

Denise Tavares Lima de Almeida

Giorgio Spagarino

ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE
ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ EXTRAÍDO COM ETANOL

São Paulo, 2012

Denise Tavares Lima de Almeida

Giorgio Spagarino

ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ EXTRAÍDO COM ETANOL

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de graduação em engenharia

Área de concentração:
Engenharia química.

Orientadora: Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo, 2012

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os que nos ajudaram na elaboração deste trabalho, principalmente a:

Professor Wilson Miguel Salvagnini, que ajudou em toda a parte teórica e experimental.

Professor José Luis Pires Camacho, que auxiliou principalmente na primeira etapa do projeto, quando ainda estava no papel.

Ao senhor Antônio Carlos Monteiro, técnico do laboratório, que nos ajudou muito na parte experimental da última etapa.

RESUMO

O trabalho de conclusão do curso desenvolvido entre os anos de 2011 e 2012 teve como objetivo estudar a possibilidade de dar um maior valor agregado ao resíduo sólido oriundo do consumo de café.

A cada ano o mundo consome uma quantidade de cerca de 8 milhões de toneladas de café. O que poderia acontecer se esta mesma quantidade de café uma vez transformada em borra pudesse ser aproveitada pela sociedade como fonte de energia?

Foi esta questão e a curiosidade por conhecer a resposta sob um ponto de vista tecnológico que motivaram o surgimento do projeto.

Nas primeiras etapas, foi desenvolvida uma pesquisa bibliográfica sobre trabalhos científicos que envolviam o uso de resíduos e da possibilidade de extrair uma matéria-prima aproveitável. Nesta fase foi descoberto que em cada partícula de café se tem uma quantidade de matéria graxa que, como qualquer óleo extraído de uma planta oleaginosa, pode dar origem a um combustível.

As primeiras operações de extração foram realizadas em escala laboratorial (por meio de um Soxhlet) mostrando a real possibilidade de extrair ácidos graxos processáveis posteriormente por meio de uma reação de transesterificação.

Em razão do sucesso nos resultados obtidos, foi desenvolvido um sistema piloto de extração destes ácidos graxos e foi encontrado como solução ótima o uso de um tanque agitado.

Durante esta fase, um estudo termodinâmico do processo de extração foi desenvolvido, mostrando que, no processo de extração, a difusão do óleo do interior da partícula até o bulk do fluido é o processo controlador da transferência de massa. Além disso, por meio de um modelo matemático encontrado em diferentes artigos que tratam de extrações de óleo de plantas oleaginosas, foi obtido um coeficiente experimental de difusividade.

O tanque agitado permitiu extrair uma quantidade suficiente de óleo para ser reagido com etanol em um reator em batelada e testar uma reação de transesterificação.

Diferentes tempos de reações foram estudados e no final, uma reação em duas etapas foi achada como a melhor opção, permitindo uma maior conversão dos ácidos graxos.

Testes experimentais (densidade, viscosidade e poder calorífico) foram efetuados no biodiesel final mostrando que a viscosidade se apresenta acima das especificações da ANP (para uso automotivo). Neste ponto, foi pensada como natural aplicação do nosso 'highly viscous biodiesel', a sua queima nas caldeiras das centrais termoelétricas (pelo fato que as viscosidades requeridas são bem acima daquelas dos combustíveis queimados nos carros) para geração de vapor e assim de eletricidade.

ABSTRACT

This project aims to study how a common residue, such as spent coffee grounds SCGs, may have an additional added value at end-of-life.

The process studied consists in a first leaching stage that accomplished the extraction of fatty acids that, subsequently, were converted in biodiesel through a transesterification stage.

Firstly, it was accomplished the extraction of fatty acids from spent coffee grounds using ethanol as solvent. The solid-liquid extraction was achieved with three leaching extractors: firstly, a study in laboratory scale was carried out, operating with Soxhlet apparatus obtaining roughly 15%wt of oil matter, composed by fatty acids. Subsequently, a large scale pilot extractors have been studied. Two solutions were tested: the former was a fixed bed of coffee grounds where ethanol had been fluxed on the top of the bed, while the latter was a stirred vessel where a defined ratio coffee grounds:ethanol were filled in. Gas chromatogram analyses showed that fatty acids extraction were achieved just with stirred vessel, because of poor mass transfer and heat loss in the fixed bed column. Therefore, using experimental data, it was proved that mass transfer was controlled by internal diffusion within particles and through Fick's law, an empirical diffusion coefficient was calculated.

In the second part, chemical reaction was carried out using the extracted oil and ethanol as reagents. Gas chromatogram analyses has shown that with a second stage transesterification, higher conversion of fatty acids are achieved.

Properties analysis have shown that the biodiesel obtained was highly viscous: hence the infeasible use for automotive industry, but the feasible use as fuel for power thermal station or marine application.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Quantidade de petróleo remanescente, expresso em anos (fonte: BP).....	16
Figura 2 - Quantidade de petróleo remanescente, expresso em anos (fonte: IEA).....	17
Figura 3 - Histórico do preço de petróleo (Fonte: BP).....	18
Figura 4 - Histórico das emissões de CO ₂ a partir da combustão de petróleo	19
Figura 5 - Reação de transesterificação usando etanol como álcool	21
Figura 6: Esquema de produção de biodiesel e de pellets de combustível a partir de borra de café	24
Figura 7 – Histórico da produção de café no Brasil, Vietnã e Colômbia	27
Figura 8 - ácido palmítico – estrutura molecular	29
Figura 9- Ácido esteárico – estrutura molecular.....	30
Figura 10 – Ácido oleico – estrutura molecular	30
Figura 11 - Ácido linoleico – estrutura molecular	31
Figura 12 - Ácido Linolênico – estrutura molecular	32
Figura 13 - Solubilidade do ácido palmítico em etanol.....	34
Figura 14- Solubilidade ácido esteárico em etanol	36
Figura 15 –Prensa parafuso para óleos vegetais.....	40
Figura 16 – Esquema de extração em leito fixo	43
Figura 17 - Soxhlet	43
Figura 18 – Extrator Hildebrandt	44
Figura 19 –Extrator Kennedy.....	44
Figura 20 – Extrator Bonotto	45
Figura 21 – Exemplo de tanque agitado em batelada.....	46
Figura 22 – Estudo da cinética de secagem de borra de	48
Figura 23- Curva de extração do óleo da borra de café utilizando o extrator Soxhlet	50

Figura 24 – Aspecto da borra de café antes da extração	51
Figura 25 – Aspecto da borra de café após a extração	51
Figura 26 - Cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraída com etanol anidro	52
Figura 27 – Ampliação da faixa em destaque na figura 26	52
Figura 28 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraída da borra de café com etanol hidratado	53
Figura 29 - Ampliação da faixa em destaque na figura 28	53
Figura 30 – Esquema de extração em leito fixo	54
Figura 31 – Valores experimentais e empíricos da queda de pressão no leito fixo	56
Figura 32 – Estrutura da disposição das partículas do leito fixo, antes e depois de um aumento da velocidade de escoamento	57
Figura 33 – Curva de extração para o leito fixo	58
Figura 34 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído no leito fixo com etanol anidro	58
Figura 35 –Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído no leito fixo com etanol hidratado	59
Figura 36 – Esquema experimental de tanque agitado.....	60
Figura 37 - Curvas de extração de óleo de borra de café para o processo em batelada.....	61
Figura 38 - Cromatograma obtido na análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído a partir de 250 gramas de borra de café em tanque agitado	62
Figura 39 – Cromatograma obtido na análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído a partir de 500 gramas de borra de café em tanque agitado	62
Figura 40 – Aspecto do óleo extraído de borra de café em tanque agitado após evaporação total do etanol excedente	64
Figura 41 - Representação de uma partícula de borra de café e as zonas e camadas de difusão formadas	65
Figura 42 - Fator de Potência em função do Reynolds e do tipo de agitador e tanque usado	66
Figura 43 – Curva para obtenção do fator de correção E	68

Figura 44 – Fração não extraída de óleo presente na fase sólida em função do tempo	73
Figura 45 – Aspecto da estrutura e morfologia das partículas da borra de café obtida por SEM	74
Figura 46 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa do produto da transesterificação – fase superior (tempo de reação: 30 minutos) do óleo extraído da borra de café	79
Figura 47 – Cromatograma da análise por cromatografia gasosa do produto da transesterificação – fase superior - (tempo de reação: 60 minutos) do óleo extraído de borra de café	79
Figura 48 – Cromatograma obtido na análise por CG do produto da segunda etapa da reação de transesterificação do óleo extraído de borra de café	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder calorífico de diversos resíduos de agricultura.	23
Tabela 2 - Histórico da produção de café de 2006 a 2011, por país	25
Tabela 3 - composição do café	27
Tabela 4 - Composição da fração de lipídeos	28
Tabela 5 – Composição de ácidos graxos no café	29
Tabela 6 - Solubilidade de ácido palmítico em etanol anidro	33
Tabela 7 - Solubilidade de ácido paltímico em etanol hidratado.....	33
Tabela 8- Solubilidade ácido esteárico em etanol anidro.....	34
Tabela 9 – Solubilidade de ácido esteárico em etanol hidratado.....	35
Tabela 10 - Solubilidade de ácido linoleico em etanol hidratado	36
Tabela 11 – Solubilidade de ácido oleico em etanol hidratado	36
Tabela 12 - Exemplos de composições oleicas em sementes e uso final do produto.....	38
Tabela 13 - Exemplos da composição de óleo e uso final de algumas fontes de óleo vegetal	39
Tabela 14 - Medida da massa das amostras de borra de café após passar certo tempo na estufa	47
Tabela 15 - Resultados da extração de óleo da borra de café com soxhlet, usando etanol anidro	49
Tabela 16 - Resultados da extração de óleo da borra de café com soxhlet, usando etanol hidratado	49
Tabela 17 – Queda de pressão em função da velocidade (Ergun).....	55
Tabela 18 – Resultados experimentais de queda de pressão em função da velocidade.....	56
Tabela 19 – Massa de óleo extraído de borra de café por litro de solvente em função do tempo de extração num tanque agitado	60
Tabela 20 – Dados de extração de óleo de borra de café para diferentes quantidades de matéria-prima....	61
Tabela 21 – Composição do óleo da borra de café extraído em tanque agitado	63
Tabela 22 – Características para a utilização das curvas de Fig.42.....	66

Tabela 23. Parâmetros adimensionais para tanque agitado.....	67
Tabela 24 - Coeficientes de transferência de massa para tanque agitado.....	68
Tabela 25: Correlações (equações) para determinar o coeficiente de transferência de massa para escoamento em leito fixo.....	69
Tabela 26 – Coeficiente de transferência de massa na extração de óleo de borra de café calculado a partir de dados experimentais.....	71
Tabela 27 –Valores da difusividade do óleo a partir de borra de café a partir de dados experimentais	74
Tabela 28 – Condições de reação da segunda etapa de transesterificação	80
Tabela 29 – Propriedades do biodiesel obtido do óleo extraído de borra de café.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS

g	aceleração da gravidade
	altura do fluido em regime permanente
L	altura do leito
	capacidade calorífica do calorímetro
K _v	constante do capilar de Fenske
	densidade da água
	densidade do fluido
	densidade da mistura óleo e etanol
	densidade da suspensão
	diâmetro equivalente da partícula
	diâmetro da partícula
	diâmetro do rotor
	diâmetro do tanque
	diferença entre as densidades da partícula pura e da partícula em solução
	difusividade
	esfericidade da partícula
E	fator de correção de k _D
	fator de potência
	número de Froud
	número de Reynolds
	número de Schimidt
	número de Sherwood
P _o	número de potência
	peso do picnômetro com a amostra
	peso do picnômetro vazio
	peso do picnômetro com água
	poder calorífico superior
	porosidade do leito fixo.
P	potência
e	porosidade da partícula
	queda de pressão
N	velocidade de rotação
	velocidade superficial do fluido

velocidade terminal

viscosidade cinemática da mistura

viscosidade cinemática da suspensão

viscosidade dinâmica do fluido

viscosidade dinâmica da mistura óleo e etanol

viscosidade dinâmica da suspensão

taxa de dissipação de energia

SUMÁRIO

1. Introdução.....	16
1.1 Reservas comprovadas de Petróleo	16
1.2 Preço do Petróleo	17
1.3 Emissões Atmosféricas	18
2. Revisão Bibliográfica.....	20
2.1 “O que é biodiesel?” [9]	20
2.2 História do Biodiesel	22
2.3 Borra de café como matéria-prima versátil.....	22
2.4 A produção de café em todo o mundo	24
2.4.1 Composição do Café	27
2.4.1.1 Principais ácidos graxos presentes na composição de café [48].....	29
2.5 Etanol como Solvente.....	32
2.5.1 Solubilidade do ácido palmítico em etanol	33
2.5.2 Solubilidade do ácido esteárico em etanol	34
2.5.3 Solubilidade do ácido linoleico em etanol.....	36
2.5.4 Solubilidade do ácido oleico em etanol	36
2.6 Obtenção de gorduras e óleos[61]	37
2.6.1 Esmagamento de grãos [62].....	38
2.6.2 Extração de óleo de sementes oleaginosas	39
2.6.2.3 Extração combinada com pré-prensagem e uso de solvente	41
2.6.2.4 Extração com solvente	41

2.6.2.4.1	Tempo de Contato	42
2.6.2.4.2	Temperatura de Extração	42
2.6.2.4.3	Tipos de Extratores para Extração com Solvente	42
2.6.2.4.3.1	Extrator por percolação	42
2.6.2.4.3.2	Extrator por Imersão	44
2.6.2.4.3.3	Extração a alta pressão	46
3.	Estudos realizados nas diferentes etapas e processos	47
3.1	Secagem da borra de café	47
3.2	Extração do óleo de borra de café	48
3.2.1	Extração com Soxhlet.....	48
3.2.2	Extração em leito fixo	54
3.2.3	Extração em batelada, em tanque agitado.....	59
3.3	Comparação entre a transferência de massa no tanque agitado e na coluna de leito fixo	64
3.3.1	Transferência de massa no tanque agitado	65
3.3.2	Transferência de massa em leito fixo	69
3.3.3	Avaliação da resistência à transferência de massa	70
3.3.4	Avaliação da difusividade	72
3.4	Reação de transesterificação	75
3.4.1	Escolha do catalisador.....	75
3.4.2	Reação de transesterificação (Tempo: 30 minutos).....	77
3.4.3	Reação de transesterificação (tempo: 60 minutos).....	79
3.4.4	Transesterificação em dois estágios	80
4.	Resultados obtidos	82

4.1	Propriedades do Biodiesel.....	82
4.2	Fornecimento de energia térmica associada à queima de borra de café	83
5.	Conclusões.....	85
6.	Referências bibliográficas	107

1. Introdução

Desde a revolução industrial, em meados do século XVIII e início do século XIX, a energia tem se tornado um fator indispensável para preservar o crescimento econômico, suportar as necessidades da sociedade e acompanhar as mudanças de seu padrão de vida. A maior parte da energia primária global deriva da energia fóssil, que é proveniente da decomposição de animais e plantas por milhares de anos. Como não é possível reconstituir esta fonte de energia dentro da escala de tempo da vida humana, considera-se esta uma fonte de energia não renovável.

A partir disso é possível destacar três principais motivos para considerar o biodiesel como um agente importante nas futuras políticas energéticas mundiais: reservas comprovadas, preço do petróleo e emissões atmosféricas.

1.1 Reservas comprovadas de Petróleo

De acordo com a definição, o petróleo é uma fonte de energia não renovável e o emprego de petróleo como matriz energética para suprir as necessidades energéticas humanas depende principalmente de dois fatores:

- Quantidade de petróleo disponível na Terra (expresso em barris);
- Taxa de extração de petróleo (produção expressa em barris por ano).

O tempo útil do petróleo como recurso energético pode ser expresso através da relação R/P, na qual R é a quantidade de reservas existentes na Terra e P é a produção. Dados históricos desta relação para seis regiões do mundo, segundo a companhia *British Petroleum (BP)*[1] e U.S Energy Information Administration (EIA)[2], estão apresentados nos gráficos abaixo.

