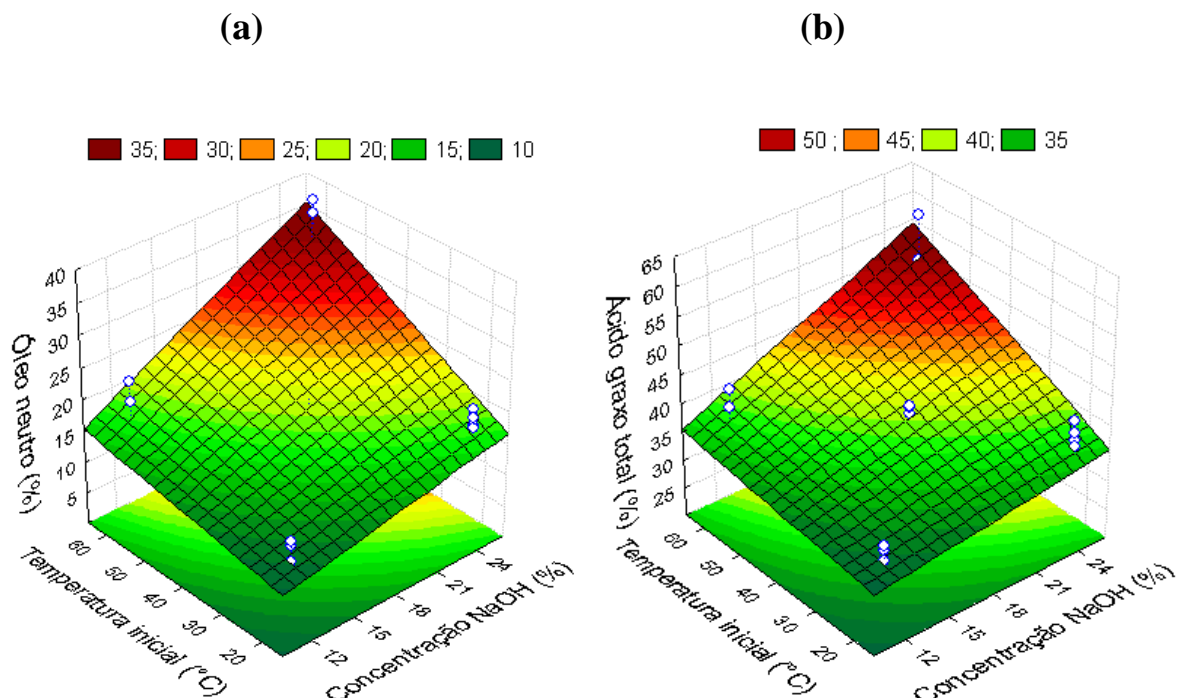


Figura 29: Superfície de resposta para: (a) teor de óleo neutro e (b) teor de ácido graxo total na borra gerada em função da temperatura inicial (°C) versus concentração de NaOH % (p/p).

A análise das superfícies mostradas na figura 29 (a e b) confirma o efeito significativo da temperatura inicial, em condições de alta concentração da solução de NaOH, pois em baixa concentração de NaOH sua variação não é muito substancial. Assim, como pode ser observado valores máximos de percentual de óleo neutro e ácido graxo total são atingidos, quando as condições de operação são de alta temperatura inicial e concentração da solução de NaOH (soda cáustica), pois essas condições induz a ocorrência de hidrólise básica ou saponificação do óleo neutro, promovendo com isso maior perda de óleo para borra.

5.5 Avaliação dos resultados obtidos no planejamento experimental segundo ANOVA.

Os resultados experimentais obtidos, e expressos na tabela 6 também foram submetidos a uma análise de variância, (ANOVA) uma técnica estatística que pode ser utilizada para separar e estimar as diferentes causas de variações devido a erros aleatórios, o qual compara os desvios padrão dos valores em relação a sua média. A mesma foi usada para estimar a significância dos principais efeitos e interações das variáveis sobre as respostas (tabela 7 e 8).

A análise de variância foi realizada com nível de confiança de 95% para as respostas, ou seja, baseado no nível de significância ($\alpha = 0,05$), somente as variáveis com valores de p menor que 0,05 ($p \leq 0,05$ nível de significância) apresentam efeito significativo nas respostas avaliadas. Em adição, para confirmação da significância dos parâmetros da regressão pela análise da ANOVA, faz-se uso do teste de significância estatística teste F (teste de Fischer) para comparar as duas fontes de variação, o mesmo considera a relação de variância, isto é, a relação dos quadrados dos desvios padrão. O teste F é realizado para comparação dos desvios padrão ocasionado devido a erros aleatórios. Para que seja significativo estatisticamente, o valor de F calculado deve ser maior que o valor de F tabelado, considerando também o nível de significância $\alpha = 0,05$, através dos valores de p (Teófilo *et al.*, 1998).

Tabela 7: Resultados da (ANOVA) para Cor e Acidez do óleo de algodão semi-refinado obtido. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado).

Resposta	Cor				Resposta	Acidez			
	Soma	Média	F _{calc}	p		Soma	Média	F _{calc}	p
Fatores	Quadrática	Quadrática			Quadrática	Quadrática			
(1)Conc	4515,8	4515,8	6,7133	0,081004	0,000182	0,000182	0,94593	0,402492	
(2) Excesso	112761,6	112761,6	167,6324	0,000995	0,011130	0,011130	57,76946	0,004726	
(3)T. Inicial	5859,9	5859,9	8,7114	0,059952	0,006972	0,006972	36,18815	0,009205	
(4)T. Final	924,2	924,2	1,3739	0,325761	0,000132	0,000132	0,68642	0,468144	
1 * 2	0,2	0,2	0,0003	0,987246	0,001444	0,001444	7,49481	0,071478	
1 * 3	2970,3	2970,3	4,4156	0,126405	0,000441	0,000441	2,28893	0,227505	
1 * 4	2157,6	2157,6	3,2075	0,171225	0,001089	0,001089	5,65225	0,097843	
2 * 3	2097,6	2097,6	3,1184	0,175591	0,004624	0,004624	24,00000	0,016277	
2 * 4	41,6	41,6	0,0618	0,819654	0,000784	0,000784	4,06920	0,137023	
3 * 4	1656,5	1656,5	2,4626	0,214603	0,002601	0,002601	13,50000	0,034897	
1*2*3	3063,6	3063,6	4,5544	0,122534	0,001056	0,001056	5,48227	0,101091	
1*2*4	0,8	0,8	0,0012	0,974498	0,001260	0,001260	6,54109	0,083392	
1*3*4	9,3	9,3	0,0138	0,913818	0,000306	0,000306	1,58953	0,296528	
2*3*4	87,4	87,4	0,1300	0,742359	0,001190	0,001190	6,17777	0,088836	
Erro Residual	2018,0	672,7			0,000578	0,000193			
Soma Q.Total	138164,4				0,033789				

Dessa forma, comparando o valor de F calculado para a regressão de cada variável e suas interações com o valor de F tabelado ($F_{\text{tabelado}} = 8,703$), mostrados nas tabelas 7 e 8 da ANOVA para cor, acidez, teor de sabão e quantidade de borra produzida com nível de confiança de 95% observa-se, que os fatores e suas interações o qual estão destacados em vermelho, possuem valor do F calculado maior que o F tabelado e valores de $p \leq 0,05$ (nível de significância) apresentando com isso uma regressão altamente significativa, isto é, tem influência sobre a resposta.

A maneira mais confiável de se avaliar a qualidade de ajuste do modelo é empregando análise de variância. De acordo, com a Análise de Variância (ANOVA), a variabilidade total da resposta é expressa como a soma quadrática de dois componentes: a soma quadrática do erro residual e a soma quadrática da regressão (valores para cada variável), o qual seus somatórios representam à soma quadrática da variação total. A soma quadrática dos tratamentos representa a diferença entre a média dos tratamentos e a média global, enquanto a soma quadrática do erro representa a diferença das observações dentro dos tratamentos

(réplica) e a média dos tratamentos. Os graus de liberdade dessas somas são respectivamente, $a-1$ e $N-1$ (Calado, 2003).

À divisão da soma quadrática de cada variável pelo seu respectivo grau de liberdade fornece a média quadrática. Nas tabelas 7 e 8 os dados da soma quadrática são usados para estimar a razão F (F calculado). Os valores obtidos para F são a razão entre a média quadrática da regressão (para cada variável) e a média quadrática do erro residual.

Tabela 8: Resultados da (ANOVA) para teor de sabão no óleo neutro e quantidade de borra gerada. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado).