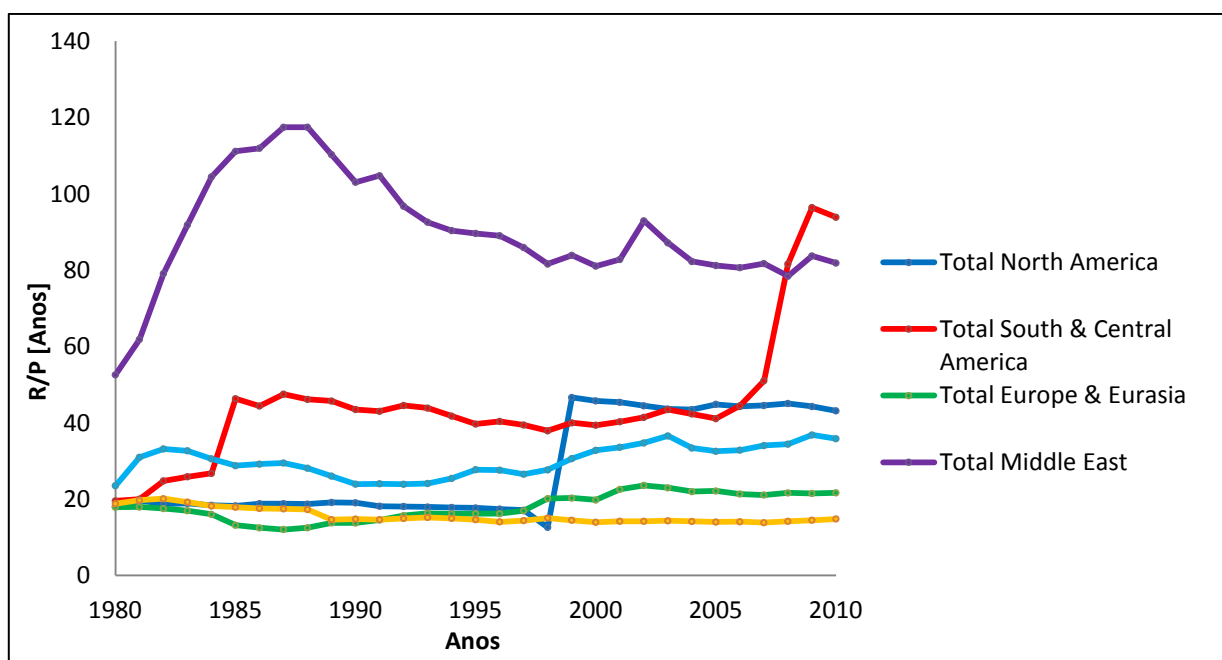


Figura 1 - Quantidade de petróleo remanescente, expresso em anos (fonte: BP)

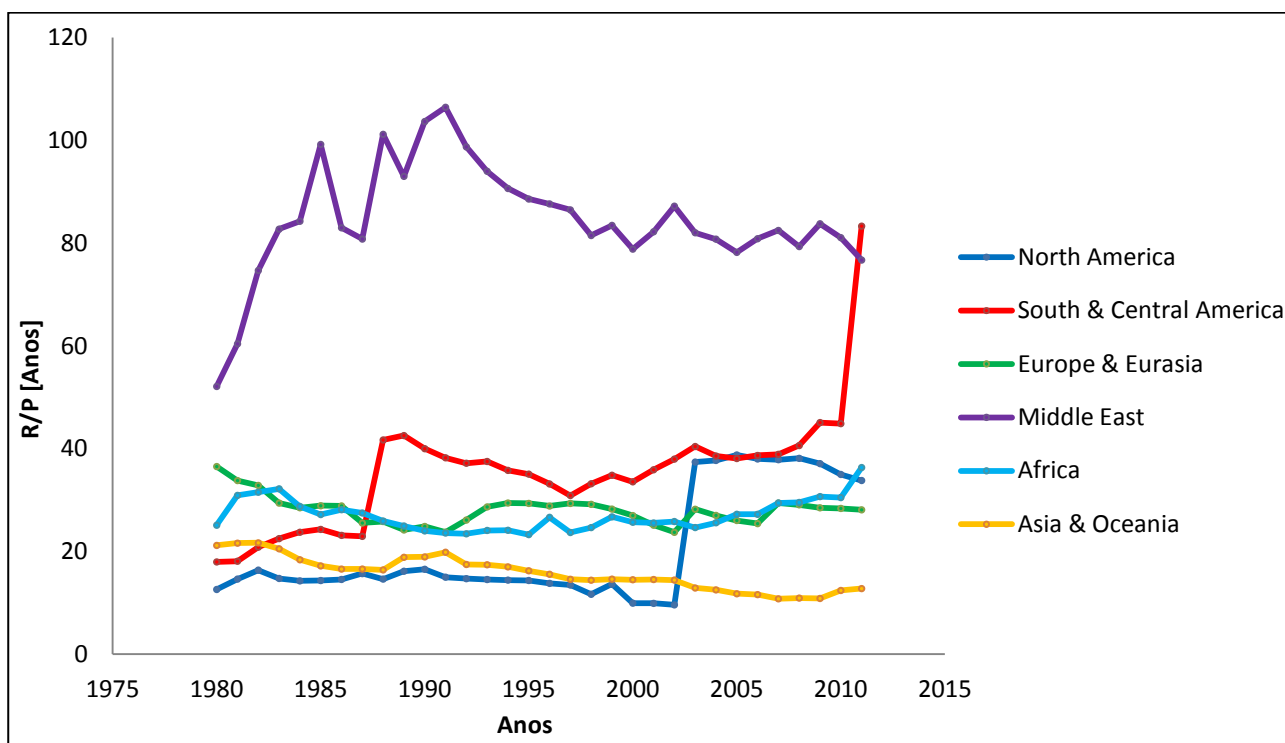


Figura 2 - Quantidade de petróleo remanescente, expresso em anos (fonte: IEA)

Como mostrado nas figuras 1 e 2, a Europa e Eurásia têm um tempo limitado de aproximadamente 20 anos, enquanto a África e América do Norte possuem cerca de 40 anos, esta última graças à descoberta de reservas no Canadá em 2003.

As regiões do Oriente Médio (especialmente Arábia Saudita, Irã, Iraque e Kuwait), América do Sul e Central (principalmente Venezuela e Brasil) são as únicas terras nas quais essa deficiência é limitada, por causa de maior disponibilidade de recursos. Sobretudo no Brasil, depois da descoberta do pré-sal, cujas dimensões são cerca de 800 km na costa brasileira (do estado de Santa Catarina de costa a costa do Espírito Santo) e 200 km de largura, significando reservas de mais de 50 bilhões de barris de petróleo, um volume quatro vezes maior do que as atuais reservas nacionais, cerca de 14 bilhões de barris [3]. Com isto o Brasil torna-se a oitava reserva mundial de petróleo. Desta forma, há a possibilidade de usar esta fonte por mais tempo, considerando curto prazo (menos de 100 anos), mas em longo prazo o petróleo não será suficiente, fazendo com que a política energética de todos os países devam incluir outras fontes de energia, a fim de substituí-lo.

1.2 Preço do Petróleo

O segundo ponto crucial é o preço do petróleo, que depende da demanda global, por isso é estritamente ligado à condição macroeconômica global. O histórico do preço do petróleo bruto é o seguinte [1].

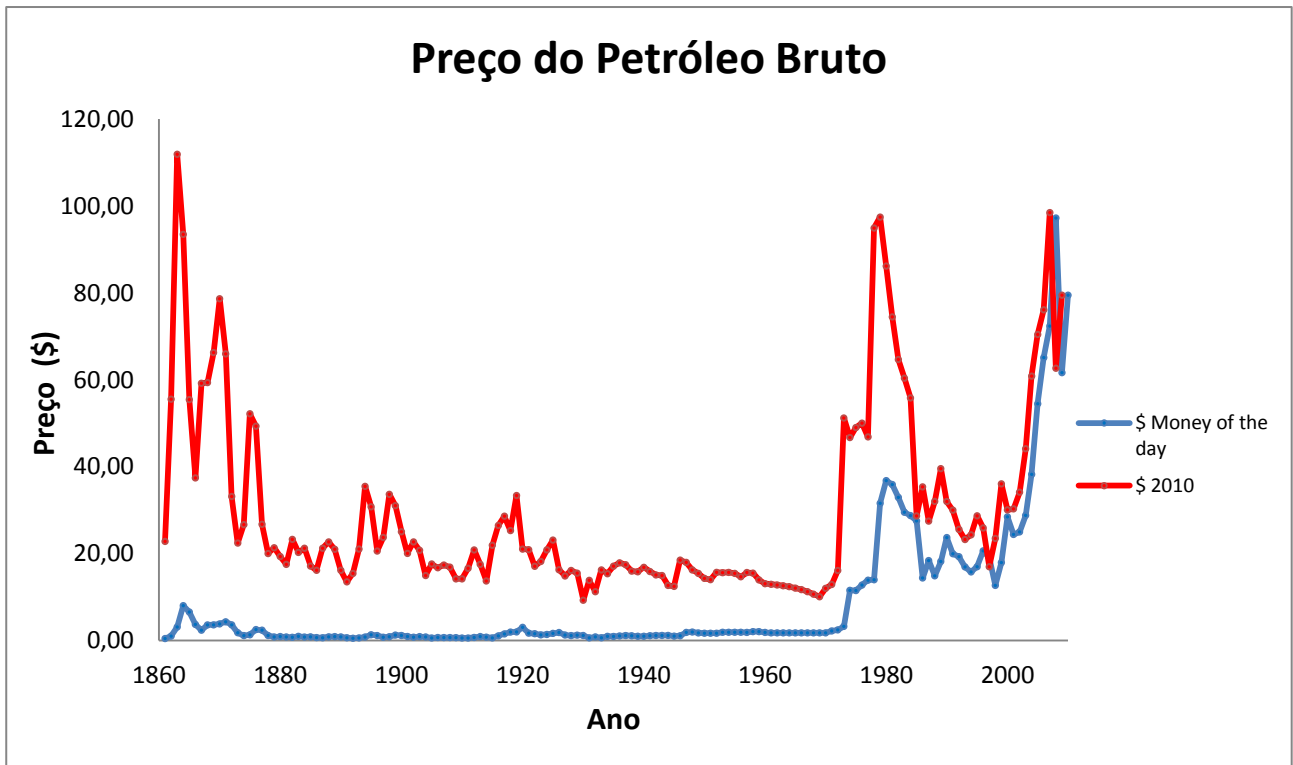


Figura 3 - Histórico do preço de petróleo (Fonte: BP)

Ao observar o gráfico, é possível observar grande oscilação do preço do petróleo ao longo do século XX, ocasionada por crises ou conflitos nos países produtores ou controladores do mercado petrolífero. Como por exemplo, devido à guerra de Yom Kippur (1973), a revolução iraniana (1979) e a invasão do Iraque (2003), o preço do petróleo sofreu, nesses períodos, aumentos abruptos.

Frente a isto, os países com recursos petrolíferos escassos ou nulos devem ter a possibilidade de utilizar os combustíveis renováveis como substitutos aos fósseis, a fim de criar uma matriz energética mais ampla e menos centralizada.

Um exemplo famoso aconteceu no Brasil entre as duas crises do petróleo. Em 1975, a estratégia do governo brasileiro não foi reduzir o consumo de energia, mas sim manter o crescimento econômico e, portanto, o objetivo era substituir o petróleo importado por fonte nacional [4]. A solução foi utilizar cana de açúcar para a produção de etanol, a partir do conhecimento prévio da produção de cachaça.

1.3 Emissões Atmosféricas

Outro ponto positivo dos combustíveis renováveis é a redução de emissões globais quando queimados. No gráfico seguinte [2] é apresentada a quantidade (expressa em milhões de toneladas) de CO₂ emitido pela combustão de petróleo.

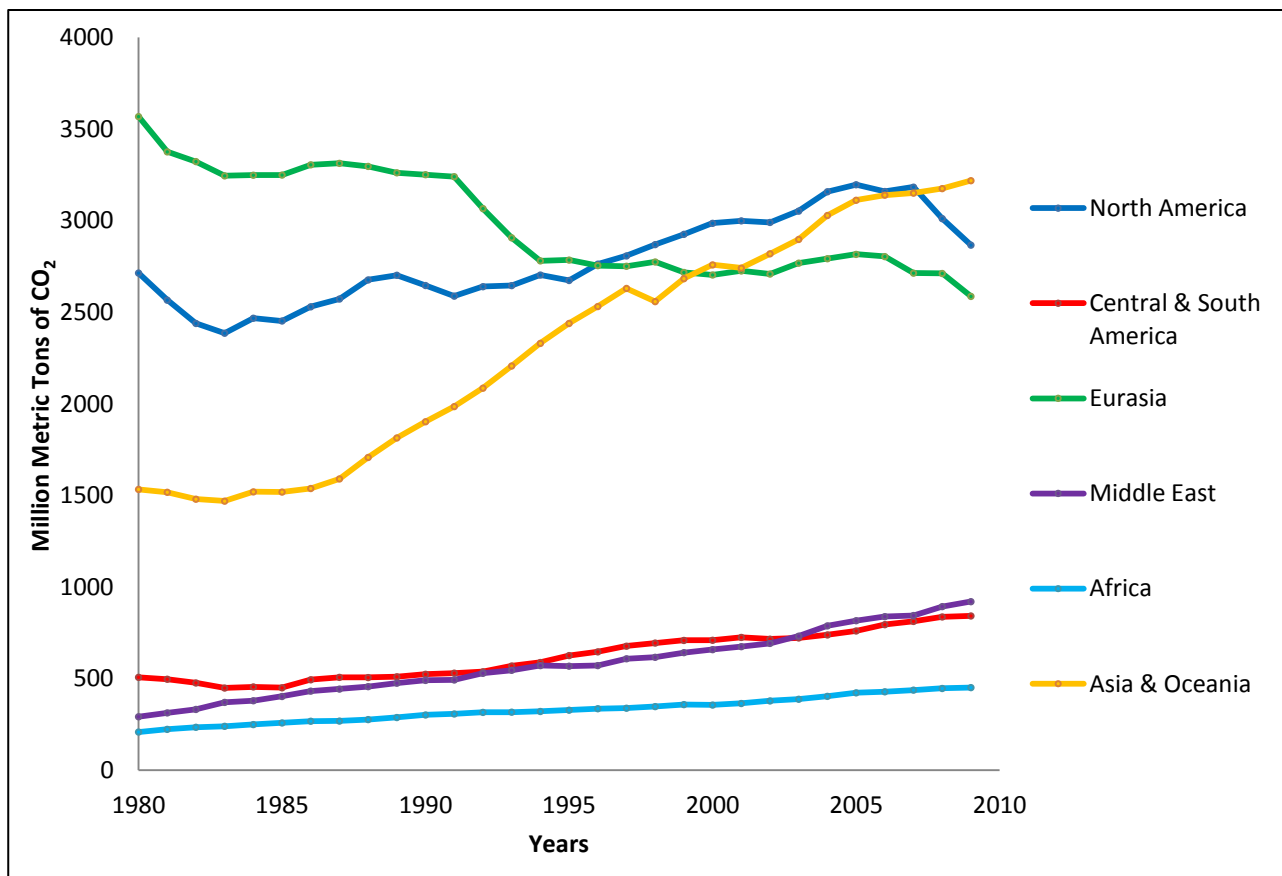


Figura 4 - Histórico das emissões de CO₂ a partir da combustão de petróleo

Como esperado, a Europa e a América do Norte são os principais consumidores de petróleo e, portanto, estão entre os maiores responsáveis pela emissão de dióxido de carbono. Esta figura mostra também que a Ásia e Oceania são, juntas, atualmente, a maior região poluidora. É possível associar o aumento de suas emissões com o crescimento econômico da Índia e principalmente da China.

Com relação às emissões de biodiesel, há diversas vantagens quando comparadas às emissões do diesel provindo de petróleo.