Resposta		Teor de Sabão				Resposta		Percentual de Borra	
Fatores	Soma Quadrática	Média Quadrática	Fcalc	p	Soma Quadrática	Média Quadrática	Fcalc	p	
(1)Conc	8841	8841	14,80	0,030994	0,49000	0,49000	3,9730	0,184428	
(2) Excesso	8109822	8109822	13578,74	0,000001	12,60250	12,60250	102,1824	0,009645	
(3)T. Inicial	2624319	2624319	4394,05	0,000008	16,40250	16,40250	132,9932	0,007435	
(4)T. Final	106455	106455	178,24	0,000908	1,10250	1,10250	8,9392	0,096025	
1 * 2	263195	263195	440,68	0,000236	2,89000	2,89000	23,4324	0,040125	
1 * 3	283902	283902	475,35	0,000211	22,09000	22,09000	179,1081	0,005537	
1 * 4	11157	11157	18,68	0,022827	0,25000	0,25000	2,0270	0,290524	
2 * 3	502149	502149	840,78	0,000090	0,56250	0,56250	4,5608	0,166238	
2 * 4	4189	4189	7,01	0,077094	7,02250	7,02250	56,9392	0,017113	
3 * 4	27664	27664	46,32	0,006487	0,02250	0,02250	0,1824	0,710878	
1*2*3	1314405	1314405	2200,78	0,000021	2,89000	2,89000	23,4324	0,040125	
1*2*4	136512	136512	228,57	0,000628	5,76000	5,76000	46,7027	0,020748	
1*3*4	46970	46970	78,64	0,003023	1,44000	1,44000	11,6757	0,076011	
2*3*4	2957	2957	4,95	0,112522	4,62250	4,62250	37,4797	0,025659	
Erro Residual	1792	597	4,95	0,112522	0,24667	0,12333			
Soma Q. Total	13444329				78,39417				

Os resultados avaliados empregando análise de variância (ANOVA) representados nas tabelas 7 e 8 ajustados em relação a uma regressão linear (modelo de 1º ordem), apresentaram valores de coeficiente de correlação para as resposta cor, acidez, teor de sabão no óleo e quantidade de borra de ($R^2 = 0,9869, 0,9829, 0,9998, 0,9121$), respectivamente. Isso significa que existe um bom ajuste do modelo às respostas observadas sendo o mesmo adequado para explicar o processo estudado. Segundo Neto *et al*, 1995 os valores de R^2 devem ser próximos da unidade, pois mostram o ajuste do modelo traçado com relação aos resultados obtidos.

As Figuras 30 e 31 apresentam uma comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles preditos pela regressão linear ajustada.

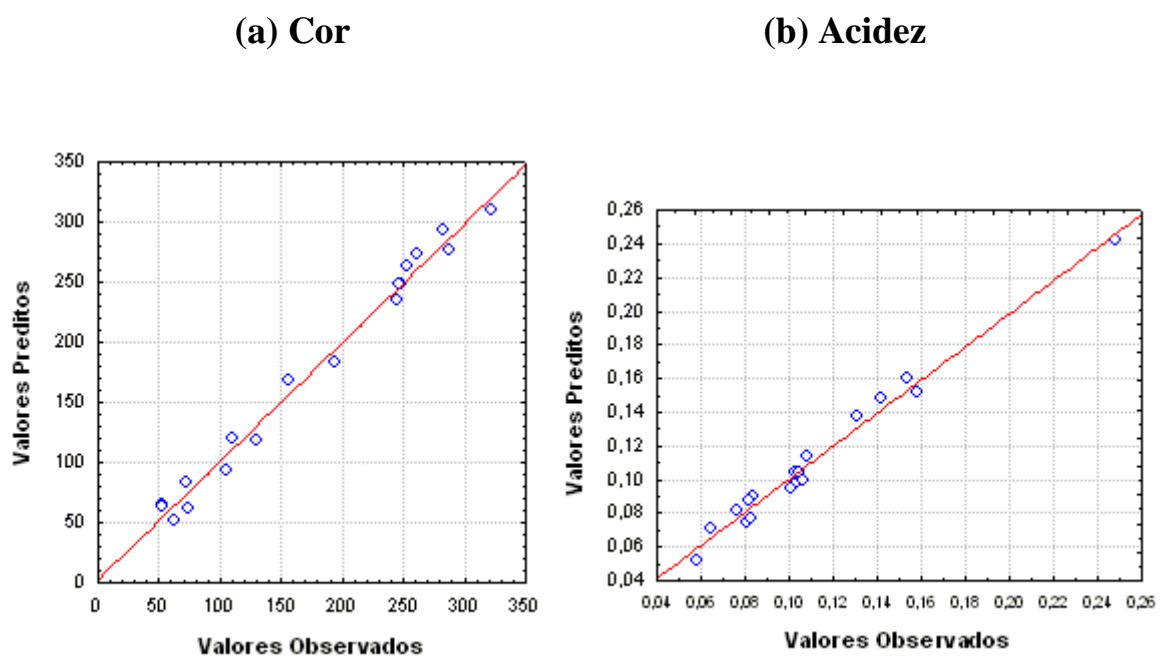


Figura 30: Valores preditos pela regressão linear versus observados (experimentais) para (a) Cor e (b) Acidez % (p/p).

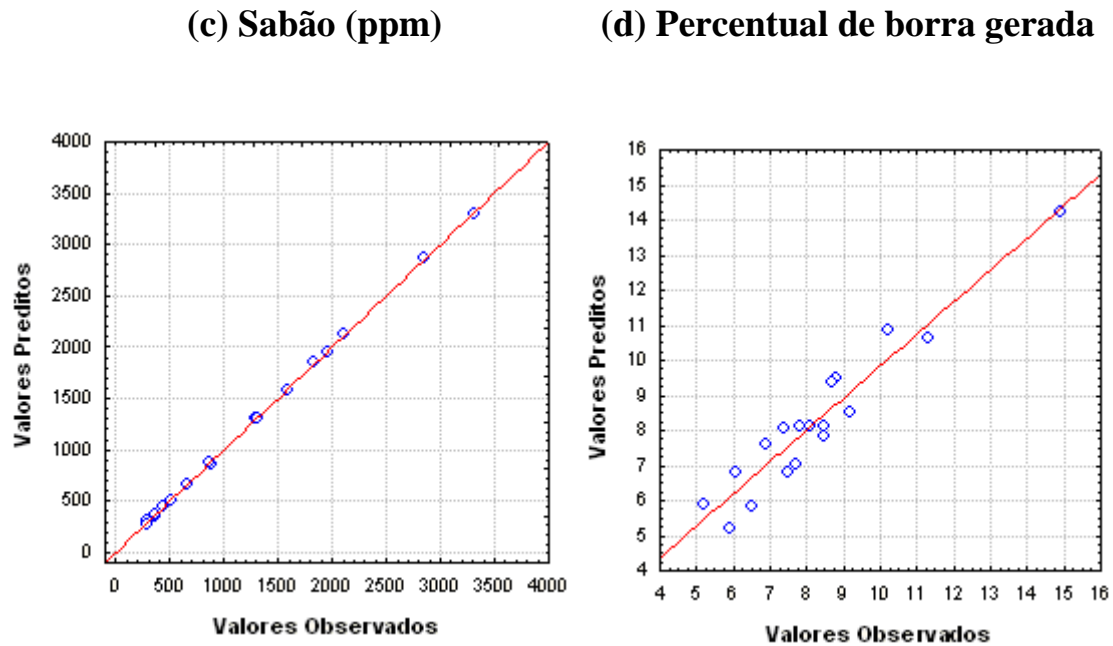


Figura 31: Valores previstos pela regressão versus observados (experimentais) para (c) Sabão no óleo (ppm) e (d) Percentual de borra gerada.

Observa-se pela análise das figuras 30 e 31 um bom ajuste para regressão, justificado pela apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa.

5.6 Análise da influência das respostas (cor, acidez, sabão) : Conversão a metil-éster (Biodiesel).

As amostras de óleo semi-refinado com diferentes qualidades obtido, após pré-tratamento, analisadas em relação à cor, acidez e concentração de sabão foram avaliadas com relação sua influência na capacidade de conversão a ésteres metílicos alcançada nas condições da reação de transesterificação alcalina. Os resultados de conversão à metil-éster atingidos em cada uma das amostras de óleo geradas após condições de pré-tratamento são mostradas na tabela 6. Contudo, esses resultados apresentados na forma de superfícies são melhor visualizados (figuras 32 e 36). Essas figuras mostram o percentual de metil-éster obtido, através de reação de transesterificação alcalina, em função da variação das características do óleo semi-refinado, analisadas em relação à cor, acidez e concentração de sabão.

A figura 32 mostra a influência da cor e acidez do óleo na conversão a ésteres metílicos na reação de transesterificação. Como pode ser observado os maiores percentuais de conversão a ésteres são obtidos, quando utilizou-se amostras de óleos com baixos percentuais de ácidos graxos livres e cor (pigmentos presentes, no caso, o principal gossipol). Na figura 32 também é observado que a cor e acidez do óleo apresentaram praticamente a mesma influência na conversão a metil-éster. Nesse sentido, analisando a superfície (figura 32), verifica-se que um aumento em uma dessas variáveis (acidez ou cor) em baixos valores da segunda variável (acidez ou cor) produz um decréscimo na conversão a éster com valores aproximados. Isso comprova a fundamental influência da qualidade do óleo de algodão a ser utilizada na produção de biodiesel, pois amostras com baixo percentual de ácidos graxos livres, mas com alta cor ou o contrário provoca um decréscimo na conversão a ésteres.

Segundo alguns trabalhos publicados (Freedman *et al*, 1984; Ghadge, 2005 e Leung, 2006) a reação de transesterificação alcalina é sensível ao teor de ácidos graxos livres na matéria-prima, pois esses tendem a reagir consumindo parte do catalisador, afetando significativamente a conversão a ésteres metílicos. Os ácidos graxos livres reagem com o catalisador formando sabão, reduzindo assim a conversão. Esses sabões formados causam um aumento na viscosidade, formando emulsões, conseqüentemente dificultando a separação dos produtos formados (ésteres e glicerina) no final do processo.

Esse resultado indica o que foi previamente observado em outros trabalhos (Freedman, 1984; Vicente *et al*, 2007 e Sinha *et al*, 2008), nos quais as matérias-primas usadas para reação de transesterificação com catalisador alcalino devem-se estar de acordo com certas especificações, dentre as quais baixo percentual de ácidos graxos livres.