Em primeiro lugar, pode-se considerar uma redução de 100% do dióxido de enxofre gerado, uma vez que o biodiesel possui origem vegetal e não contém enxofre. As emissões de CO para a combustão de biodiesel em motores a diesel são de 40% a 50% inferiores às emissões para os motores a diesel convencionais, devido à presença de moléculas de oxigênio no biodiesel, principalmente no éster metílico ou etílico, que ajudam a obter uma combustão completa. A diminuição de hidrocarbonetos não queimados também ocorre porque a combustão ocorre completamente, uma vez que as cadeias de carbono-hidrogênio e de oxigênio nos ésteres ajudam na formação de CO₂ e água, ao contrário do que ocorre com o diesel [5,6].

As emissões de material particulado (MP) são reduzidas de 35% a 45% quando comparadas à operação com óleo diesel [7]. Esta redução pode ser atribuída a dois fatores: o primeiro ocasionado pela ausência de aromáticos no biodiesel, e o segundo, por este último possuir um teor de enxofre muito mais baixo do que o diesel de petróleo. Sabe-se que a presença de aromáticos contribui bastante para a geração de materiais particulados, desta forma, a queima de biodiesel reduz estas emissões devido à menor

presença (de 20% a 30% mais baixas) de aromáticos do que em óleo diesel. Ao diminuir o teor de enxofre, há uma redução da quantidade de sulfato, reduzindo assim a emissão de partículas.

O caso de CO₂ é diferente em comparação com outros agentes poluentes. As emissões geradas pelo biodiesel durante a combustão em motores de combustão interna ou caldeiras são "recicláveis" através da fotossíntese vegetal. O dióxido de carbono é liberado na atmosfera quando o biodiesel é queimado e é incorporado pelas plantas em crescimento, que são posteriormente transformados em combustível. Assim, o biodiesel também ajuda a mitigar o aquecimento global [8].

As emissões de NOx formadas em um motor são altamente dependentes da temperatura de combustão, juntamente com a concentração de oxigênio presente nos produtos de combustão. As emissões de NOx oriundas da queima de biodiesel são geralmente um pouco maiores do que as provenientes da queima de diesel de petróleo. Isto ocorre porque o biodiesel tem um menor tempo de ignição e, portanto, avança o início da combustão, aumentando o pico de pressão e de temperatura, resultando em maior formação de NOx. No entanto, as emissões de NOx do biodiesel podem ser geridas de forma eficaz e esta diferença pode ser eliminada pela otimização do equipamento ou emprego de filtros catalíticos.

Neste cenário, a perspectiva de biodiesel é muito promissora como fonte de energia mais limpa, considerando aspectos ambientais e de saúde.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 “O que é biodiesel?” [9]

Biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel produzidos por reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool. Os principais componentes de óleos vegetais e gorduras animais são triglicerídeos. Quimicamente, triglicerídeos são triésteres obtidos a partir de uma reação entre ácidos graxos e glicerol (também chamado de glicerina). Os triglicerídeos de óleos vegetais e de gorduras animais variam com o tipo de ácidos graxos correspondentes a eles. Esses ácidos possuem diferentes propriedades físicas e químicas, assim, o perfil de ácidos graxos é o principal parâmetro que influencia as propriedades correspondentes de um óleo vegetal ou gordura animal. Para obter biodiesel, o óleo vegetal (ou gordura animal) é submetido a uma reação química denominada transesterificação. Nesta reação, o óleo vegetal (ou gordura animal) reage na presença de um catalisador (geralmente alcalino) com um álcool (geralmente metanol) para gerar os ésteres de alquila (para o metanol, os ésteres metílicos) e o glicerol (ou glicerina). A Figura 5 descreve a reação de transesterificação.

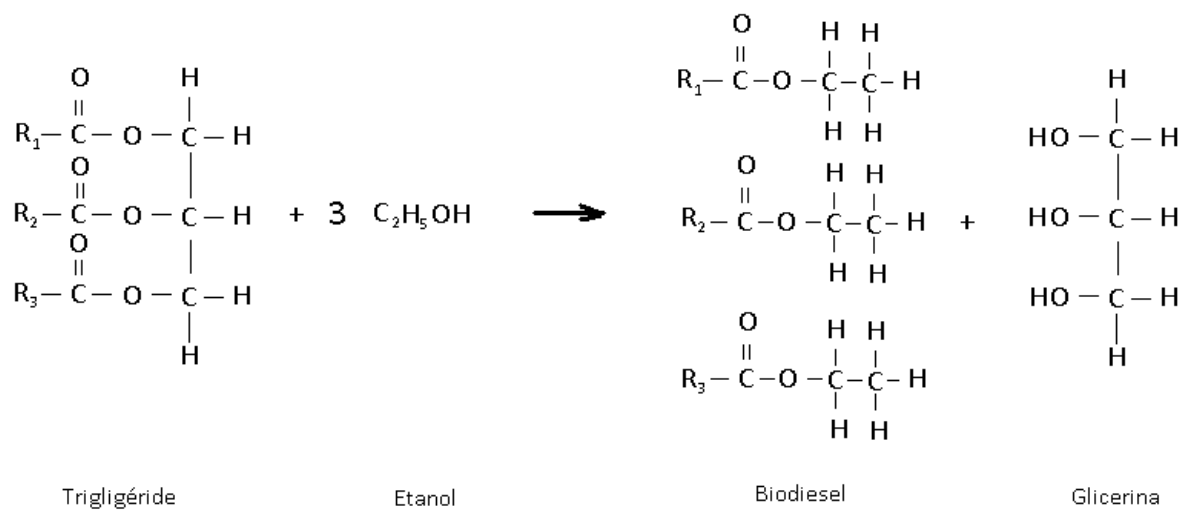


Figura 5 - Reação de transesterificação usando etanol como álcool

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem óleos vegetais mais comuns (por exemplo, soja, algodão, palma, amendoim, semente de canola, girassol, coco) e gorduras animais (geralmente sebo), bem como óleos usados (por exemplo, óleos de fritura). A escolha da matéria-prima depende muito da localização geográfica em que se deseja produzir o combustível. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, alterações no processo de produção podem ser necessárias.

A principal razão pela qual os óleos vegetais e gorduras animais são transesterificados a ésteres de alquila (biodiesel) é que a viscosidade cinemática do biodiesel é muito mais próxima da do petrodiesel. A alta viscosidade dos óleos e gorduras brutos leva a problemas operacionais no motor a diesel, tais como desgaste em várias peças do motor. Embora existam motores nos quais é possível utilizar óleos brutos, a grande maioria dos motores exige que o combustível possua menor viscosidade.

Os alcoóis mais frequentemente utilizados são metanol e, em menor extensão, o etanol. Outros alcoóis também podem ser usados, por exemplo propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol, alcoóis ramificados e octanol, mas o custo é muito maior. Quanto à escolha entre metanol e etanol, o primeiro é mais barato, mais reativo e os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) produzidos são mais voláteis do que de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE). No entanto, o etanol é menos tóxico e é considerado mais renovável porque podem ser facilmente produzidos a partir de fontes renováveis por fermentação. Em contraste, o metanol é atualmente produzido principalmente a partir de fontes fósseis não renováveis, como o gás natural. Biodiesel é miscível com óleo diesel em qualquer proporção. Em muitos países, isso levou à utilização de misturas de biodiesel com diesel de petróleo em vez de biodiesel puro. É importante ressaltar que essas misturas com óleo diesel não são o biodiesel. Muitas vezes as misturas entre estes dois combustíveis são indicadas por siglas como B20, o que indica uma mistura de 20% de biodiesel ao óleo diesel. E também, deve-se notar que os óleos vegetais e gorduras animais brutos também não devem ser chamados de "biodiesel".

2.2 História do Biodiesel

O conceito de utilização de biocombustíveis em motores a diesel originou-se com a demonstração do primeiro motor diesel pelo seu inventor, Rudolf Diesel, na Exposição Mundial em Paris, em 1900, usando óleo de amendoim como combustível [10-11]. As idéias de Diesel foram importantes para a agricultura e sua invenção forneceu as bases para uma sociedade alimentada com combustível renovável, limpo e produzido localmente. No entanto, o uso de óleos vegetais continuou até 1920, quando os combustíveis derivados do petróleo eliminaram os óleos vegetais do mercado devido ao preço mais barato, maior disponibilidade e subsídios do governo. Apesar disso, durante o período de 1930 e 1940, particularmente durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram usados em situações de emergência para substituir diesel [12-13]. O motor a diesel foi modificado para funcionar com o menor consumo de combustível de menor viscosidade do petróleo, agora conhecido como *óleo diesel*. Alguns cientistas tentaram usar óleos vegetais em motores de ignição por compressão, mas os resultados não foram favoráveis. Os principais temas foram a sua alta viscosidade e baixa volatilidade que dificulta a combustão. Estas propriedades desfavoráveis são responsáveis pela obstrução das linhas de combustível e injetores de combustível, depósitos de carbono sobre os anéis de pistão, e incrustações no pistão [14-17].

Além disso, devido ao fornecimento abundante de diesel de petróleo, não houve grande incentivo à pesquisa e desenvolvimento de óleos vegetais como combustíveis, não tendo então prosseguimento. Atentou-se para esse tipo de combustível apenas recentemente, quando se percebeu que os combustíveis de petróleo estão cada vez mais escassos e que substitutos renováveis devem ser identificados [18-20]. Como dito anteriormente, biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel produzidos por reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool.

A transesterificação de um óleo vegetal foi realizada em 1853 pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick, muitos anos antes do primeiro motor diesel se tornar funcional. O processo de transesterificação pode converter os óleos vegetais para os seus ésteres de alquila e reduzir a viscosidade para o nível do óleo diesel. Portanto, tornou-se o processo mais viável para transformar os óleos vegetais em combustível para uso em motores existentes, sem modificações. O cientista belga Charles G. Chavanne obteve uma patente de "procedimento de transformação de óleo vegetal para seu uso como combustível", em 1937. Portanto, o conceito que hoje é conhecido como biodiesel havia sido proposto pela primeira vez há 75 anos.

2.3 Borra de café como matéria-prima versátil

A importância do café na economia mundial é incontestável por ser um dos mais valiosos produtos primários no comércio mundial. Seu cultivo, processamento, comércio, transporte, comercialização cria emprego para milhões de pessoas em todo o mundo. O café é crucial para a economia e política de muitos países em desenvolvimento.

Como uma consequência deste mercado em crescimento, a indústria do café é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, sendo a borra de café, o principal. Encontrar alternativas para o uso deste resíduo é de grande importância porque ele apresenta caráter tóxico e potencial para desenvolvimento de microorganismos, podendo então dissipar doenças, caso seja disposto inadequadamente.

Ainda há poucos relatos sobre o uso de borra de café como matéria-prima para outros processos. A valorização da borra de café é interessante do ponto de vista dos três pilares da sustentabilidade: o ambiental, o social e o econômico, porque traria benefícios como:

- reduzir o impacto ambiental pela diminuição de toxicidade;
- agregar valor a um resíduo; e
- criar mais empregos.

Embora algumas tentativas tenham sido feitas para reutilizar a borra de café, mais pesquisas são necessárias para elucidar o potencial destes resíduos de café em bioprocessos, principalmente na área da tecnologia de fermentação, explorando todas as suas possíveis aplicações. A borra de café é rica em polissacarídeos, proteínas e minerais e, portanto, são substratos de alto valor biotecnológico [21].

Em alguns casos, a borra de café é utilizada como combustível em caldeiras industriais da mesma indústria devido ao seu alto poder calorífico de aproximadamente 5000 - 6000 kcal / kg, que é comparável com outros resíduos agro-industriais.

Tabela 1 – Poder calorífico de diversos resíduos de agricultura.

Material	Poder Calorífico	Autor
Caulés de Juta	4619,10	Kumar et al.[22]
Casca de arroz	3805,30	Kumar et al.[22]
Fibra de coco	4707,83	Kumar et al.[22]
Palha de trigo	4185,02	Kumar et al.[22]
Galhos de algodoeiro	3750,00	Kumar et al.[22]
Espiga de milho	3804,35	Kumar et al.[22]
Bagaço de cana-de-açúcar	4470,59 – 4600,00	Anon[23]
Madeira	5450,00	Anon[23]
Borra de café	5960,00	Anon[23]

Entretanto, deve-se prestar atenção ao material particulado gerado, porque ele pode afetar a qualidade do ar em regiões próximas às indústrias[24].

A possibilidade de utilizar borra de café como ração animal para ruminantes, porcos, galinhas e coelhos [25-26] foi estudada, mas o alto teor de lignina ($\approx 25\%$) neste material foi considerado um fator limitante para a sua aplicação [27]. Alternativas mais valiosas para a borra de café foram recentemente avaliadas. Em um estudo realizado por Kondamudi et al. [28], demonstrou-se que SCG pode ser usado como uma fonte potencial para produzir biodiesel e *pellets* de combustível, entre outros, produtos de maior valor agregado, tais como H₂ e etanol (Fig.6). O resíduo sólido remanescente pode ser usado para produzir etanol [29] e *pellets* de combustível [28].

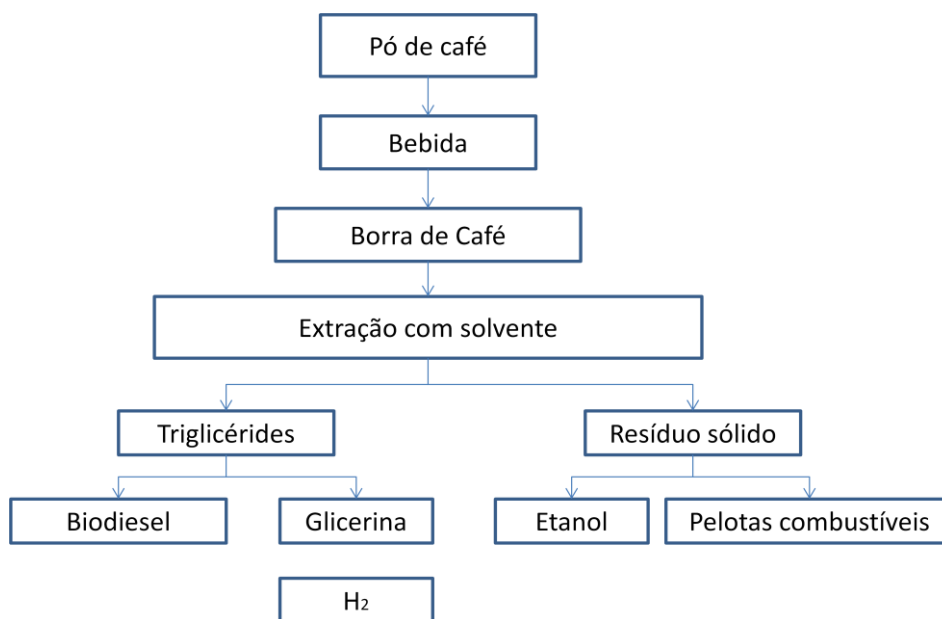


Figura 6: Esquema de produção de biodiesel e de pellets de combustível a partir de borra de café

Machado[30] reutilizou borra de café como matéria-prima para produzir etanol. A borra de café foi submetida a um processo de hidrólise ácida e o hidrolisado obtido foi usado como meio de fermentação por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, sendo alcançados resultados de produção de etanol de eficiência de 50,1%. Sampaio [31] utilizou com sucesso esta matéria-prima para a produção de uma bebida destilada.

2.4 A produção de café em todo o mundo

Hoje o café é um dos alimentos mais importantes e o mercado mundial de café verde passou por longos períodos de excesso de oferta alternados com breves períodos de escassez, ligados à dimensão da cultura. Uma série de contratos de curto prazo foram realizados entre os países produtores em um esforço para evitar flutuações abruptas nos preços, o que finalmente levou ao Acordo Internacional do Café (ICA), assinado em 1962 por países produtores e consumidores nas Nações Unidas.

Os objetivos da ICA são:

- Incentivar os membros a desenvolverem uma economia cafeeira sustentável;
- Promover o consumo de café;
- Promover a qualidade do café;
- Proporcionar um fórum para o setor privado para representantes do setor privado (operadores, torrefadores, etc);
- Promover programas de formação e informação destinados a auxiliar a transferência de tecnologias relevantes para os países membros;

- Analisar e aconselhar sobre a elaboração de projetos para o benefício do café economia mundial [32].