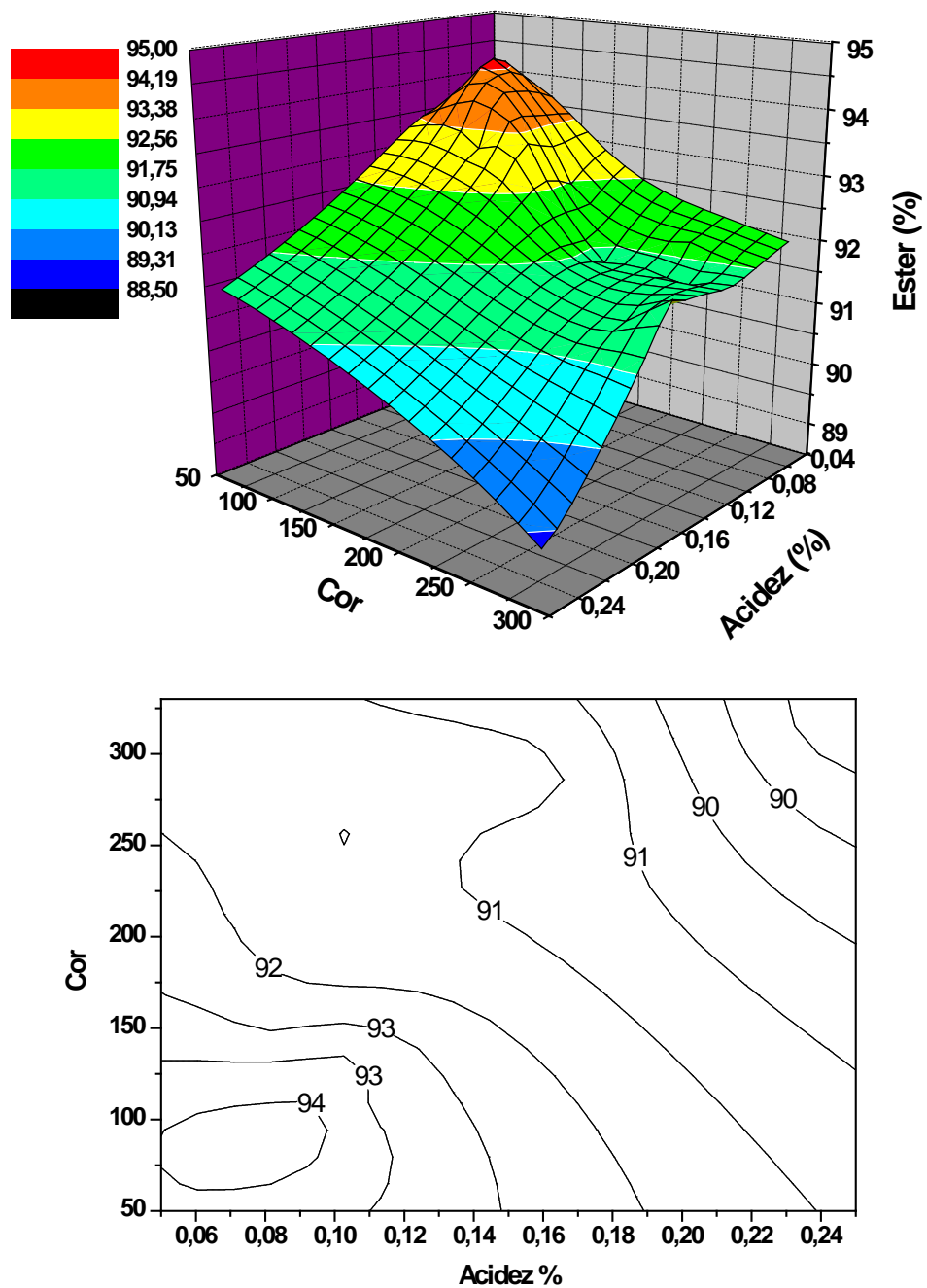


Figura 32: Representação gráfica em superfície (a) e curva de nível (b) para percentual de éster em função da cor e acidez do óleo de algodão semi-refinado obtido a partir do refino.

Por outro lado, a cor do óleo vegetal, que é uma medida da quantidade de pigmentos presentes, no caso do óleo de algodão, o gossipol e seus derivados são os responsáveis pela coloração observada. Amostras de óleo mais escuras, ou seja, com maiores valores de cor, foram obtidas com baixos percentuais de conversão a metil-éster na reação de transesterificação.

Dessa forma, como a medida da cor do óleo está diretamente relacionada à concentração do gossipol, foi determinada a concentração desse pigmento nas amostras de óleo semi-refinado antes de serem submetidas às condições da reação de transesterificação. Então, como pode verificar-se na figura 33, em quanto maior o percentual de gossipol no óleo utilizado na reação de transesterificação observa-se que a conversão a ésteres decresce. Portanto, a figura 33 mostra que a máxima conversão a ésteres (93- 94%) foram alcançados a partir de amostras de óleo semi-refinado de algodão com concentração de gossipol abaixo 0,06%, acima desse valor a conversão decresce nitidamente.

Isso indica que a presença do gossipol provavelmente, pode estar interferindo no resultado de conversão a metil-éster na reação de transesterificação alcalina. Entretanto, pode-se dizer que dependendo da concentração de gossipol presente no óleo de algodão, esse poderá interferir mais ou menos na produção dos ésteres. Resultado semelhantes também foram observados por Joshi *et al*, 2008, o qual fez estudo da reação de transesterificação a partir do óleo de algodão com alta concentração de gossipol.

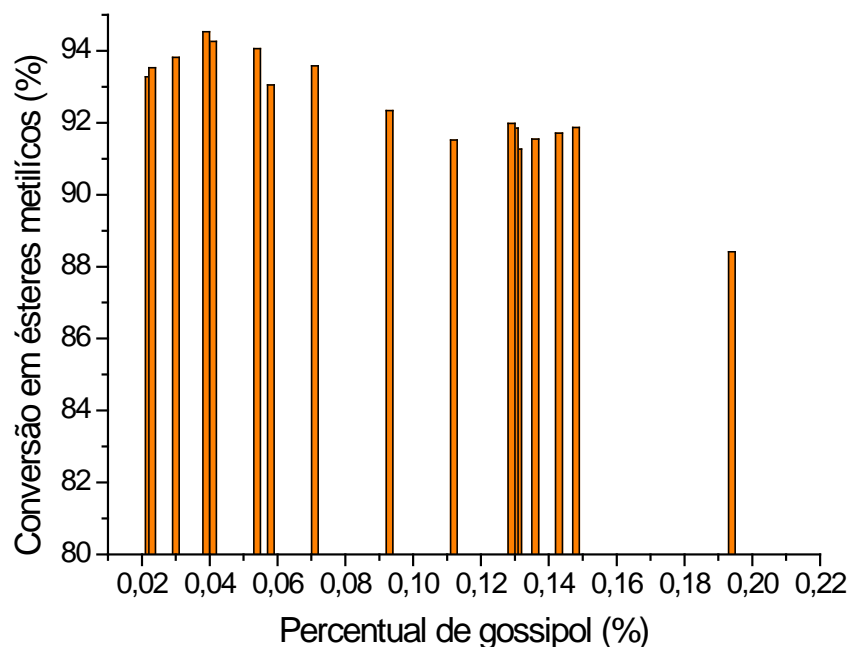


Figura 33: Influência do percentual de gossipol presentes nas amostras de óleo semi-refinado na conversão a metil-éster.

De acordo com esses resultados é interessante também determinar, quanto de gossipol ainda permanece na fase éster, após reação de transesterificação na fase éster, ou seja, no biodiesel. Então, a figura 34 mostra a concentração de gossipol que restou nas amostras de óleo semi-refinado produzidos, a partir das diferentes condições de pré-tratamento (refino) em relação à concentração de gossipol que ficou no biodiesel, ou seja, após essas amostras de óleo serem submetidas à reação de transesterificação alcalina.

Dessa forma, analisando a figura 34, pode-se dizer que esse pigmento foi principalmente removido do óleo em condições de pré-tratamento com altos excessos de solução de NaOH e em baixas temperaturas (refinos 12, 3,4,9 e 11), como já comentado e justificado anteriormente (vide pags. 58-61).

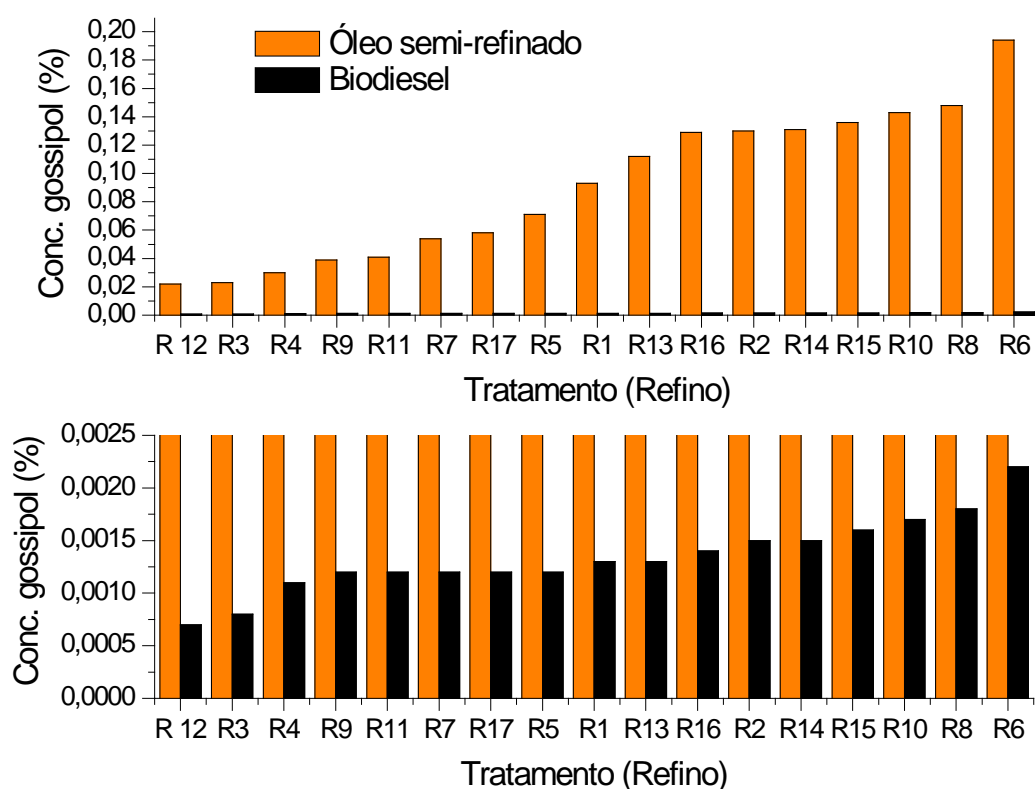


Figura 34: Concentração de gossipol nas amostras de óleo, após variação do pré-tratamento (refino) e após reação de transesterificação (biodiesel).

Além disso, é observado que as amostras com diferentes concentrações de gossipol, sendo então submetidas à reação de transesterificação alcalina sob condições idênticas (razão molar metanol-óleo 6:1, 0,6 de NaOH % (p/p), a $25\pm 1^\circ\text{C}$ durante 50 minutos) que praticamente todo o gossipol foi extraído, durante reação de transesterificação alcalina ficando baixas concentração desse pigmento no biodiesel. Em adição, também se verificou que dependendo da concentração de gossipol esse teve influência significativa no resultado de conversão a ésteres, ou seja, amostras de óleo com maior concentração desse pigmento apresentou baixa conversão.

Então, como já visto na figura 33 o percentual de gossipol presente no óleo apresentou uma influência significativa no valor de ésteres alcançados. No caso de algumas amostras obtidas através dos tratamentos como 12, 3 ou 4, por exemplo, foram atingidos conversões de 93- 94%, ao contrário do tratamento 14, 15, com 91% e do refino 6 com aproximadamente 88,0% de conversão.

Portanto, esses resultados sugerem que devido as característica levemente ácida do gossipol (polifenólico), o mesmo pode provavelmente durante a reação de transesterificação alcalina está reagindo com parte do catalisador, o qual é produzido seu sal (gossipolato de sódio), esse sal apresenta afinidade de solubilização na fase glicerina.

Assim, o gossipol pode estar consumindo parte da base (hidróxido de sódio), necessário a formação do íon metóxido, que atua como catalisador da reação, ou com o próprio íon metóxido, formado no meio reacional, figura 35. No caso do gossipol, reagir com o íon hidróxido, é formado seu sal gossipolato de sódio e água, como sugerido na figura 14 (vide pag. 61). Entretanto, se o mesmo reagir com o íon metóxido será formado o sal e álcool (metanol).

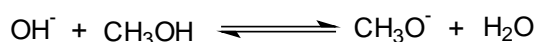


Figura 35: Formação do catalisador

Além dos parâmetros de acidez e cor já comentados, a concentração de sabão presente no óleo utilizado na reação de transesterificação, também teve influência na eficiência da conversão dos triglicerídeos a metil-éster. Na figura 36 é apresentada a representação em superfície e curva de nível para a variação do teor de éster no biodiesel produzido a partir das amostras de óleo semi-refinado em função do teor de sabão e acidez do óleo.

Analisando a figura 36, observa-se que a variação na acidez é bastante significativa tanto para baixos quanto para altos teores de sabão, pois um aumento na acidez do óleo, mesmo com baixa concentração de sabão, resulta em uma diminuição significativa no teor de metil-éster. Da mesma forma, essa redução na conversão também é observada quando o percentual de ácidos graxos livres é baixo, mas a quantidade de sabão é alta. Portanto, maiores conversões a ésteres foram alcançadas quando se utilizou amostra de óleo com baixa acidez e concentração de sabão. Então, pode-se dizer que assim como a cor e a acidez o teor de sabão presente no óleo também influencia na conversão a metil-éster durante reação de transesterificação alcalina.

Segundo Vicente *et al.*, 2007 e Rashid *et al.*, 2009 o sabão durante a reação de transesterificação aumenta a viscosidade entre os reagentes, induzindo a formação de emulsões e conseqüentemente dificultando a separação entre as fases éster e glicerol formadas. Além disso, esses sabões por serem solúveis na fase glicerol aumentam a solubilização dos ésteres, mono e di glicerídeos formados deslocando o equilíbrio da reação no sentido dos reagentes reduzindo o rendimento e a conversão na produção de ésteres (Leung, 2006 e Sinha *et al.*, 2008). Além disso, impedem que os produtos mono e di glicerídeos intermediários da reação sejam convertidos em ésteres.

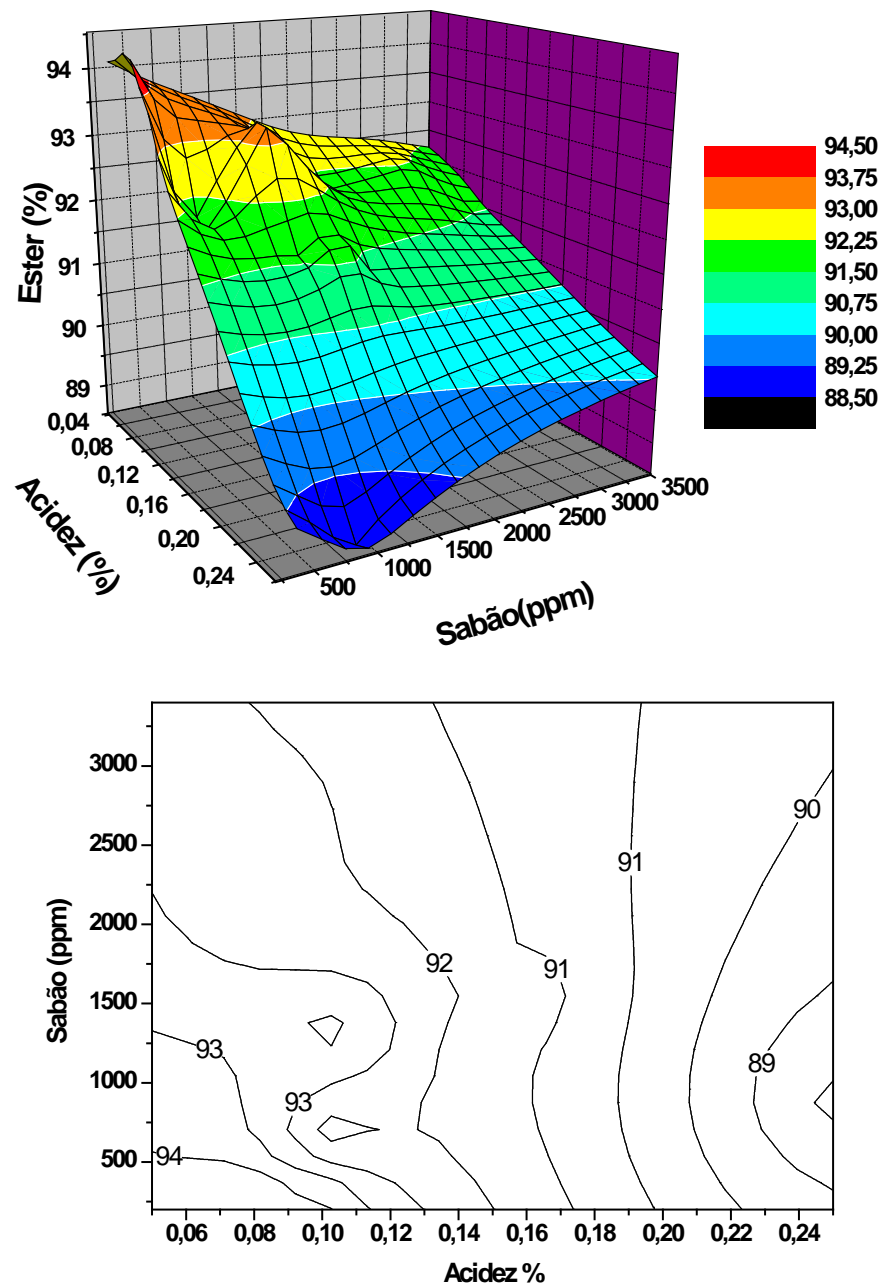


Figura 36: Representação gráfica em superfície (a) e curva de nível (b) para percentual de éster em função da acidez e teor de sabão do óleo de algodão semi-refinado obtido a partir do refino.

Então, de acordo com esses resultados é necessário localizar as condições de operação ótimas para o pré-tratamento do óleo bruto de algodão, obtendo óleo com qualidade suficiente a alcançar máxima conversão a ésteres metílicos, porém baixa quantidade de borra. As melhores condições experimentais encontradas e os resultados obtidos relacionados à qualidade do óleo semi-refinado de algodão (cor, acidez e sabão), quantidade de borra produzida e a conversão a ésteres metílicos desse óleo são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Condições ótimas das variáveis estudadas, resultados do controle de qualidade do óleo semi-refinado de algodão e sua conversão a metil-éster obtida.

	Variáveis				Respostas				Biodiesel
	C	Exc.	Ti	Tf	Cor	Acidez	Sabão	Borra	Metil-Éster
	(%)	(%)	(°C)	(°C)	Lovibond (a)	% (p/p)	(ppm)	% (p/p)	% (p/p)
Parâmetros ótimos	25	100	40	60	75,5	0,06	420,2	7,98	94,12

Nota: Ti e Tf: Temperatura inicial e final; C e Exc, concentração e excesso da solução de hidróxido de sódio usada, respectivamente (%p/p). (a) - Cor em célula de 5^{1/4} polegada.