A Tabela 2 [33] enumera a produção total de café para as safras de 2006 a 2011 em milhares de sacas de 60 kg (unidade de comércio tradicional de todos os países membros da OIC exportadores).

Tabela 2 - Histórico da produção de café de 2006 a 2011, por país

Ano	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Total Mundial	128.972	116.650	128.293	122.935	134.241	130.970
Angola	35	36	38	13	35	50
Benin	0	0	0	0	0	0
Bolivia	164	133	135	142	129	150
Brazil	42.512	36.070	45.992	39.470	48.095	43.484
Burundi	499	133	412	112	349	217
Cameroon	818	795	750	750	608	1.083
Central African Republic	114	43	60	93	95	120
Colombia	12.541	12.504	8.664	8.098	8.523	8.500
Congo, Dem. Rep. of	378	416	422	346	300	1.056
Congo, Rep. of	3	3	3	3	3	3
Costa Rica	1.580	1.791	1.320	1.450	1.588	1.773
Côte d'Ivoire	2.177	2.317	2.397	1.795	982	1.600
Cuba	51	7	12	22	26	100
Dominican Republic	387	465	645	352	378	500
Ecuador	1.167	1.110	691	813	854	875
El Salvador	1.252	1.505	1.450	1.065	1.859	1.330
Ethiopia	5.551	5.967	4.949	6.931	7.500	8.312
Gabon	1	0	1	1	1	2
Ghana	29	31	27	32	49	35
Guatemala	3.950	4.100	3.785	3.835	3.950	3.750
Guinea	473	323	505	502	354	450
Haiti	362	359	359	351	349	300
Honduras	3.461	3.842	3.450	3.575	4.326	4.500
India	4.563	4.319	3.950	4.764	5.033	5.333
Indonesia	7.483	4.474	9.612	11.380	9.129	8.250
Jamaica	40	20	32	25	21	30
Kenya	826	652	541	630	658	750
Liberia	7	7	14	8	9	10
Madagascar	587	614	728	457	525	575
Malawi	17	19	21	17	16	15

Mexico	4.200	4.150	4.651	4.200	4.850	4.600
Nicaragua	1.425	1.903	1.442	1.831	1.804	2.100
Nigeria	51	42	50	34	42	50
Panama	173	176	149	138	116	120
Papua New Guinea	807	968	1.028	1.038	870	1.000
Paraguay	20	28	21	20	20	20
Peru	4.319	3.063	3.872	3.286	3.986	5.200
Philippines	441	446	587	730	189	350
Rwanda	351	224	369	258	316	267
Sierra Leone	31	40	86	91	33	70
Tanzania	822	810	1.186	709	800	750
Thailand	766	650	376	470	579	850
Timor-Leste	46	36	48	47	60	133
Togo	134	125	138	204	161	200
Uganda	2.700	3.250	3.197	2.797	3.290	2.850
Venezuela	1.571	1.520	932	1.214	1.205	1.000
Vietnam	19.340	16.467	18.500	18.200	19.467	17.500
Yemen	207	165	188	109	135	200
Zambia	56	61	35	28	13	13
Zimbabwe	45	31	24	21	10	15
Outros países produtores	440	442	451	480	552	529

Como pode ser observado na Tabela 2, o Brasil é o maior produtor de café, fornecendo aproximadamente 1/3 da produção mundial. Além do Brasil, o gráfico abaixo destaca a produção de café para o Vietnã e para a Colômbia, o segundo e o terceiro produtor mundial, respectivamente.

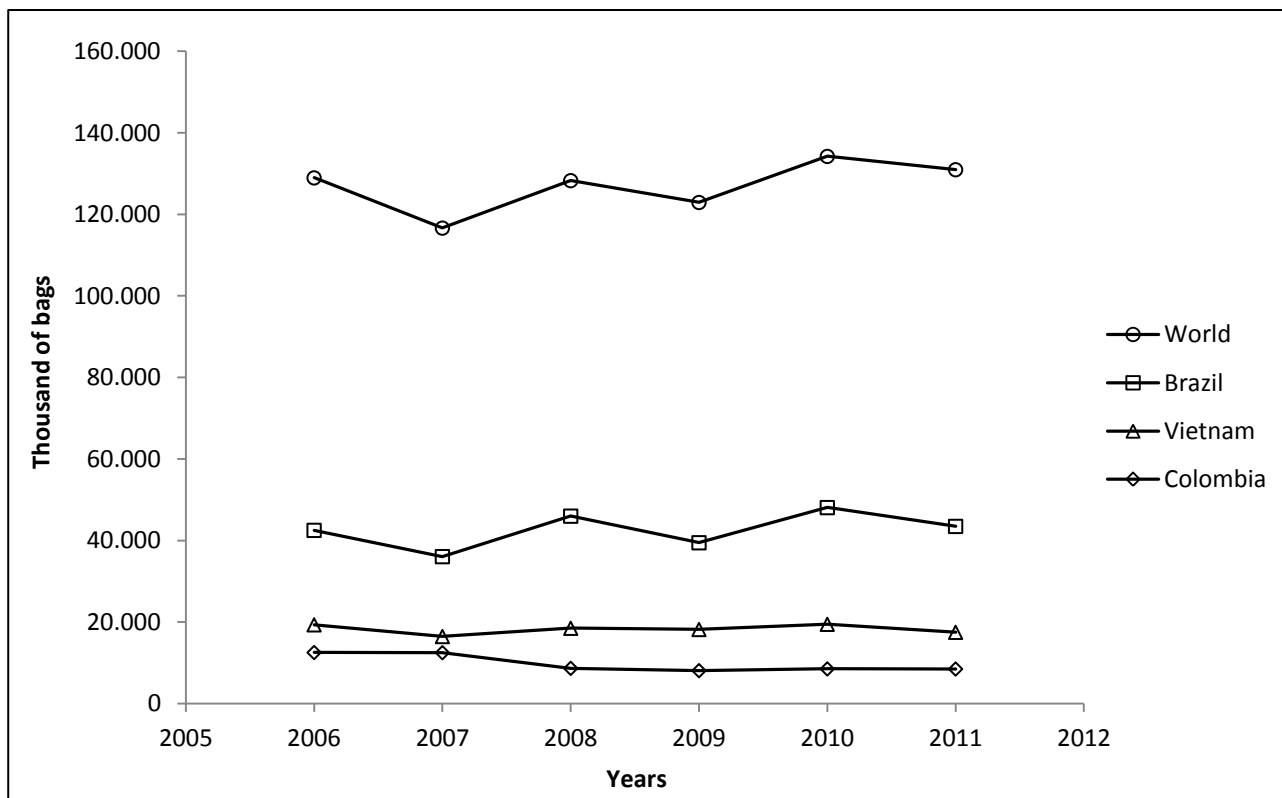


Figura 7 – Histórico da produção de café no Brasil, Vietnã e Colômbia

De acordo com a figura 7, estes três países são responsáveis por aproximadamente metade da produção global de café.

2.4.1 Composição do Café

No Brasil, o café tipo Arabica é produzido majoritariamente. De acordo com Ullmann[34], a composição deste tipo de café é a seguinte:

Tabela 3 - composição do café

Componente	Composição, wt %
Carboidratos	48,3 – 54,0
Monosacarídeos	0,2 – 0,4
Oligosacarídeos	5,1 – 8,6
Polissacarídeos	43,0 – 45,0
Ácidos e fenóis	8,2 – 11,0
Lipídeos	15 em média

Aminoácidos	10,3
Metilxantinas	1,2
Trigonelina	1,0
Minerais	4,2

Como apresentado na tabela 3, uma fração de 15% (base mássica) é composta por lipídeos que podem passar por uma reação de transesterificação e gerar como produto o biodiesel. Sendo assim, a composição desta fração de lipídeos no café está apresentada na tabela abaixo.

Tabela 4 - Composição da fração de lipídeos

Componente na Fração de Lipídeos	Composição, wt %
Triglicerídeos	70 - 80
Ácidos graxos livres	0,7 – 2,7
Esteres diterpenos	15 – 18,5
Ésteres de triterpenos, sterol e metilestrol	1,4 – 3,2
Diterpenos livres	0,1 – 1,2
Triterpenos e esteróis livres	1,3 – 2,2
Fosfolipídeos	0,1
Hidrocarbonetos	traces
5-Hidroxitriptamidas	0,3 – 1,0
Tocoferóis	0,3 – 0,7

Os principais ácidos graxos são o linoleico (40–45% em peso) e o palmítico (25–35% em peso). Os triglicérides permanecem praticamente inalterados durante a torração. O teor de ácidos graxos livres, maior em grãos não lavados do que em grãos lavados, aumenta durante o armazenamento e torrefação.

A quantidade de óleo em um grão de café depende do método de fermentação, mas, na prática, esta diferença pode ser considerada desprezível. Na verdade, durante a preparação de bebidas, a fração de lipídeos, não sendo solúvel em água, é principalmente retida no pó de café e é descartado [35].

Diversos cientistas [36-47] estudaram a composição do óleo de café, e os resultados estão resumidos na tabela abaixo:

Tabela 5 – Composição de ácidos graxos no café

Nome comum	Nomenclatura de acordo com IUPAC	n° C:n° de insaturações	Fração mássica wt %
Ácido mirístico	Ácido tetradecanóico	C14:0	0,04 - 0,16
Ácido palmítico	Ácido hexadecanóico	C16:0	26,6 - 38,8
Ácido esteárico	Ácido octadecanóico	C18:0	5,6 - 9,8
Ácido oleico	Ácido octadecanóico	C18:1	6,7 - 10,2
Ácido linoleico	Ácido octadecadienóico	C18:2	36,8 - 54,3
Ácido linolênico	Ácido octadecatrienóico	C18:3	1,1 - 2,6
Ácido arachídico	Ácido eicosanóico	C20:0	2,6 - 4
Ácido behênico	Ácido docosanóico	C22:0	0,5 - 1

2.4.1.1 Principais ácidos graxos presentes na composição de café [48]

- Ácido Palmítico (ou ácido hexadecanoico na nomenclatura IUPAC)

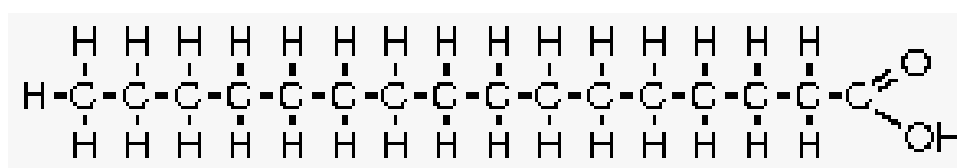


Figura 8 - ácido palmítico – estrutura molecular

Fórmula Molecular: $C_{16}H_{32}O_2$

Massa Molecular: 256,43 g/mol

Aparência: cristais brancos

Densidade: 0,841 g/cm³ a 80°C

Ponto de fusão: 63 - 64 °C

Ponto de ebulição: : 210,6°C at 1,33kPa

- Ácido Esteárico (ou ácido octadecanóico na nomenclatura IUPAC)

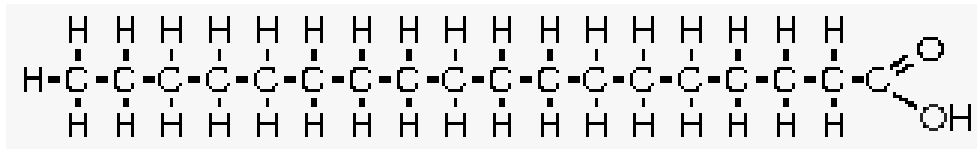


Figura 9- Ácido esteárico – estrutura molecular

Fórmula Molecular: C₁₈H₃₆O₂

Massa Molecular: 284,48 g/mol

Aparência: cristais pontiagudos brancos

Densidade: 0,838 g/cm³, a 80 °C

Ponto de fusão: 69-70 °C

Ponto de ebulição: : 228,7 °C a 1,33 kPa

- Ácido Oleico (ou ácido octadecanóico na nomenclatura IUPAC)

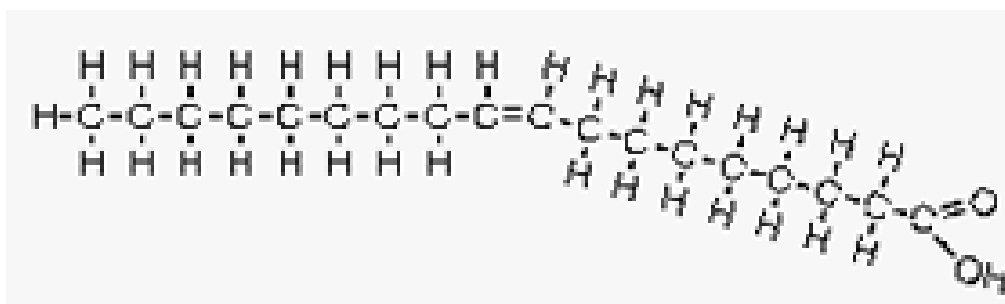


Figura 10 – Ácido oleico – estrutura molecular

Fórmula Molecular: C₁₈H₃₄O₂

Massa Molecular: 280,45 g/mol

Aparência: oleo incolor (acima de 7 °C)

Densidade: 0,890 g/cm³ a 20°C

Ponto de fusão: 4 °C

Ponto de ebulição: 223 °C a 1,33 kPa

- Ácido Linoleico (ou ácido octadecadienóico na nomenclatura IUPAC)

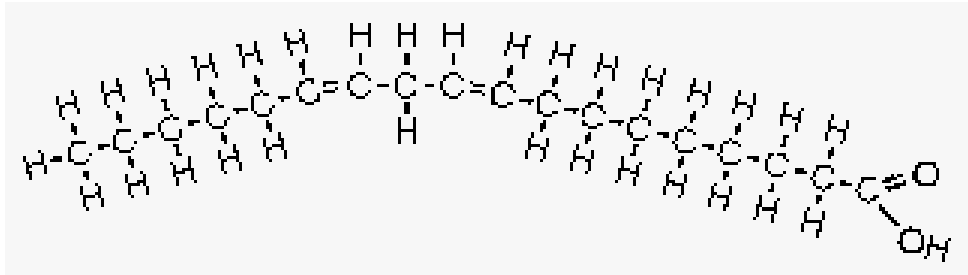


Figura 11 - Ácido linoleico – estrutura molecular

Fórmula Molecular: C₁₈H₃₂O₂

Massa Molecular: 280,45 g/mol

Aparência: óleo incolor

Densidade: 902,5 g/cm³ a 20°C

Ponto de fusão: -5 °C

Ponto de ebulição: 224°C a 1,33 kPa

- Ácido Linolênico (ou ácido octadecatrienóico na nomenclatura da IUPAC)

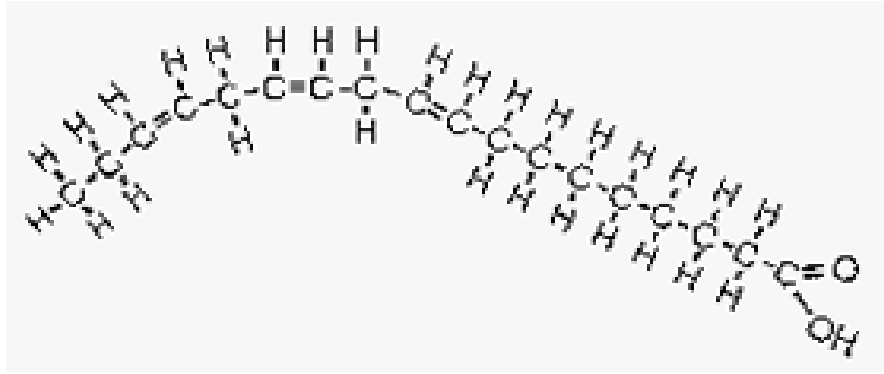


Figura 12 - Ácido Linolênico – estrutura molecular

Fórmula Molecular: $C_{18}H_{30}O_2$

Massa Molecular: 278,44 g/mol

Aparência: líquido incolor

Densidade: $0,915 \text{ g/cm}^3$ a $18 \text{ }^\circ\text{C}$

Ponto de fusão: -11°C

Ponto de ebulição: $224,5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1,33 \text{ kPa}$

- Acid Arachidico (ou Ácido eicosanoico na nomenclatura da IUPAC)

Fórmula Molecular: $C_{20}H_{40}O_2$

Massa Molecular: 312,54 g/mol

Aparência: forma cristalina

Densidade: $0,824 \text{ g/cm}^3$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Ponto de fusão: $75,5^\circ\text{C}$

Ponto de ebulição: $245,9 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1,33 \text{ kPa}$

2.5 Etanol como Solvente

Atualmente existe pouca pesquisa sobre produção de biodiesel utilizando café como matéria-prima; os trabalhos encontrados utilizam grãos defeituosos [46] ou borra de café [28], e, para tanto, efetuam a extração do óleo com hexano. O uso deste solvente apresenta desvantagens como alta toxicidade e origem fóssil. A partir disso, este trabalho de conclusão de curso buscou uma alternativa a este solvente, de maneira a reduzir as cargas ambientais do biodiesel produzido.

No Brasil, a partir do programa Pro Álcool de 1975, foram criadas condições políticas e econômicas para a produção de etanol. Assim, a cana de açúcar é processada a fim de fornecer açúcar e etanol, dependendo da demanda de combustível no mercado nacional e internacional.

O etanol, além de apresentar vantagens com relação ao hexano uma vez que é renovável, não tóxico e nem nocivo, ele é um álcool e, portanto, é um possível reagente para a reação de transesterificação[49-54]. Isto permite que, em uma planta contínua, seja possível realizar a extração com etanol, recuperá-lo e utiliza-lo posteriormente na reação principal.

Contudo, o principal problema é a eficácia da extração utilizando este solvente. De fato, os ácidos graxos e o hexano têm uma estrutura não-polar forte, fazendo com que a miscibilidade seja maior do que com o emprego de etanol como solvente (que tem menor caráter não polar).

2.5.1 Solubilidade do ácido palmítico em etanol

De acordo com Calvo et al.[55], Ralston et al.[56] e Seidell [57] o ácido palmítico é solúvel em etanol anidro (99,4% v) e em etanol hidratado (95%v/v), como pode ser observado nas seguintes tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Solubilidade de ácido palmítico em etanol anidro

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol anidro
0	1,89
10	3,20
20	7,21
30	23,9
40	94,2
50	320
60	2600

Tabela 7 - Solubilidade de ácido palmítico em etanol hidratado

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol hidratado
0	0,85
10	2,10
20	4,93
30	16,7
40	73,4

50	287
60	2280

A partir das tabelas acima, foi construída a curva de solubilidade, apresentada abaixo.

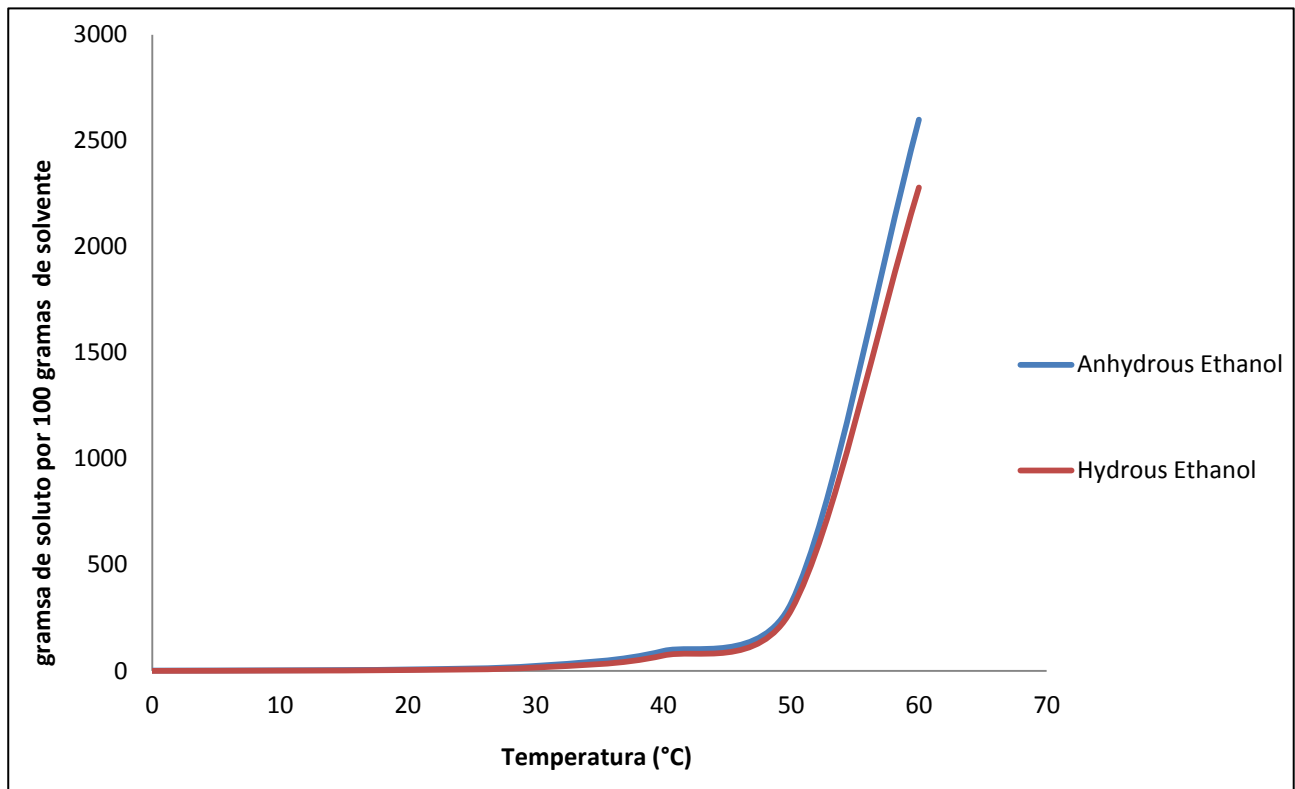


Figura 13 - Solubilidade do ácido palmítico em etanol

Este gráfico mostra que para que o ácido palmítico seja solúvel em quantidades satisfatórias, é necessário operar a extração em etanol em temperaturas na faixa de 50 – 60 °C.

2.5.2 Solubilidade do ácido esteárico em etanol

De acordo com Ralston et al.[56], Seidell[57] e Heryanto et al.[58], ácido esteárico é solúvel em etanol anidro e hidratado, como pode ser observado nas tabelas subsequentes 8 e 9..

Tabela 8- Solubilidade ácido esteárico em etanol anidro

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol
0	0,42
10	1,09
20	2,25
30	5,42

40	22,7
50	105
60	400

Tabela 9 – Solubilidade de ácido esteárico em etanol hidratado

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol
0	0,24
10	0,65
20	1,13
30	3,42
40	17,1
50	83,9
60	365

A partir das tabelas acima, foi construída a curva de solubilidade, apresentada abaixo.

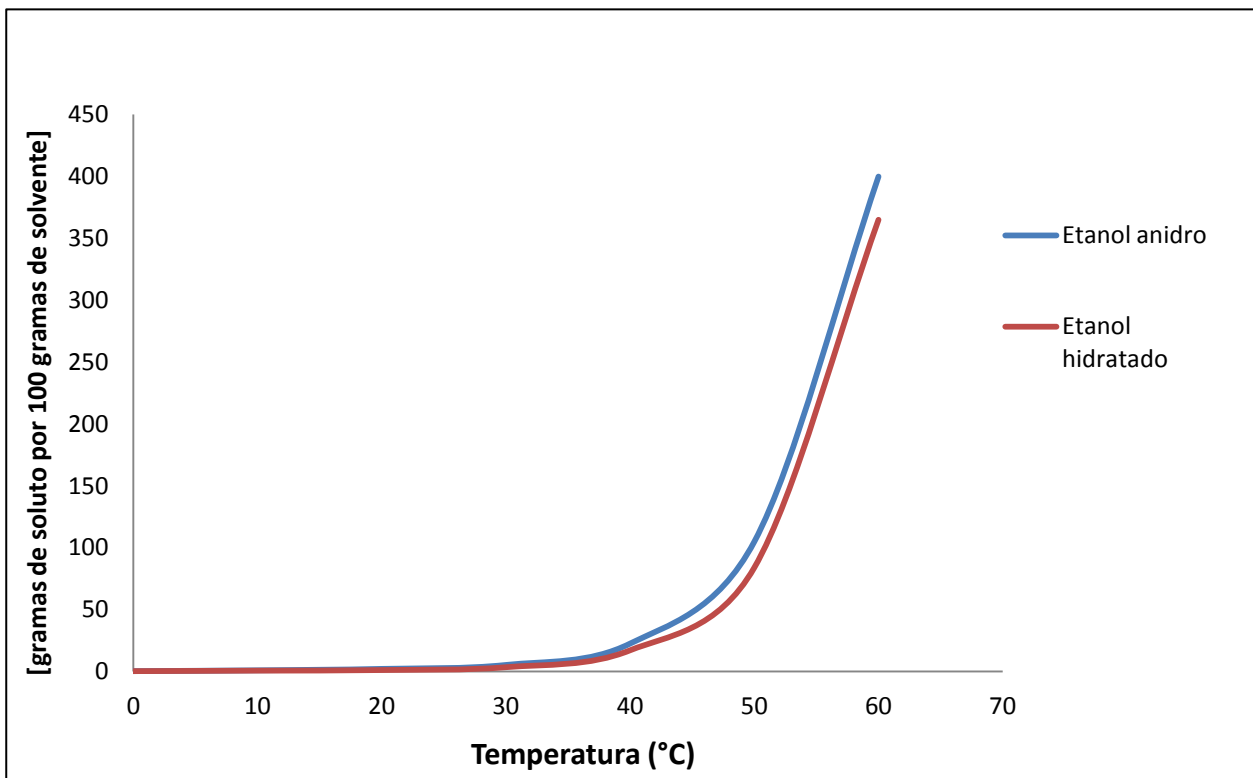


Figura 14- Solubilidade ácido esteárico em etanol

2.5.3 Solubilidade do ácido linoleico em etanol

De acordo com Hoerrand et al.[59] e Peixoto et al. [60], o ácido linoleico é solúvel em etanol hidratado, como pode-se observar na tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Solubilidade de ácido linoleico em etanol hidratado

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol
-50	4,5
-40	11,1
-30	42,5
-20	208
-10	1150
0	∞
10	∞
20	∞

Ao analisar esta tabela, observa-se que em temperaturas acima de zero, há total miscibilidade de ácido linoleico em etanol. Nota-se que como a solubilidade é infinita para etanol hidratado, o comportamento também é válido para o etanol anidro, uma vez que a água não é um agente auxiliar na solubilidade do ácido.

2.5.4 Solubilidade do ácido oleico em etanol

De acordo com Hoerrand et al [59], ácido oleico é solúvel em etanol hidratado (95 % v/v). A variação da solubilidade com a temperatura pode ser observada na tabela 11 abaixo.

Tabela 11 – Solubilidade de ácido oleico em etanol hidratado

Temperatura (°C)	Gramas de ácido por 100 gramas de etanol
-40	0,2
-30	2,2
-20	9,5
-10	47,5
0	235
10	1470
20	∞

Como pode ser observado na tabela acima, em temperaturas superiores a 20°C há total solubilidade do ácido oleico em etanol. De maneira análoga ao observado para o ácido linoleico, a solubilidade do ácido oleico em etanol anidro é garantida, uma vez que em etanol hidratado ela é infinita e a água não dissolve o soluto.

2.6 Obtenção de gorduras e óleos[61]

Há milhares de anos gorduras e óleos são retirados de tecidos animais, sementes oleaginosas e de frutas. O objetivo de extrair gorduras e óleos é obter triglicérides com elevado rendimento e pureza e para produzir os co-produtos ao máximo. As gorduras e óleos podem ser extraídos a partir de grãos e sementes por calor, uso de solventes ou de pressão. O excesso de calor não é recomendado para a produção de óleos vegetais, porque é prejudicial para a qualidade do óleo neutro. Assim, hoje em dia, oleaginosas são processados por um dos tipos de processos:

1. Extração mecânica, por meio de prensa;
2. Extração por solubilidade, com emprego de solvente; e
3. Combinação dos processos 1 e 2.

O processo de extração do óleo de sementes oleaginosas depende dos seguintes fatores: quantidade de óleo presente nas sementes oleaginosas; quantidade de óleo que deve permanecer no co-produto; do uso do co-produto, ou seja, se é permitida a desnaturação de proteínas; do investimento de capital disponível; e as leis ambientais referentes aos resíduos sólidos orgânicos. Muitos frutos são prensados para obtenção de óleo, às vezes após a secagem (como polpa de coco) ou esterilização (como fruto da palma), ou são prensados a frio para preservar o sabor e odor (como azeitonas). Uma avaliação das propriedades da matéria-prima, do aproveitamento da obtenção de produtos e sub-produtos e das características de cada processo ou operação é necessária para a escolha da forma de extração mais adequada.

Mudanças de extração e processamento também foram motivados por necessidades da indústria para:

- 1) melhorar a qualidade do produto;
- 2) melhorar a eficiência dos processos;
- 3) reduzir as despesas de capital;
- 4) minimizar os problemas ambientais;
- 5) satisfazer os requisitos nutricionais.

2.6.1 Esmagamento de grãos [62]

O tipo de sistema de extração usado em sementes oleaginosas para separar o óleo da parte sólida depende principalmente do teor de óleo na matéria-prima. A prensagem mecânica geralmente é usada para materiais que possuam teor de óleo maior do que 20% (Tabela 11). O uso de solvente é indicado para extração em matérias-primas cujo teor de óleo seja inferior a 20%.

Além do teor de óleo, a composição de ácido graxo também é de suma importância para estabelecer as condições de processamento. Os óleos vegetais permanecem no estado líquido à temperatura ambiente por causa do grau de insaturação e do elevado número de carbonos na estrutura. As gorduras vegetais (Tabela 12) são semi-sólidas à temperatura ambiente porque os ácidos graxos presentes em sua composição possuem um ponto de fusão mais elevado do que o dos óleos vegetais. Por isso as fontes de gorduras vegetais devem ser aquecidas antes da prensagem.

Tabela 12 - Exemplos de composições oleicas em sementes e uso final do produto

Quantidade de óleo (%)	Semente	Uso
50	Amêndoas	Alimento, óleo para salada e sabão
50	Mamona	Remédio, lubrificante
50	Amendoim	Óleo de salada, óleo para cozinha
50	Perilla	Óleo secante, tinta, resina
50	Poppy	Óleo de salada, óleo de cozinha
50	Sésamo	Óleo de salada, óleo de cozinha
40	Linhaça	Tinta, sabão, verniz
40	Azeitona	Óleo de salada, óleo de cozinha
40	Canola	Óleo de salada, óleo de cozinha , lubrificante, energia
35	Linha	Tinta, sabão, verniz
35	Girassol	Óleo de salada, óleo de cozinha , sabão
30	Algodão	Alimento, tinta, resina
20	Tung	Tinta

Tabela 13 - Exemplos da composição de óleo e uso final de algumas fontes de óleo vegetal

Quantidade de óleo (%)	Matéria-prima	Uso
60	Manteiga de Hahua	Alimentos, velas, sabão
55	Manteiga de karitê	Alimentos, velas, sabão
50	Óleo de coco	Alimentos, velas, sabão
50	Óleo de palma de kernel	Alimentos, velas, sabão
40	Manteiga de cacau	Chocolate, alimentos, batom

2.6.2 Extração de óleo de sementes oleaginosas

2.6.2.1 Limpeza

A maioria das sementes oleaginosas requer certo grau de limpeza e preparação antes da separação. Impurezas como caules, folhas, grãos danificados, terra, pedras pequenas e sementes contaminadas reduzem o rendimento de óleo extraído e afeta negativamente a qualidade do óleo, além de aumentar o desgaste e os danos do equipamento de processamento. Para realizar a limpeza, inicialmente utilizam-se peneiras de alta capacidade para separar as impurezas de maior tamanho. Também podem ser utilizados eletroímãs para a remoção de objetos magnéticos. Para o caso de sementes de algodão, por exemplo, é necessário um processo adicional para remover as fibras das sementes.