A tabela 9 apresenta as condições ótimas para o pré-tratamento (refino) do óleo bruto de algodão, dentro da faixa experimental estudada, para produção de biodiesel. Essas condições produziram uma quantidade do co-produto (borra) aceitável, considerando método de refino em batelada e sistema de separação por gravidade/decantação. Nesse estudo, a qualidade do óleo obtido, alcançou valor máximo de conversão a metil-éster de 94,0 % (p/p), abaixo do limite de especificação estabelecido pela Norma Européia (96,5%).

Assim, analisando os dados da tabela 9, observa-se que a cor e acidez do óleo, apresentaram valores que favoreceram o avanço da reação na formação dos ésteres metílicos. No entanto, a concentração de sabão presente no óleo foi ainda muito elevada (420ppm ou 420µg/g). Dessa forma, no intuito de reduzir essa concentração de sabão, submeteu-se então o óleo a uma operação de lavagem com água aquecida (90°C). A lavagem conseguiu remover aproximadamente 75% desse sabão, restando ainda uma concentração de 102ppm no óleo semi-refinado. Após lavagem e secagem, o óleo sendo submetido à reação de transesterificação alcalina sob as mesmas condições (razão molar álcool-óleo 6:1 e 0,6% de

NaOH a temperatura de 25 ($\pm 1^\circ\text{C}$), durante 50 minutos de reação), conseguiu-se conversão a metil-éster de 96 % (p/p).

O biodiesel com 96% de conversão a ésteres metílicos, depois de uma segunda reação de transesterificação nas mesmas condições esse alcança conversão de 98% (p/p). Então, pode-se dizer que o óleo semi-refinado de algodão obtido, após pré-tratamento, em condições otimizadas, deve ainda ser submetido à lavagem com água para redução na sua concentração de sabão.

5.6.1 Controle de Qualidade do Biodiesel

Alguns dos mais importantes parâmetros de qualidade do biodiesel (densidade, viscosidade, índice de acidez, glicerina livre e total, mono, di e triglicerídeo e percentual de ésteres metílicos), a partir do óleo de algodão semi-refinado/lavado nas condições ótimas selecionadas são mostrados na tabela 10. Esses parâmetros foram comparados com as especificações segundo Norma Européia (EN 14214) e Resolução N°07/2008 estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Tabela 10: Controle de qualidade do biodiesel a partir do óleo de algodão semi-refinado em condições otimizadas.

Propriedades	Biodiesel Óleo, após lavagem Condições ótimas	Biodiesel Após, segunda transesterificação	Padrão EU EN 14214	Resolução ANP n°07/08
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² /g)	4,6	4,1	3,5-5,0	Anotar
Densidade relativa 20°C (g/cm ³)	0,881	0,879	0,86-0,9	Anotar
Índice Acidez (mgKOH/g)	0,269	0,215	0,5	0,8 (Máx)
Glicerina Livre (%)	n.d.	n.d.	0,02	0,02 (Máx)
Glicerina Total (%)	0,487	0,05	0,25	0,38(Máx)
Monoglicerídeos (%)	0,8511	0,1937	0,8	Anotar
Diglicerídeos (%)	1,8527	0,0135	0,2	Anotar
Triglicerídeos (%)	n.d.	n.d.	0,2	Anotar
Teor de Ester (%)	96,00	98,75	96,5	Anotar

Nota: n.d. é não detectável

A densidade, viscosidade e índice de acidez e glicerina livre do metil-éster produzido a partir do óleo de algodão semi-refinado obtido em condições ótimas/lavado encontraram-se dentro das especificações. Isso indica que os ésteres metílicos formados, foram adequadamente separados e purificados. Entretanto, o percentual de éster, apesar de já apresentar conversão muito satisfatória (96%) ainda não atingiu as especificações. Então é necessário o mesmo ser submetido a uma segunda reação de transesterificação, no qual o conteúdo de ésteres e mono, di e triglicerídeos ficam dentro da especificação, indicando que a reação de transesterificação foi completa.

6. CONCLUSÃO

A produção do biodiesel, a partir do óleo de algodão semi-refinado, obtido através do pré-tratamento (refino) proposto, em vez de óleo refinado/desodorizado (grau de qualidade comestível) mostrou-se eficaz.

Considerando as etapas envolvidas para produção de óleo refinado/desodorizado a fins alimentícios (segundo tratamento cáustico (re-refino), branqueamento e desodorização), pode-se concluir que o pré-tratamento proposto para o óleo bruto de algodão eliminou essas etapas, reduzindo conseqüentemente os custos do processo de produção. Adicionalmente uma menor quantidade do co-produto (borra) foi gerado. O óleo semi-refinado gerado pode ser utilizado em várias aplicações, entre as quais a estudada na produção de biocombustível. Isso, portanto, contribuirá para uma redução no preço do biodiesel de óleo de algodão, visto que grande parte do custo de produção está relacionada à matéria-prima utilizada (óleo) e ao seu grau de qualidade de processamento.

A otimização das condições do pré-tratamento proposto foi conduzida com o intuito de determinar as condições de operação ótimas para as variáveis estudadas. Assim, buscou-se condições a favorecer baixa produção do co-produto (borra), no entanto obtendo-se óleo semi-refinado com qualidade a atingir máxima conversão a ésteres utilizando como ferramenta o planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta, o qual se mostrou ser eficiente.

A análise dos resultados obtidos no planejamento experimental mostrou que os principais fatores ou variáveis que apresentaram influência significativa tanto na qualidade do óleo semi-refinado de algodão (cor, acidez e sabão), quanto na quantidade de borra produzida foram: concentração e excesso da solução de soda cáustica (solução de NaOH) e temperatura inicial usada. Assim observou-se que em altas concentrações e excessos da solução de soda cáustica propiciam a obtenção de óleo com melhor qualidade (cor, acidez e sabão). Entretanto, essas condições favoreceram uma maior produção na quantidade de borra.

A temperatura inicial usada também teve efeito significativo na qualidade do óleo e quantidade de borra produzida. Dessa forma, as condições de alta concentração e excessos da solução cáustica devem ser analisadas juntamente com a temperatura, pois foi observado que em altas temperaturas iniciais a cor e a acidez do óleo tende a aumentar. Isso, provavelmente se deve a ocorrência de reações de oxidação do gossipol, o qual leva a produção de compostos de coloração mais intensa, como as orto-quinonas (vermelhas). Além disso, altas temperaturas favorecem o aumento de ácidos graxos livres (acidez do óleo), devido à ocorrência de reações

de auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados que compõe a estrutura dos triglicerídeos. Com isso, também aumenta a probabilidade de ocorrência de hidrólise básica ou saponificação dos triglicerídeos do óleo, levando uma maior quantidade de borra ser gerada, diminuindo o rendimento de óleo neutro e induzindo o aumento de arraste desse óleo para borra, obtendo perdas consideráveis.

A eficiência da reação de transesterificação (conversão a ésteres) mostrou-se dependente da qualidade do óleo semi-refinado de algodão utilizado, sendo influenciada pela cor, acidez e teor de sabão no óleo. Assim as maiores conversões, a ésteres metílicos foram alcançadas, quando se utilizou óleo semi-refinado com menores valores de cor, acidez e teor de sabão.

Através da análise de determinação da concentração de gossipol presente nas amostras de óleo, confirmou-se que esse está diretamente relacionado à cor do óleo de algodão. Portanto alta coloração do óleo de algodão deve-se a presença do gossipol e seus derivados.

Dessa forma, como a cor ou a concentração de gossipol na amostra de óleo influenciou a conversão a ésteres metílicos durante reação de transesterificação alcalina, isso se deve as características levemente ácidas do gossipol, pois esse considerado um composto polifenólico em meio alcalino reage com a base formando seu sal (gossipolato de sódio). Esse sal possui uma maior afinidade de solubilização pela fase glicerínica, sendo então extraído com essa. Portanto, o que pode estar ocorrendo durante a reação de transesterificação alcalina é que o gossipol, provavelmente estar consumindo parte do catalisador, prejudicando assim a conversão.

Observou-se também que uma maior concentração de sabão no óleo semi-refinado reduziu a conversão a ésteres. Isso se deve ao fato desse sabão ter preferência de solubilização na fase glicerínica, aumentando com isso, a solubilização dos ésteres, mono e di glicerídeos para essa fase, deslocando o equilíbrio da reação (princípio de Le Chatellier), no sentido dos reagentes. Além de com isso impedirem que os produtos mono e di glicerídeos intermediários formados durante a reação sejam convertidos em ésteres reduzindo o rendimento e a conversão dos ésteres.

Assim, a melhor condição experimental para as variáveis estudadas no pré-tratamento do óleo bruto de algodão, com produção de óleo semi-refinado, voltado à produção de biodiesel foram: concentração e excesso de soda cáustica (25% e 100%), temperatura inicial e final (40°C e 60°C).