O processo de extração de óleo é melhorado pela redução da semente em pequenos pedaços. Isto aumenta a perturbação do óleo, além de aumentar a superfície de contato e pode ser realizado por trituração resultando em flocos.

A maioria das plantas industriais prefere processar as sementes oleaginosas em grãos menores, mas para isso devem ter uma unidade de moagem pela qual a matéria-prima passa antes.

2.6.2.2 Extração por Prensa Parafuso

O primeiro passo neste tipo de extrator é "esmagar" as sementes oleaginosas, em seguida, separa-se o óleo da torta. Três passos são essenciais para a operação de extração: ruptura da parede da célula, difusão e aglomeração do óleo e uma separação final e completa dos líquidos e sólidos.

A extração mecânica em prensa parafuso é normalmente aplicada às sementes que possuem quantidade relativamente alta de óleo extraível e também é usada quando o produto sólido de extração é utilizado para alimentação e o uso de solvente pode apresentar risco e toxicidade. O produto sólido da extração (torta) pode conter de 3 a 10% de óleo e geralmente é moído em forma de farinha e vendido como uma fonte de proteína, que pode ser agregado à alimentação animal. A parte oleosa passa por decantação e filtração para remover as partículas finas, e então é transferido para o refino e beneficiamento para obtenção do óleo refinado.

Baixas temperaturas (20 a 45 °C) podem melhorar a qualidade do óleo no que diz respeito à coloração e à quantidade de fosfolipídios. No entanto, o rendimento de óleo e os níveis de componentes nutricionais, tais como tocoferóis, caroteno e ácidos fenólicos são melhorados com temperatura de prensagem mais elevada (70 a 110°C). Um exemplo de prensa parafuso utilizada para extração de óleo de origem vegetal é mostrado na figura 15.

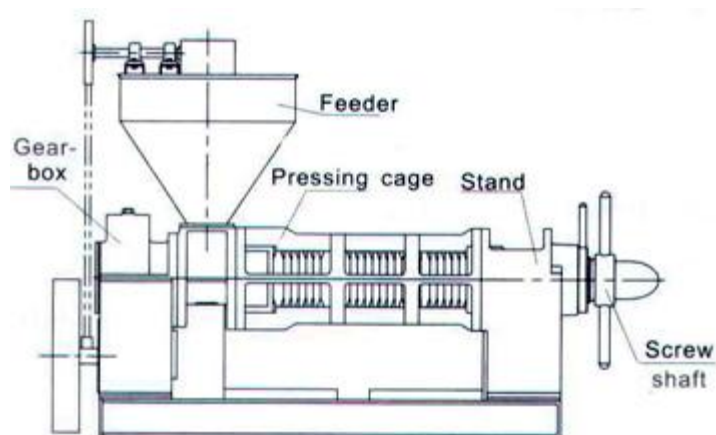


Figura 15 –Prensa parafuso para óleos vegetais

A prensa parafuso em regime contínuo é um método de alta tecnologia utilizado em todo o mundo para extrair óleo de soja, linhaça, amendoim, polpa de coco, dendê, palma e outras oleaginosas. Também é utilizado em locais aonde há oferta abundante de algodão, de semente de linhaça e de outras sementes especiais, presentes em quantidades suficientes que justifiquem operações contínuas. A diferença de pressão é viabilizada pela formação de vácuo no interior do equipamento. A prensa de parafuso exerce uma pressão muito maior na torta do que a prensa hidráulica. Este aumento de pressão resulta em uma maior recuperação do teor de óleo na matéria-prima. A prensa parafuso é uma técnica muito importante e muito utilizada pelas mais modernas plantas de extração de óleo de sementes oleaginosas, pois ela apresenta capacidade superior e também uma maior taxa de recuperação de óleo com menor consumo energético. Em compensação, os custos de equipamento e manutenção são altos.

2.6.2.3 Extração combinada com pré-prensagem e uso de solvente

A extração também pode ser feita com uma combinação de prensagem e uso de solvente, utilizando a pré-prensagem da semente e dissolução do óleo. Esta técnica remove uma parte do óleo com emprego de prensa e o restante do óleo, com um solvente orgânico. Durante a pré-prensagem, o bagaço é esmagado para que seja reduzida a pressão exercida e, conseqüentemente, a quantidade de óleo recuperado seja pequena. O teor de óleo pré-prensado geralmente varia entre 15 e 18%. O óleo remanescente na torta é extraído com um solvente adequado, utilizando o mesmo procedimento para extração com solvente. O óleo pré-prensado e o obtido através do uso de solvente são misturados antes do refino. As vantagens desta combinação de operações são: aumento da capacidade da prensa de parafuso e redução do tamanho da planta de extração com solvente.

2.6.2.4 Extração com solvente

Quando o que se deseja é extrair óleo de materiais vegetais nos quais o teor é relativamente baixo, a forma de extração mais adequada é utilizar solventes adequados. A aplicação industrial deste tipo de extração teve início por volta da década de 1930, mas apresentava problemas em oleaginosas cujo teor de óleo é muito alto, fazendo com que houvesse necessidade de preparar o material antes de realizar a extração. Simplificadamente, os passos seguidos para realizar o processo de extração com solvente são os seguintes:

1. O material oleaginoso é adicionado a um banho de solvente;
2. Moléculas de solvente entram na estrutura da partícula;
3. As moléculas do solvente rearranjam as moléculas de óleo, formando a chamada micela;
4. A micela, fortemente concentrada em óleo, migra para fora da partícula, dentro do banho de solvente, até que seja atingido o equilíbrio entre o óleo e o solvente, tanto dentro das partículas quanto no banho de solvente contendo as micelas circundantes.

Uma vez que o óleo é a parte mais valiosa da semente, o que se deseja é extrair o máximo de óleo possível do material, utilizando uma quantidade mínima de solvente. O mais utilizado atualmente na indústria é o hexano comercial, que é disponibilizado no mercado na faixa de temperatura de ebulição entre 65°C e 70°C, variando a concentração. A mistura entre óleo e solvente deve passar por uma operação de destilação, a fim de recuperar o solvente e produzir o óleo puro, que ainda será resfriado e filtrado antes de ser armazenado e passar por outro processo de interesse [62-67].

A extração por este método resulta em um óleo de alta qualidade, porque exige pouco aquecimento, e conseqüentemente, degrada pouco as moléculas dos ácidos graxos. Contudo, dependendo do tipo de uso do óleo, esta técnica pode apresentar menor qualidade quando comparado com a prensagem por causa do aumento do teor de componentes indesejáveis, como fosfolipídios e corantes, por exemplo [68]. Também pode apresentar riscos de explosões e incêndios, caso o solvente utilizado seja inflamável.

Com relação à temperatura de operação, embora quanto mais alta, menor é a viscosidade do óleo, facilitando a difusão, a pressão de vapor do hexano limita a temperatura do extrator para aproximadamente 50 a 55°C.

2.6.2.4.1 Tempo de Contato

O tempo de contato é o tempo que a partícula fica dentro do extrator em contato de fato com a micela ou com o solvente. É necessário que a partícula permaneça tempo suficiente dentro do extrator para que o equilíbrio seja atingido. O tempo pode ser afetado pelo tamanho e design do extrator e pela quantidade de solvente em relação à quantidade de matéria-prima.

2.6.2.4.2 Temperatura de Extração

A taxa na qual a micela formada dentro da partícula do material vegetal entra em equilíbrio com o conjunto de micelas circundantes no banho de solvente aumenta com o aumento da temperatura. Idealmente a extração deveria ocorrer logo abaixo do ponto de ebulição do solvente, mas devido ao risco potencial de vaporização rápida e pressurização dentro do extrator, a temperatura deve ser administrada abaixo da temperatura inicial de ebulição do solvente. Quando utiliza hexano comercial, a indústria opera as suas extrações em torno de 60°C.

2.6.2.4.3 Tipos de Extratores para Extração com Solvente

A extração sólido-líquido por difusão pode ser feita através de dois mecanismos básicos: extração por percolação e extração por imersão. A primeira forma é feita através da passagem por gravidade do solvente pelas partículas em leito fixo, já a segunda envolve a transferência de massa com fluxo de solvente e das partículas sólidas, geralmente em contracorrente. Desta forma, é possível realizar a extração por um destes mecanismos ou então por uma combinação deles.

2.6.2.4.3.1 Extrator por percolação

Existem vários tipos de extratores por percolação, dentre eles, os mais utilizados são o soxhlet (em escala experimental de laboratório) e o leito fixo. Segue uma breve descrição destas metodologias.

- Leito fixo, ou coluna de recheio (figura 16): é formado por uma carcaça vertical, onde fica depositada a matéria-prima. O solvente é inserido no topo desta carcaça e passa pelos espaços existentes entre as partículas da matéria-prima e gradativamente se torna mais rico no material de interesse, até atingir o fundo da coluna, onde é recolhido.

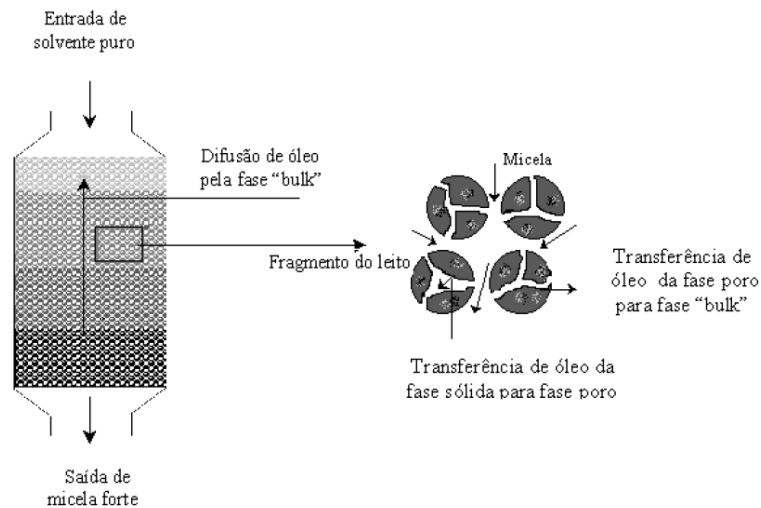
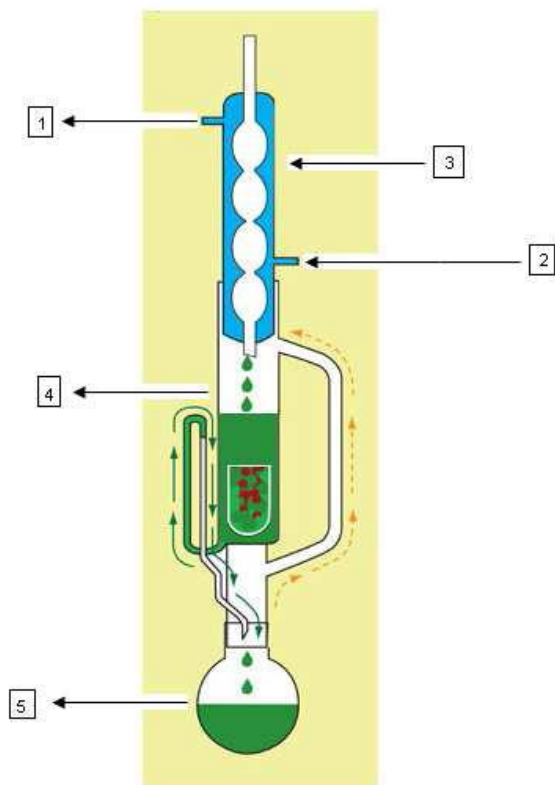


Figura 16 – Esquema de extração em leito fixo

- Soxhlet (figura 17): possui um sifão que permite o refluxo contínuo de solvente até que se atinja o equilíbrio. O solvente é colocado em um balão e submetido a aquecimento em manta elétrica. O vapor ascendente se depara com o condensador, condensa e as gotículas de água descem e entram em contato com as partículas sólidas, extraindo o material de interesse. Em seguida o solvente rico desce, retornando ao balão aonde é aquecido novamente, retomando o ciclo.



Legenda:

1. Saída de água
2. Entrada de água
3. Condensador
4. Extrator
5. Balão de aquecimento

Figura 17 - Soxhlet

2.6.2.4.3.2 Extrator por Imersão

Exemplos de extratores para operações de imersão estão apresentados a seguir:

- Extrator Hildebrandt (figura 18): consiste de um parafuso transportador, em forma de U, com uma hélice de separação em cada seção. As hélices giram em velocidades diferentes para dar considerável compactação dos sólidos na seção horizontal. Os sólidos são alimentados em uma coluna do U e o solvente na outra, para que o fluxo de troca de massa seja em contracorrente.

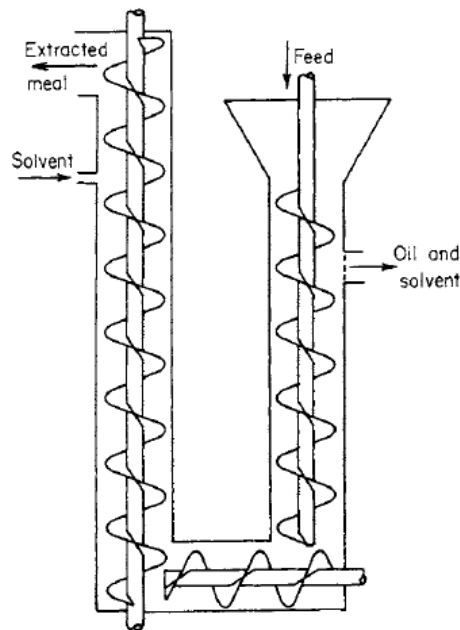


Figura 18 – Extrator Hildebrandt

- O extrator Kennedy (figura 19) requer uma pequena diferença de altura entre a alimentação das partículas sólidas e a alimentação do solvente, que são dadas em lados opostos do equipamento. Ele é composto por uma série de câmaras que giram para impulsionar os sólidos para cima e o solvente para baixo, gerando um fluxo em contracorrente, em cada seção. Desta forma os sólidos são submetidos à uma ação mecânica mais intensa do que os outros tipos de extrator contínuo, então é pouco indicado para materiais frágeis.

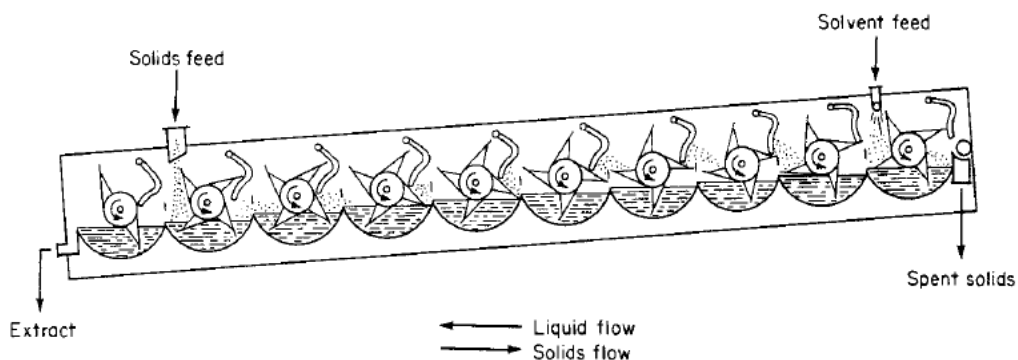


Figura 19 – Extrator Kennedy

- O extrator tipo Bonotto (figura 20) consiste de uma coluna cilíndrica vertical que é dividida em compartimentos através de uma série de pratos horizontais, que são ligados a um eixo comum que gira lentamente. Cada prato tem uma fenda, que é oposta à fenda do prato inferior, através da qual a matéria-prima descende e o solvente ascende durante cada ciclo, gerando um fluxo contracorrente. Na parte inferior do equipamento, aonde saem os sólidos pobres, há um transportador do tipo rosca, que leva os transporta para fora do extrator.

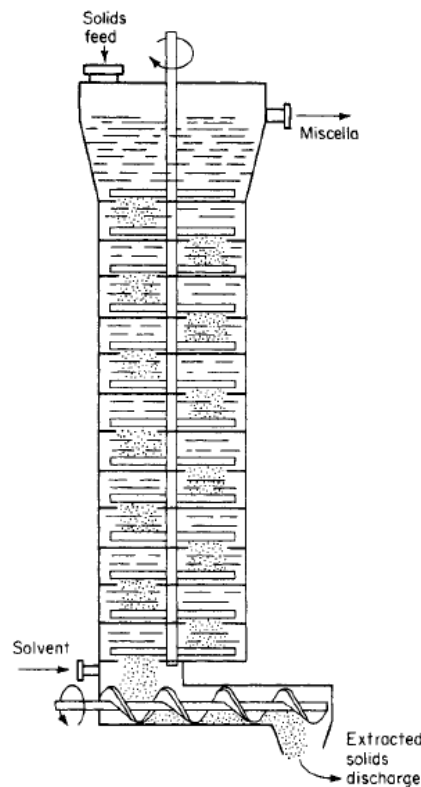


Figura 20 – Extrator Bonotto

- Tanque agitado em batelada (figura 21): é um tanque no qual são adicionados o solvente e as partículas sólidas ricas no conteúdo de interesse e, em seguida, aciona-se uma agitação por impulsores coaxiais (pás ou hélices). Esta técnica é comumente usada para a dissolução das partículas sólidas em líquidos. Como a taxa de controle da transferência de massa é a taxa na qual o conteúdo migra de dentro da partícula para o banho de solvente, a principal função do agitador é garantir que haja solvente em quantidade suficiente durante o tempo de residência, para que o equilíbrio seja atingido e o processo de difusão seja concluído. A transferência de massa ocorre de maneira mais eficiente se os sólidos depositados no fundo forem suspensos de maneira suave, gerando um fluxo contínuo, sem que haja material imobilizado no fundo de maneira a prejudicar a transferência de massa. No entanto, se as partículas sólidas forem muito inconstantes, ou seja, se tiverem velocidades de sedimentação muito variadas, deve-se aplicar uma agitação mais vigorosa, a fim de evitar o acúmulo das partículas mais pesadas no fundo do tanque. Uma das principais desvantagens dessa metodologia é que após permanecerem em contato durante o tempo de residência, deve ser realizada a separação entre o solvente rico no conteúdo de interesse e as

partículas sólidas, agora pobres. Esta separação pode ser feita por decantação (ação da gravidade) ou filtração.

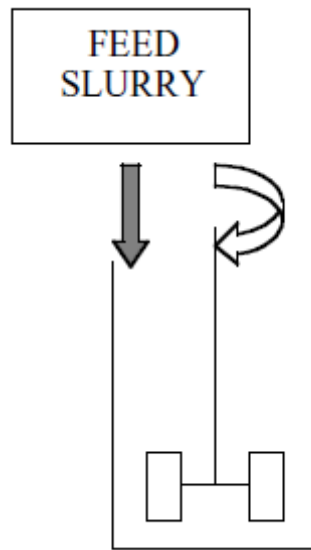


Figura 21 – Exemplo de tanque agitado em batelada

2.6.2.4.3.3 Extração a alta pressão

Um método utilizado para extrair as gorduras e óleos de plantas oleaginosas utiliza dióxido de carbono, aquecido e comprimido, em condições de temperatura e pressão críticas para alterar as suas propriedades. Dióxido de carbono supercrítico é um solvente ideal porque não é tóxico nem explosivo, é relativamente barato, prontamente disponível e facilmente removido dos produtos extraídos. É eficiente assim como o hexano para a extração de ácidos graxos, originando um óleo bruto de alta qualidade. No entanto, são muitos os problemas de engenharia para se trabalhar com um processo de grande volume em regime contínuo em alta pressão, além da questão econômica.

3. Estudos realizados nas diferentes etapas e processos

3.1 Secagem da borra de café

O preparo do café como bebida envolve a umidificação do pó, o que gera um resíduo bastante úmido, condição não interessante para o processo de extração de óleo porque a água interfere na extração do óleo por também ser solúvel no solvente e prejudica a qualidade do futuro biodiesel.

A fim de sanar esse problema, deve-se realizar uma etapa inicial, que é o processo de secagem da borra do café. Esta etapa consiste em colocar a matéria-prima à secagem em estufa em temperaturas entre 100 °C e 105°C durante 5 horas. Para conhecer essas condições de operação, foi realizado um estudo da cinética de secagem, partindo de 6 amostras de 20 gramas de borra úmida de café. Cada amostra foi colocada na estufa dentro da faixa de temperatura descrita anteriormente e, a cada hora, foi medida a massa das mesmas. Assim, foi possível construir a curva de cinética de secagem, descrita abaixo.

Tabela 14 - Medida da massa das amostras de borra de café após passar certo tempo na estufa

	0 hora	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
Amostra 1	20 gr	15,07 gr	11,19 gr	7,61 gr	5,93 gr	5,42 gr
Amostra 2	20 gr	11,63 gr	7,53 gr	5,61 gr	5,08 gr	4,94 gr
Amostra 3	20 gr	12,36 gr	8,3 gr	5,95 gr	5,4 gr	5,29 gr
Amostra 4	20 gr	15,38 gr	10,57 gr	6,47 gr	5,35 gr	4,96 gr
Amostra 5	20 gr	14,44 gr	9,48 gr	6,52 gr	5,4 gr	5,26 gr
Amostra 6	20 gr	14,35 gr	10,09 gr	6,78 gr	5,63 gr	5,19 gr

Os resultados desta tabela geraram a seguinte curva:

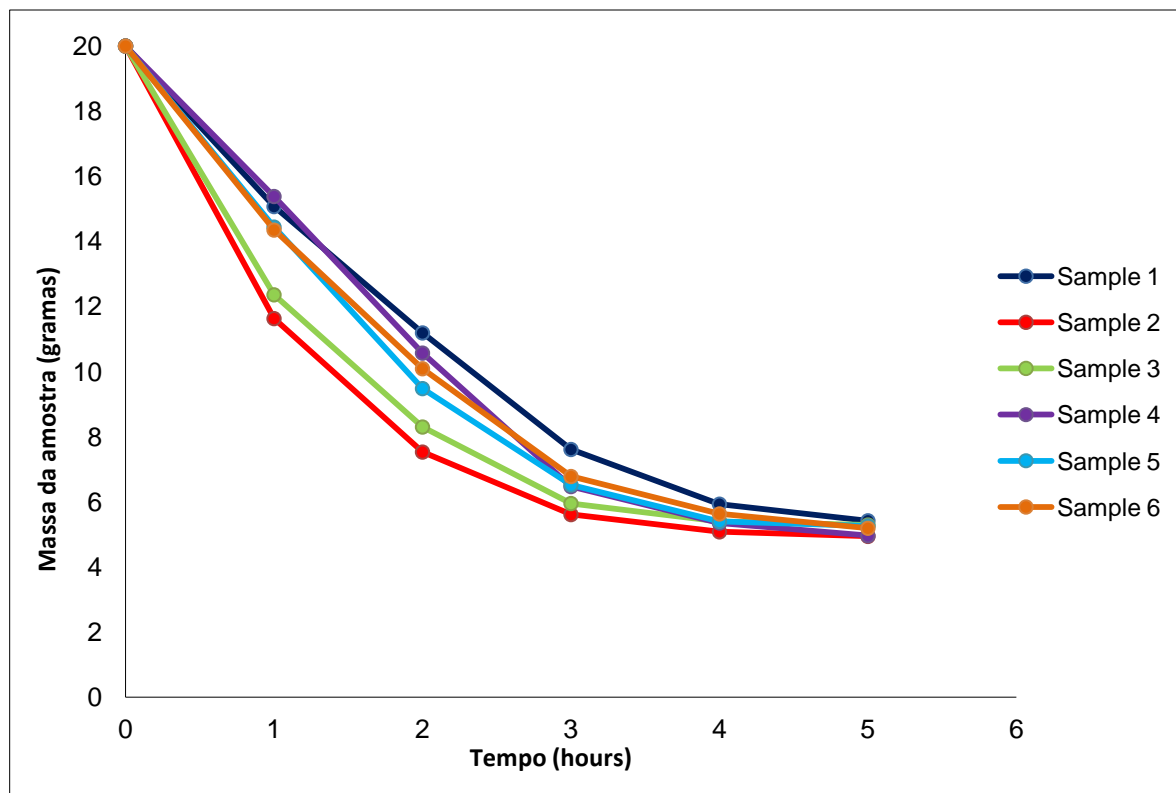


Figura 22 – Estudo da cinética de secagem de borra de

Pode-se notar no gráfico acima que depois de cinco horas, todas as amostras atingiram uma mesma massa, indicando que este é o tempo necessário para que se obtenha uma amostra completamente seca.

3.2 Extração do óleo de borra de café

3.2.1 Extração com Soxhlet

Após a secagem, escolheu-se realizar a extração pelo método de refluxo contínuo mais comum em escala laboratorial, utilizando o extrator Soxhlet. Neste equipamento foi colocada uma amostra de 15 gramas de borra de café seca envolvida por um papel de filtro e, no balão de aquecimento colocou-se etanol anidro (99,8% v / v) ou etanol hidratado (95% v / v).

Para descobrir o tempo de extração necessário para que o equilíbrio seja atingido, foi realizado um estudo de quantificação do óleo extraído para cada tempo de reação. Como ao final da extração o produto obtido é uma mistura entre o óleo extraído e o etanol, deve ser realizada a separação entre estes componentes. Utilizou-se um evaporador rotativo com um banho de água associado, cuja temperatura foi mantida na faixa entre 55°C e 65°C. Para que o etanol fosse completamente evaporado, aplicou-se um

vácuo moderado (260-360 mmHg de pressão relativa). Na tabela 15 é possível observar os resultados deste estudo.

Tabela 15 - Resultados da extração de óleo da borra de café com soxhlet, usando etanol anidro

Tempo	Massa da amostra	Massa do óleo extraído	Fração de óleo na borra de café
	[gramas]	[gramas]	[%wt]
0	15	0	0
15	15	2,11	14,1
30	15	2,30	15,3
45	15	2,30	15,4
60	15	2,41	15,5
120	15	2,60	15,5
180	15	2,58	15,4

Com a finalidade de estudar as diferenças na capacidade de lixiviação, o mesmo estudo foi realizado usando etanol hidratado (95%v/v) como solvente.

Tabela 16 - Resultados da extração de óleo da borra de café com soxhlet, usando etanol hidratado

Tempo	Massa da amostra	Massa do óleo extraído	Fração de óleo na borra de café
	[gramas]	[gramas]	[%wt]
0	15	0	0
15	15	1,43	9,5
30	15	1,77	11,8
45	15	1,89	12,6
60	15	1,95	13,0
120	15	2,03	13,5
180	15	2,00	13,3

A partir dos resultados apresentados nas tabelas 15 e 16 acima, foram construídas as curvas de extração apresentadas na figura 23.:

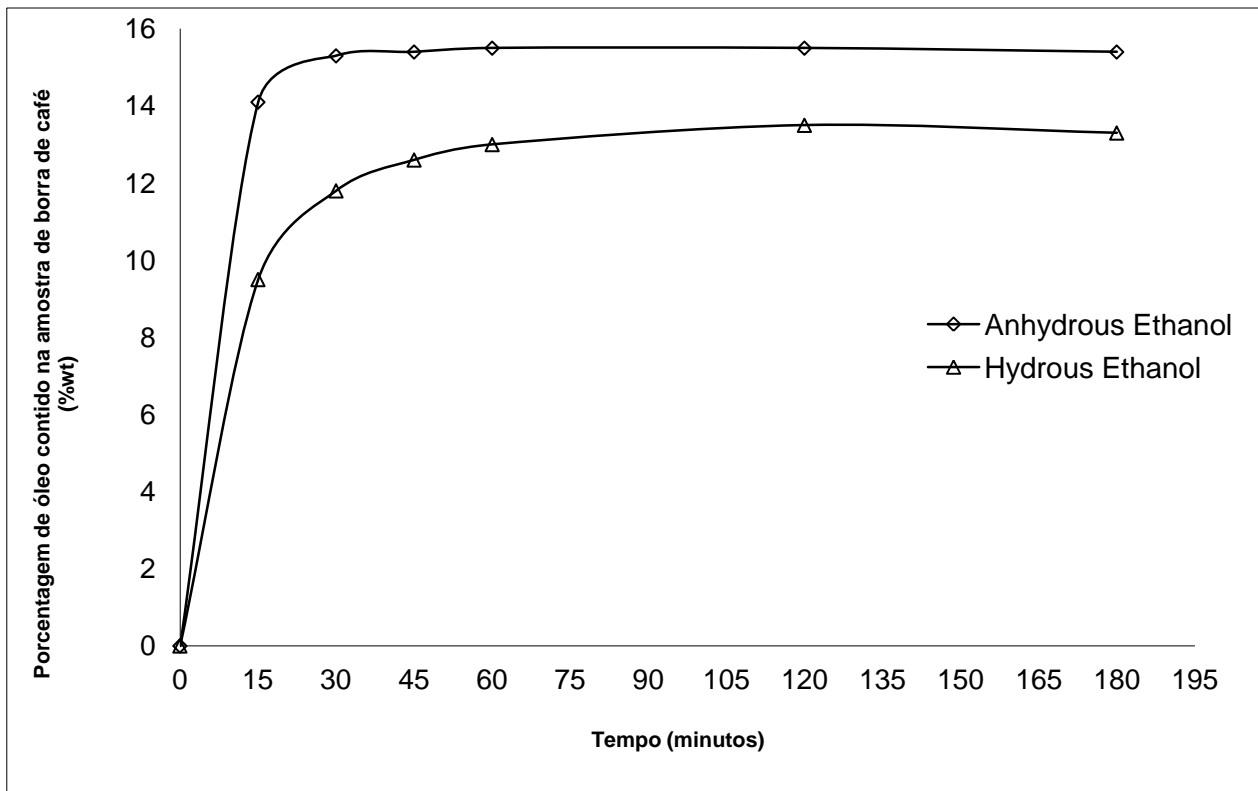


Figura 23- Curva de extração do óleo da borra de café utilizando o extrator Soxhlet

A figura 23 mostra que a extração segue o mesmo comportamento para ambos os solventes e que em aproximadamente uma hora o equilíbrio é atingido. Como esperado, o etanol anidro possui maior capacidade de extração do que o etanol hidratado, porque a água não é um solvente para os ácidos graxos.

As figuras 24 e 25 abaixo mostram como a coloração da borra do café é afetada pela extração.

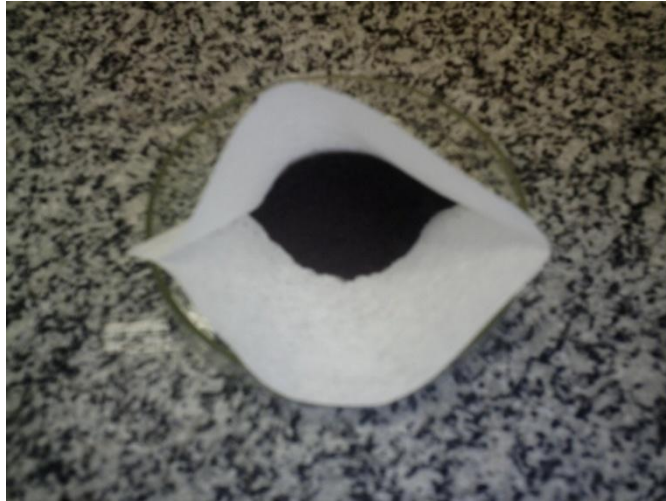


Figura 24 – Aspecto da borra de café antes da extração



Extração sólido-líquido



Figura 25 – Aspecto da borra de café após a extração

Com a finalidade de conhecer a composição do óleo obtido, foi realizada um análise por cromatografia gasosa do mesmo associada a espectrometria de massas. O óleo, previamente dissolvido em hexano, foi injetado em uma coluna DPX5 (comprimento: 30 m, diâmetro: 0,25 mm) nas seguintes condições:

- Temperatura do forno: 50 °C
- Tempo de Equilíbrio no forno: 1 min
- Temperature de injeção: 280 °C
- Temperatura na interface: 280 °C
- Pressão na coluna: 150 kPa
- Vazão volumétrica na coluna: 2,7 l/min

O cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa para o óleo extraído com etanol anidro está apresentada nas figuras 26 e 27.