Nessas condições o óleo de algodão semi-refinado produzido, apresentou quantidade de borra aceitável e conversão máxima a metil-éster de 94% (p/p). Entretanto, as análises de qualidade desse óleo, mostraram que o mesmo apresentou um elevado teor de sabão, o que poderia estar influenciando no resultado de conversão a ésteres metílicos. Portanto, esse óleo submetido a uma etapa de lavagem com água, a concentração de sabão foi reduzida. O óleo semi-refinado obtido em condições otimizadas, após lavagem e secagem e então submetido à reação de transesterificação atingiu conversão de 96% (p/p). Esse biodiesel foi novamente submetido à reação de transesterificação alcançando conversão de 98% (p/p) ficando, portanto dentro das especificações estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou a viabilidade do uso do óleo de algodão semi-refinado, como uma matéria-prima de menor custo, viável para a produção de biodiesel, obtido através do pré-tratamento proposto ao mesmo em estado bruto. A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnicas-econômicas para aplicação em escala industrial. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- Estudar a otimização das variáveis de processo da reação de transesterificação rota metílica e/ou etílica (concentração de catalisador, razão molar álcool/óleo e temperatura) utilizando óleo semi-refinado de algodão obtido através do pré-tratamento proposto em condições otimizadas;
- Realizar avaliação dos parâmetros reacionais do pré-tratamento sobre aspectos econômicos, com o intuito de verificar a viabilidade do processo em escala industrial;
- Realizar estudo utilizando o gossipol como antioxidante natural no melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel produzido a partir do óleo de algodão refinado (comestível) obtidos através do processo industrial, e/ou semi-refinado, produzido a partir do pré-tratamento proposto;
- Estudar o aproveitamento do co-produto (borra) gerado no processamento industrial de refino dos óleos vegetais (soja ou algodão) para produção de biodiesel;
- Realizar análise econômica da produção do biodiesel, a partir desses co-produtos de refino (borra).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, Disponível em: < <http://www.aboissa.com.br>>. Acesso em Setembro de 2009.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca- 5a-40 - Free Fatty Acids, Titrimetric Method**, 1997.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Cc 17-95 - Soap in Oil, Titrimetric Method**, 1997.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Lovibond Method Cc 13e-92 - Color Measurement by Lovibond (per ISO Standard)**, 2002.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca 3a-46- Insoluble Impurities**, 1997.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca 2 d-25 - Moisture and Volatile Matter, in Fats and Oils**, 2009.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ca 9a-52 - Refining Loss**, 2009.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method Ba 8-78 - Total Gossypol**, 1997.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method G3-53 - Total Fatty Acids, Wet Extraction Method**, 2009.

American Oil Chemists Society. AOCS. **Official Method G5-40 - Neutral Oil**, 2009.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D-4052 – Viscosity and Relative Density of Liquids. Digital Density Meter**, 2001.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 75, p.1411-1415, 1998.

AZBAR, N.; YONAR, T. Comparative evaluation of a laboratory and full-scale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW). **Process Biochemistry**. vol. 39, p. 869–875, 2004.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. **Fuel Processing Technology**. vol. 86, p. 2639–2644, 2007.

BASINI, G.; BUSSOLATI, S.; BAIONI, L.; GRASSELLI, F. Gossypol, a polyphenolic aldehyde from cotton plant, interferes with swine granulosa cell function. **Domestic Animal Endocrinology**. vol.37, p.30-36, 2009.

BENBOUZA, H.; LOGNAY, G.; PALM, R.; BAUDOIN, JP.; MERGEAI, G. Development of a Visual Method to Quantify the Gossypol Content in Cotton Seeds. **Crop Ecology, Management & Quality**. vol. 42, p. 1937–1942, 2002.

BERARDI, L. C.; FRAMPTON, L. V. Note on Gossypol and Relation to Color Fixation in Cottonseed Oil. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 34, p.399-401, 1957.

BERARDI, L. C.; FRAMPTON, V. L. Note on the Improvement of Color in Off-Colored Cottonseed Oils. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 35, p.18-20, 1958.

BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils—a review. **Journal of Food Engineering**. vol. 69, p. 481–494, 2005.

BOATNER, C.H.; HALL, C.M.; O'CONNOR, R.T.; CASTILLON, L.E.; CURET, M.C. Processing of Cottonseed. II. Factors Determining the Distribution and Properties of Pigments in Products Prepared by Solvent Extraction. **Journal American Oil Chemists Society**. p.276-283, 1947.

BOVINO, F.; CADIOLI, F. A.; ROZZA, D. B.; MENDES, L.C.N.; FEITOSA, F. L.F.; ARAÚJO, M.A.; TEODORO, P.H.M.; PEIRÓ, J. R. Intoxicação por Gossypol em Ovinos – Relatos de Casos. **Veterinária e Zootecnia**. vol. 15, p.24, 2008.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando o Estatística, E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CARR, A. R. Refining and Deguming Systems for Edible fats and Oils. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 55, p.765-771, 1978.

CHAMKASEM, N.; JOHNSON, L.A. Color Stability of Glandless Cottonseed Oil. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 65, p.1778-1780, 1988.

CLARK, E. P. The Determination of Gossypol Structure. **OIL & FAT INDUSTRIES**. p.273-277, 1928.

DORSA, R. Tecnologia de Processamento de Óleos e Gorduras Vegetais e Derivados, Editor: American Oil Chemists Society Press e United Soybean Board, 1995.

DOWD, M. K. Compositional Characterization of Cottonseed Soapstocks. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 73, p.1287-1295, 1996.

EMBRAPA ALGODÃO, Cultura do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar, URL: Disponível em: <<http://www.sistemasdeproduçãocnptia.embrapa.br/Algodão>>. Acesso em: outubro de 2008.

ERICKSON, D. R.; PRYDE, E. H.; BREKKE, O. L.; MOUNTS, T. L.; FALB, R. A. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization. **Journal American Oil Chemists Society**, 1980.

EN14103. Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2001.

EN14105. Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents, 2001.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**. vol. 115, p. 933–938, 2009.

FERELLA, F.; CELSO, G. M. DI; MICHELIS, I. DE; STANISCI, V.; VEGLIO, F.. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. vol. 89, p. 36-42, 2010.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 61, p. 1638-1643, 1984.

FOX, N.J.; STACHOWIAK, G.W. Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation. **Tribology International**. vol. 40, p.1035–1046, 2007.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel. **Energy & Fuels**. vol. 22, p. 2110-2115, 2008.

GHADGE, S, V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahuan (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass & Bioenergy**. vol. 28, p.601-605, 2005.

GRIBBINS, G. H. The Reduction of Free Gossypol in Cottonseed by Pressure Cooking. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 28, p.41-45, 1951.

HRON SR., R. J.; KOLTUN, S. P.; POMINSKI, J.; ABRAHAM, G. The potential Commercial Aspects of Gossypol. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 64, p.1315-1318, 1987.

JORGE, F. A. S. Estudo da Adsorção do Gossypol Existente em Óleo de Semente de Algodão. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2006.

JOSHI, H.C.; TOLER, J.; WALKER, T. Optimization of Cottonseed Oil Ethanolysis to Produce Biodiesel High in Gossypol Content. **Journal American Oil Chemists Society**. vol.85 p.357-363, 2008.

KAMGA, R.; KAYEM, J. G.; ROUXHET, G. P. Adsorption of Gossypol from Cottonseed Oil on Oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**. vol. 232, p. 198-206, 2000.

KENAR, J. A. Reaction Chemistry of Gossypol and Its Derivatives: A Review. **Journal American Oil Chemists Society**. v. 83, p. 269-302, 2006.

LEUNG, D.Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. vol. 87, p.883-890, 2006.

LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D; RIBEIRO, E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO, E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Jornal Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 71, p. 987-996, 2004.

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

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

MCMURRY, J. Organic Chemistry, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1999.

MORETTO, ELIANE. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos, São Paulo: Varela editora e Livraria LTDA, 1998.

MORRISON, R; BOYD, R. Química Orgânica, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 13, p. 653-662, 2009.

NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Planejamento e otimização de experimentos, Ed. da UNICAMP: Campinas, 1995.

PONS JR, W. A.; BERARDI, L. C.; FRAMPTON, V. L. Kinetic Study of Gossypol Fixation in Cottonseed Oil. **Journal American Oil Chemists Society**. p.337-339, 1959.

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

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**. vol. 90, p.1157-1163, 2009.

RODOLFO, P. Óleos e Gorduras Vegetais seus Subprodutos Protéicos, Campinas – SP: Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1974.

RODRIGUES, R.A. Biodiesel no Brasil: diversificação energética e inclusão social com sustentabilidade; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 15-25, 2006.

RUIZ-MHDEZ, M. V.; MIRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Relationships between quality of crude and refined edible oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. **Food Chemistry**. vol. 60, p. 549.-554, 1997.

SEBRAE, revista biodieselbr.com: Biodiesel mais viável é o de caroço do algodão. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/oleodealgodao>>. Acesso em Novembro de 2008.

SHREVE, R. NORRIS, BRINK JR, J. A. Indústrias de Processos Químicos, Editora Guanabara, 1977.

SILVA, N. L. Otimização das Variáveis de Processo da Transesterificação (Etanolise) do Óleo de Mamona: Produção de Biodiesel. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química. Campinas - SP, 2006.

SINHA, S.; KUMAR, AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from Rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion & Management** .vol. 49, p.1248-1257, 2008.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Márcia. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamento Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, vol.29, Nº 2, p.338-350, 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**. vol. 98 p.1724-1733, 2007. a.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part II. A study of the material balance. **Bioresource Technology**. vol. 98 p.1754-1761, 2007.b

WANG, T.; JOHNSON, A. L. Refining High-Free fatty Acid Wheat Germ Oil. **Journal American Oil Chemists Society**. vol. 78, p.71-76, 2001.

WILLEY, R. Fats, Oils, and Greases: The Minimization and Treatment of Wastewaters Generated from Oil Refining and Margarine Production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. vol. 50, p. 127-133, 2001.

ANEXO A

Informativo Aboissa - Óleos Vegetais_2009

<i>Produtos R\$ / Ton.</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Algodão bruto	1.300,00	1.350,00
Algodão semi-refinado	1.678,98	1.706,10
Babaçu bruto	3.400,00	3.500,00
Babaçu branqueado	3.650,00	3.750,00
Babaçu refinado	4.100,00	4.200,00
Coco	3.100,00	3.200,00
Palmiste bruto	3.200,00	3.300,00
Palmiste RBD	3.650,00	3.750,00
Soja bruto	1.840,00	1.880,00
Soja bruto degomado	1.940,00	1.990,00
Soja refinado	2.120,00	2.160,00
Girassol bruto	2.050,00	2.100,00
Milho bruto	1.742,40	1.796,85

Informativo Aboissa - Borrás de Refino_2009

<i>Produtos - R\$/Ton.</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Borra de soja	150	200
Borra lavada de soja	400	450
Borra lavada de palma	400	450
Borra de milho	130	160
Borra de amendoim	120	140
Borra de linhaça	130	160
Borra de algodão	30	50
Borra lavada de algodão	400	450
Borra mista	80	100

Informativo Aboissa - Ácidos Graxos Brutos_2009

<i>Produtos - R\$/Ton</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Ácido graxo bruto de algodão	900	1000
Ácido graxo bruto de arroz	1.000,00	1.100,00
Ácido graxo bruto de canola	1.000,00	1.200,00
Ácido graxo DDO	1.200,00	1.300,00
Ácido graxo bruto de girassol	1.000,00	1.100,00
Ácido graxo bruto de linhaça	1.100,00	1.200,00
Ácido graxo bruto de macaúba	1.100,00	1.200,00
Ácido graxo bruto de milho	1.100,00	1.200,00
Ácido graxo bruto de palma	1.300,00	1.400,00
Ácido graxo bruto de sebo	1.200,00	1.300,00
Ácido graxo bruto de soja	1.100,00	1.200,00
Ácido graxo bruto misto	950	1.050,00
Gordura recuperada de soja	900	1.000,00
Óleo recuperado de soja	1.250,00	1.350,00

ANEXO B

1 - Efeitos das condições de operação sobre as características da borra gerada, de acordo com análises de umidade, teor de óleo neutro e ácido graxo total.

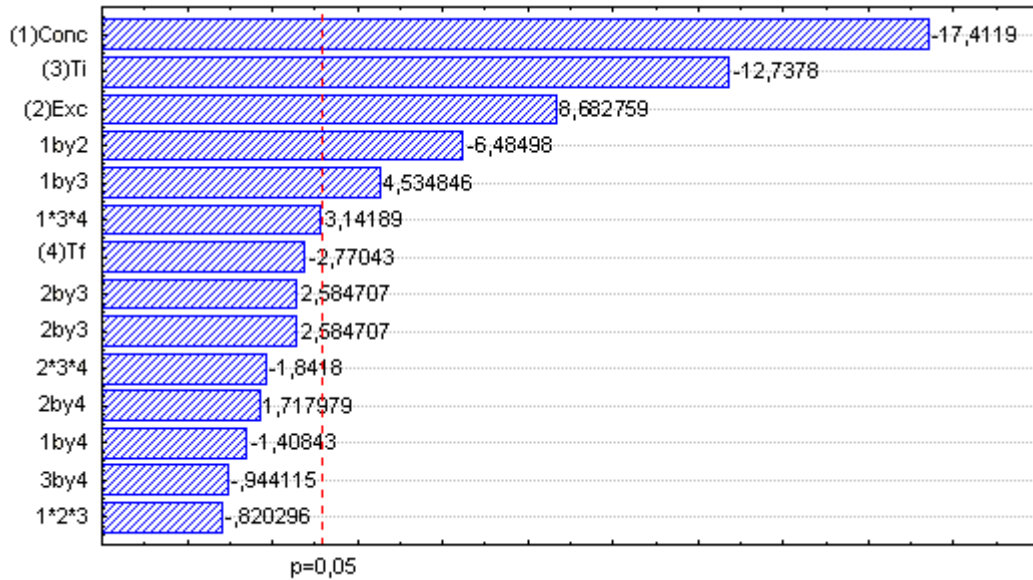


Figura B1: Gráfico de Pareto: Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no **percentual de umidade** contido na borra. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.

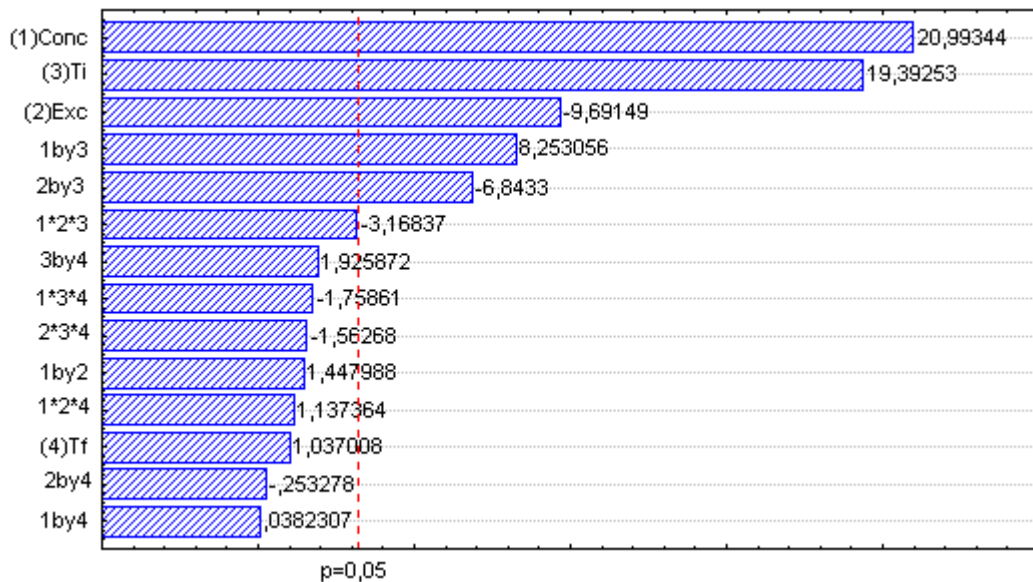


Figura B2: Gráfico de Pareto: Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no **percentual de óleo neutro** contido na borra. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.

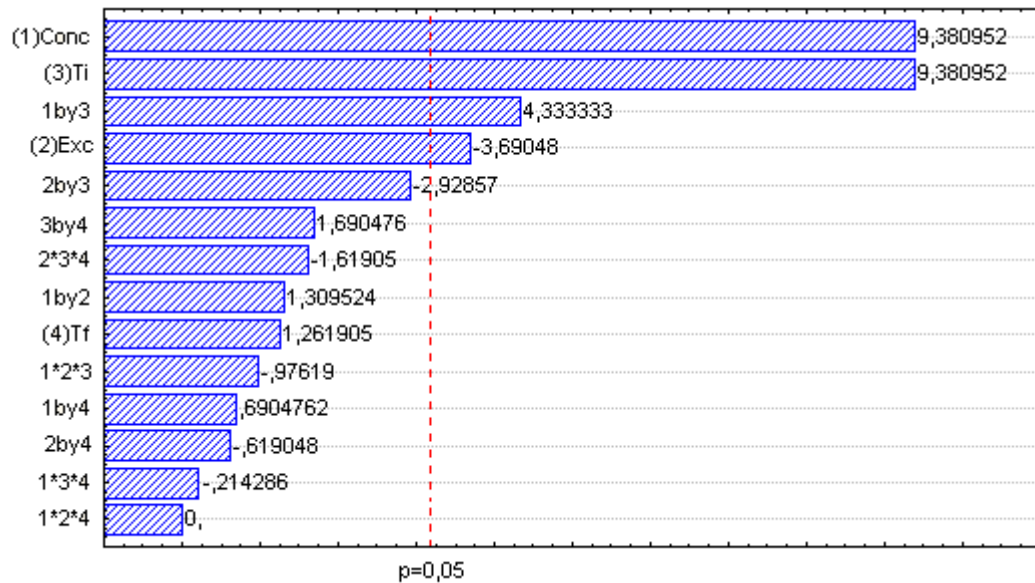


Figura B3: Gráfico de Pareto: Efeitos das diferentes condições de pré-tratamento no percentual de ácido graxo total contido na borra. A linha vertical define o nível de confiança de 95%.

2 – Avaliação dos resultados, de acordo com ANOVA (Análise de Variância).

Tabela B1: Resultados da (ANOVA) para resultado da análise de umidade presentes na borra produzida nas condições do pré-tratamento. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado) $R^2 0,9958$.

Resposta	Umidade				
	Fatores	Soma Quadrática	Média Quadrática	Fcalc	p
(1)Conc		791,016	791,0156	303,1760	0,000413
(2) Excesso		196,701	196,7006	75,3903	0,003215
(3)T. Inicial		423,331	423,3306	162,2518	0,001044
(4)T. Final		20,026	20,0256	7,6753	0,069543
1 * 2		109,726	109,7256	42,0550	0,007443
1 * 3		53,656	53,6556	20,5648	0,020070
1 * 4		5,176	5,1756	1,9837	0,253750
2 * 3		17,431	17,4306	6,6807	0,081447
2 * 4		7,701	7,7006	2,9515	0,184297
3 * 4		2,326	2,3256	0,8914	0,414762
1*2*3		1,756	1,7556	0,6729	0,472155
1*2*4		17,431	17,4306	6,6807	0,081447
1*3*4		25,756	25,7556	9,8715	0,051588
2*3*4		8,851	8,8506	3,3922	0,162747
Erro Residual		7,827	2,6091		
Soma Q. Total		1688,711			

Tabela B2: Resultados da (ANOVA) para resultado da análise do teor de óleo neutro presentes na borra produzida nas condições do pré-tratamento. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado) $R^2 0,9972$.

Resposta	Óleo Neutro			
	Fatores	Soma Quadrática	Média Quadrática	Fcalc
(1)Conc	482,461	482,4612	440,7246	0,000236
(2) Excesso	102,820	102,8196	93,9249	0,002333
(3)T. Inicial	411,684	411,6841	376,0702	0,000300
(4)T. Final	1,177	1,1772	1,0754	0,375981
1 * 2	2,295	2,2952	2,0967	0,243446
1 * 3	74,563	74,5632	68,1129	0,003725
1 * 4	0,002	0,0016	0,0015	0,971906
2 * 3	51,266	51,2656	46,8307	0,006386
2 * 4	0,070	0,0702	0,0641	0,816418
3 * 4	4,060	4,0602	3,7090	0,149772
1*2*3	10,989	10,9892	10,0386	0,050544
1*2*4	1,416	1,4161	1,2936	0,338006
1*3*4	3,386	3,3856	3,0927	0,176883
2*3*4	2,673	2,6732	2,4420	0,216066
Erro Residual	3,284	1,0947		
Soma Q. Total	1152,146			

Tabela B3: Resultados da (ANOVA) para resultado da análise de umidade presentes na borra produzida nas condições do pré-tratamento. $F_{15; 3; 0,95} = 8,703$ (tabelado) $R^2 0,9869$.

Resposta	Ácido Graxo Total			
	Fatores	Soma Quadrática	Média Quadrática	Fcalc
(1)Conc	388,090	388,0900	88,00227	0,002566
(2) Excesso	60,063	60,0625	13,61961	0,034505
(3)T. Inicial	388,090	388,0900	88,00227	0,002566
(4)T. Final	7,023	7,0225	1,59240	0,296170
1 * 2	7,562	7,5625	1,71485	0,281618
1 * 3	82,810	82,8100	18,77778	0,022669
1 * 4	2,103	2,1025	0,47676	0,539520
2 * 3	37,823	37,8225	8,57653	0,061071
2 * 4	1,690	1,6900	0,38322	0,579715
3 * 4	12,603	12,6025	2,85771	0,189517
1*2*3	4,203	4,2025	0,95295	0,400965
1*2*4	0,000	0,0000	0,00000	1,000000
1*3*4	0,202	0,2025	0,04592	0,844063
2*3*4	11,560	11,5600	2,62132	0,203873
Erro Residual	13,230	4,4100		
Soma Q. Total	1003,822			

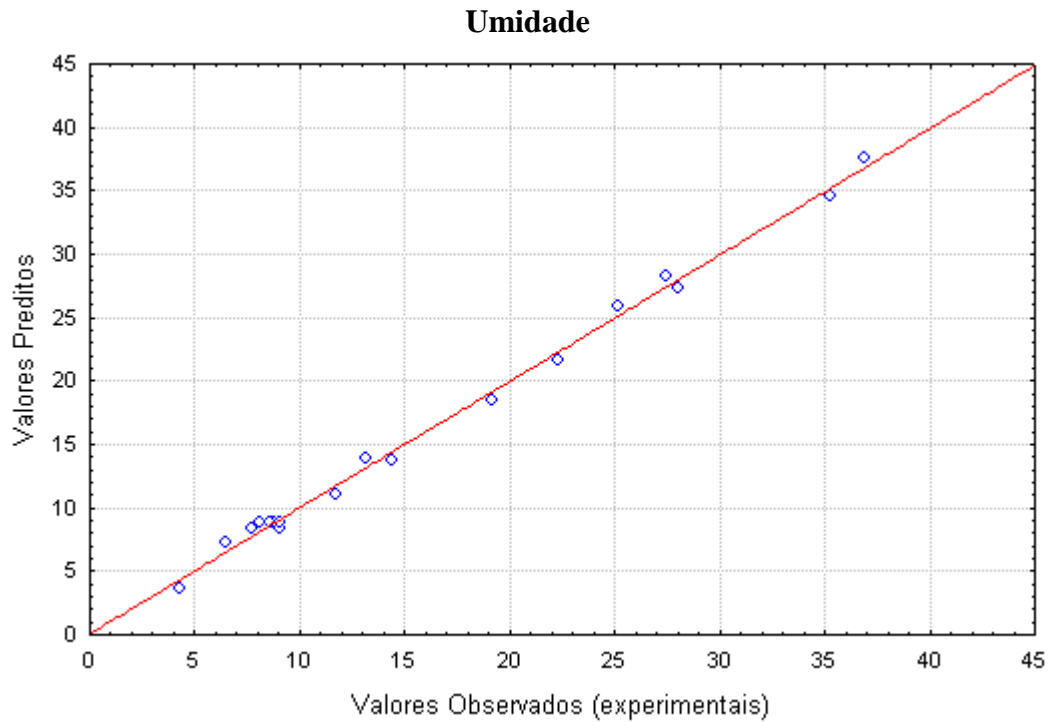


Figura B4: Valores preditos pela regressão linear versus observados (experimentais) para os resultados de caracterização da borra gerada em relação ao percentual de umidade % (p/p).

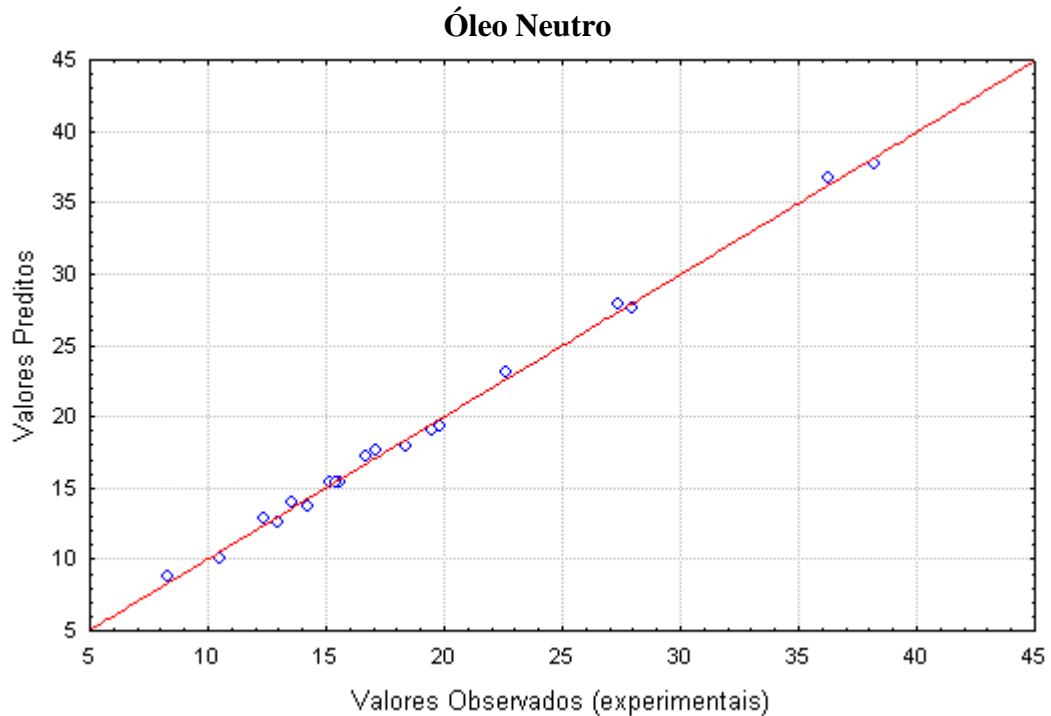


Figura B5: Valores preditos pela regressão linear versus observados (experimentais) para os resultados de caracterização da borra gerada em relação ao percentual de óleo neutro % (p/p).

Ácido Graxo Total

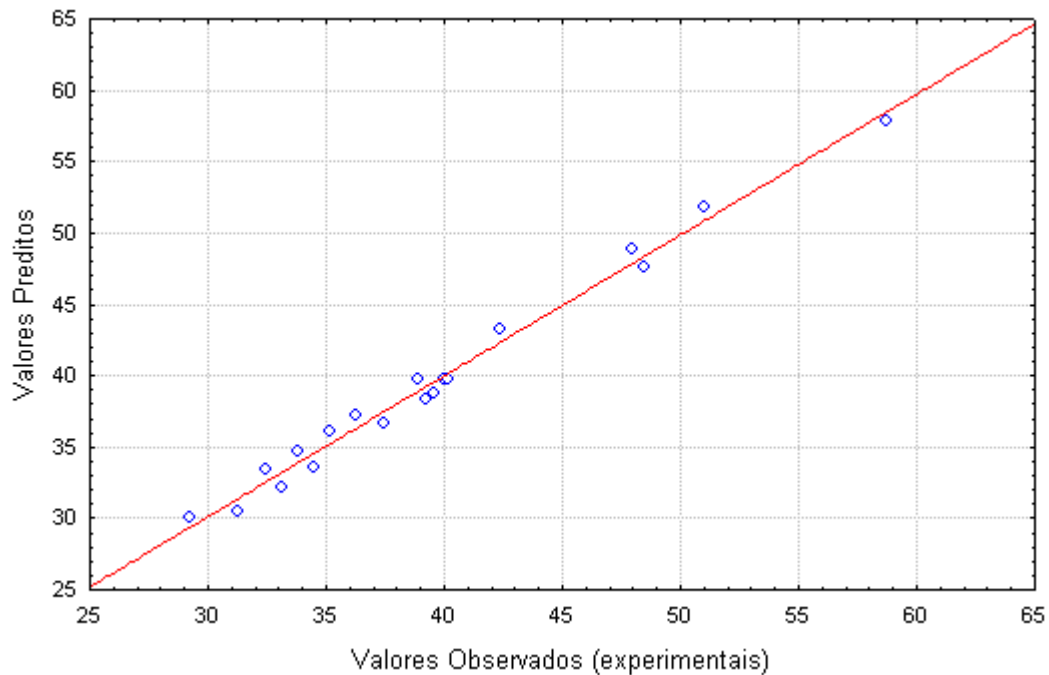


Figura B6: Valores preditos pela regressão linear versus observados (experimentais) para os resultados de caracterização da borra gerada em relação ao percentual de ácido graxo total % (p/p).

Tabela B4: Distribuição dos valores críticos do teste F, (0,05).

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45
3	10,13	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,678	4,619	4,558
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,936
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533	2,459
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308	2,230
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234	2,155
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124