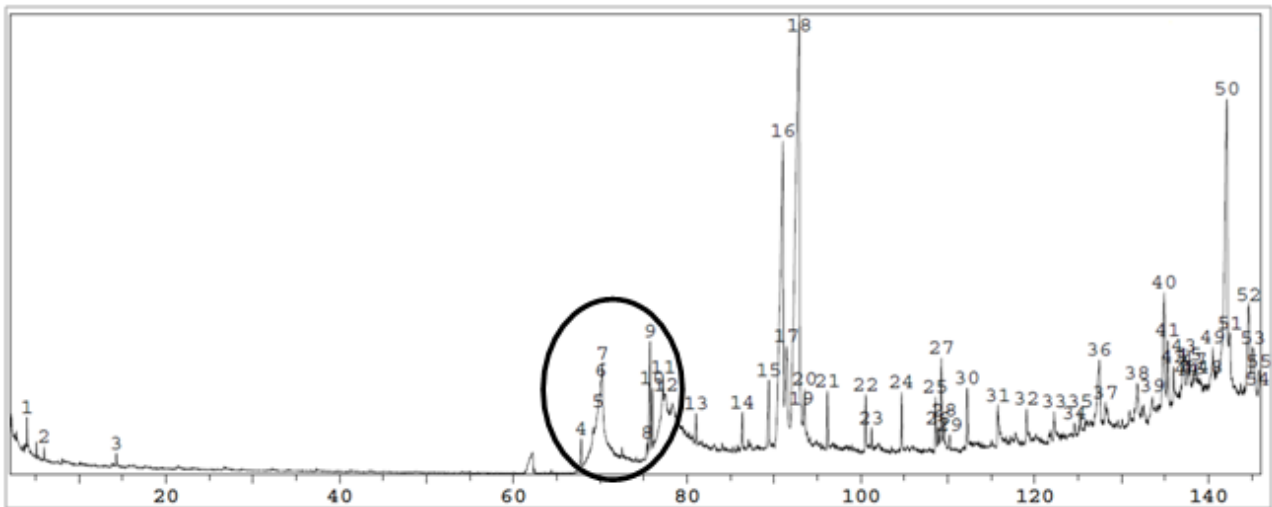


Figura 26 - Cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraída com etanol anidro

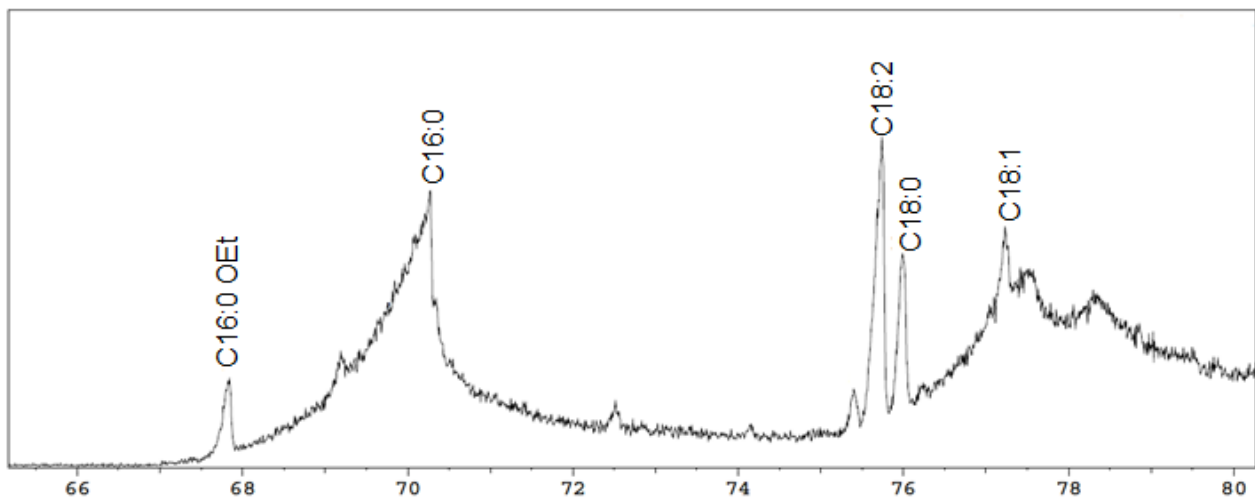


Figura 27 – Ampliação da faixa em destaque na figura 26

Para o óleo extraído com etanol hidratado o resultado da análise por cromatografia gasosa (CG) está apresentado na figura 28.

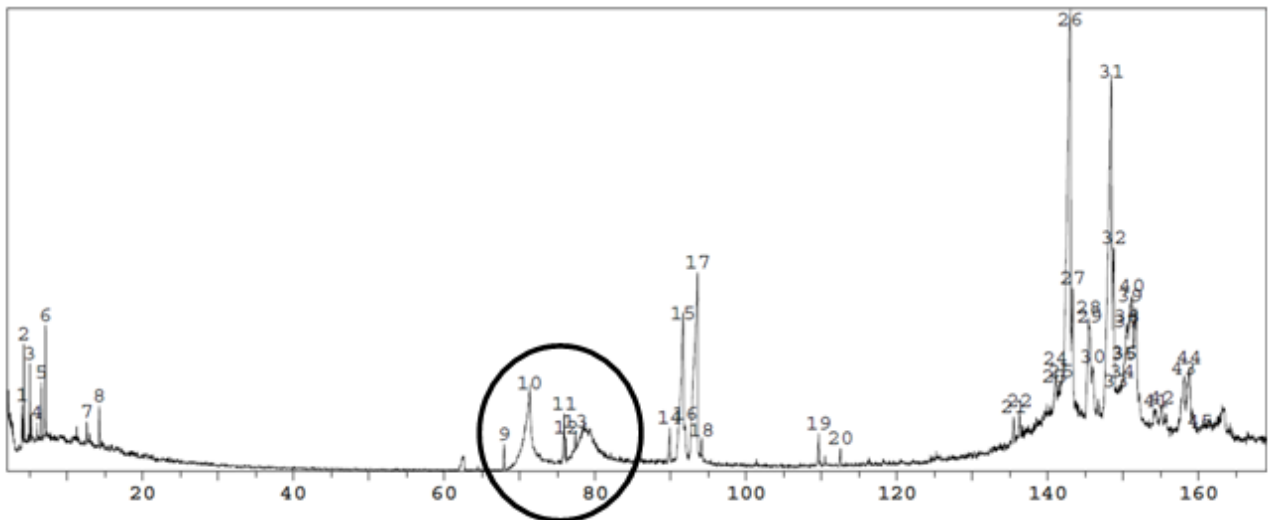


Figura 28 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraída da borra de café com etanol hidratado

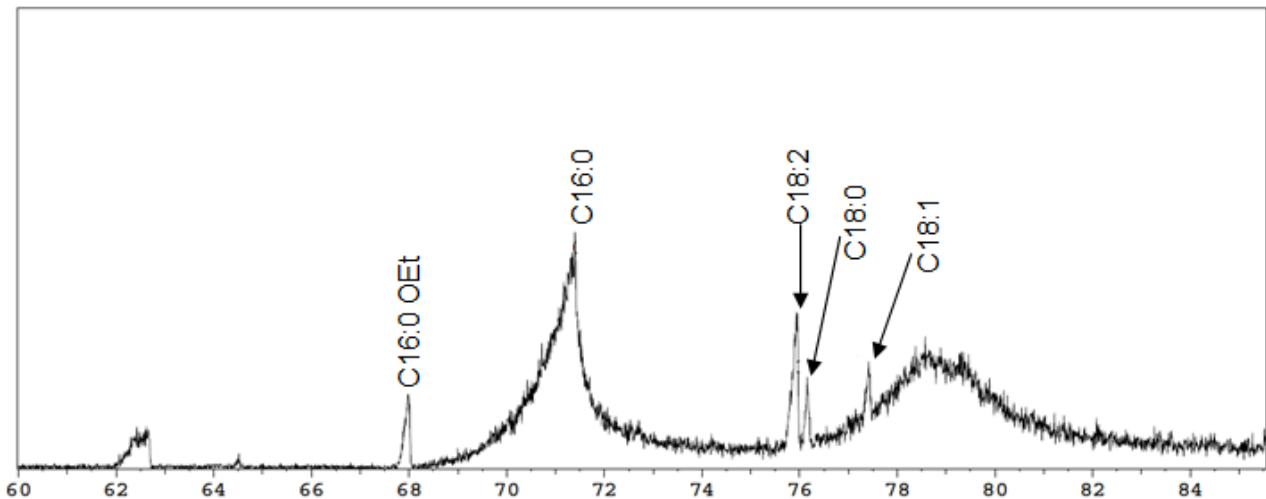


Figura 29 - Ampliação da faixa em destaque na figura 28

Portanto, foi provado que o etanol é um solvente apropriado para extrair os ácidos graxos de interesse. Vale ressaltar que essa análise é qualitativa e não quantitativa.

Contudo, apesar de os resultados terem se apresentado satisfatórios, a quantidade extraída de óleo é cerca de 15% em base mássica, ou seja, com a massa de referência de borra de café seca de 15 gramas, a cada ciclo, o potencial de produção varia entre 1,5 e 2,0 gramas de óleo, quantidade praticamente insuficiente para qualquer outra análise química ou física necessária. É preciso buscar e estudar a extração por outro método para obter quantidades de óleo necessárias para a sua caracterização química e posterior reação de transesterificação.

3.2.2 Extração em leito fixo

Devido aos problemas apresentados pelo uso de Soxhlet, buscou-se desenvolver uma coluna de leito fixo para realizar essa extração em uma escala maior, simulando o processo operacional do Soxhlet.

Baseado no trabalho de Wan et al.[69], foi estudada como possível solução um extrator baseado em um leito fixo de borra de café(Figura 30). Neste sistema o etanol era aquecido aproximativamente a 75 °C (para aproveitar todo o calor sensível do solvente) e bombeado ao topo da coluna.

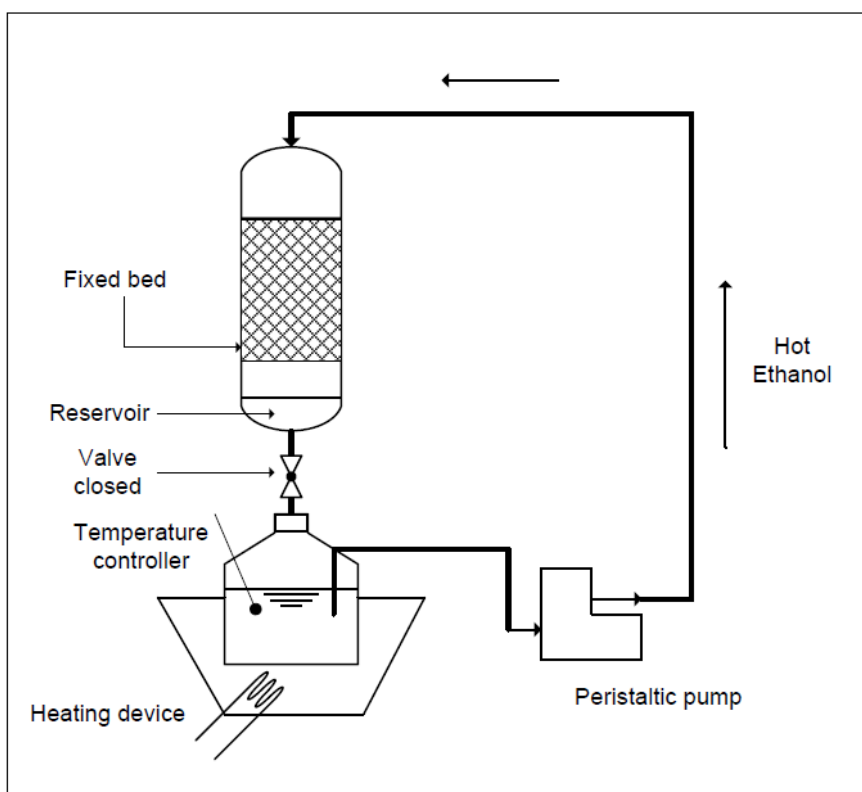


Figura 30 – Esquema de extração em leito fixo

3.2.2.1 Escoamento no leito fixo

A queda de pressão através do leito fixo é decorrente não só da resistência ao atrito na superfície da partícula, mas também da expansão e da contração do fluxo através dos interstícios entre as partículas. A abordagem mais comum é fazer uma analogia ao tubo capilar (ou modelo de canal), que compara o fluxo no leito de enchimento com o fluxo através de um feixe de capilares de tamanhos iguais. Neste modelo, uma montagem de canais tortuosos de diferentes seções transversais simula as dimensões variáveis e curvaturas dos poros no leito fixo. Os principais autores que seguem esta abordagem são: Blake [70], Kozeny[71], Carman [72], e Ergun [73]. Outra abordagem para este estudo é o modelo de partículas discretas, que assume que o leito de enchimento consiste de uma montagem de partículas discretas que possuem a sua própria camada limite durante o fluxo através do leito de enchimento. Os principais estudos deste tipo de escoamento foram desenvolvidos por Burke e Plummer [74], Ranz [75], Happel [76], Galloway e Sage [77], e Gauvin e Katta [78]. Conceitualmente, o modelo de partículas discretas é mais próximo da

descrição física do fluxo através do leito de enchimento, mas a analogia de fluxo em tubos é historicamente mais utilizada. As correlações desenvolvidas para a analogia ao fluxo em tubos são geralmente aplicáveis para partículas com esfericidade superiores a 0,6. As correlações desenvolvidas para o modelo de partículas discretas têm aplicações mais amplas, incluindo também partículas de esfericidade menor do que 0,6.

A correlação empírica mais utilizada é a equação de Ergun[73]. Então, para este estudo foi utilizada esta correlação, descrita abaixo.

$$\Delta P = \frac{150 \mu L v_s}{K_0 d_p^2} + \frac{1,75 \rho_f L v_s^2}{d_p} \quad \text{Eq. 1}$$

Na qual:

ΔP : queda de pressão [Pa];

L : altura do leito [m];

v_s : velocidade superficial do fluido [m/s];

ρ_f : densidade do fluido [kg/m³];

μ : viscosidade dinâmica do fluido [Pas];

K_0 : esfericidade da partícula;

d_p : diâmetro equivalente da partícula [m];

ϵ : porosidade do leito fixo.

Para aplicações gerais, incluindo partículas irregulares, a equação de Ergun mostrada na Eq.1 é expressa com esfericidade, substituindo K_0 por ϵ^3 . Pode ser visto que, se o regime laminar prevalece (número de Reynolds baixo), a equação Ergun se reduz à equação Blake-Kozeny-Carman, enquanto que para o regime turbulento (número de Reynolds alto) a equação de Ergun se reduz à equação Burke-Plummer [79].

Assim, conhecendo todos os parâmetros da eq. 1 [Ver: Apêndice 1], e variando o fluxo volumétrico do fluido, a queda de pressão pôde ser calculada para cada cenário:

Tabela 17 – Queda de pressão em função da velocidade (Ergun)

Velocidade			
[m/s]	[Pa/m]	[Pa/m]	[Pa/m]
0	0	0	0
0,0010	5527,29	41,70	5568,99
0,0015	8327,45	94,65	8422,10
0,0019	10366,62	146,67	10513,29
0,0026	14334,41	280,44	14614,86
0,0034	18299,50	457,05	18756,54

Para calcular a queda de pressão experimental, variando a velocidade do fluido, utilizou-se a Eq.. 2

$$[\text{Pa}] \quad \text{Eq.2}$$

Na qual:

: queda de pressão [Pa];

: densidade do fluido [kg/m^3]

g : aceleração da gravidade [$9,81 \text{ m/s}^2$];

: altura do fluido em regime permanente [m] ;

Os resultados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados experimentais de queda de pressão em função da velocidade

Velocidade [m/s]	— [Pa/m]
0	0
0,0010	6763,96
0,0015	13527,99
0,0019	19325,70
0,0026	28988,55
0,0034	38651,40

Com o objetivo de estudar o comportamento da queda de pressão no leito fixo, experimental e empírico, foram plotados os resultados das tabelas 17 e 18 na figura 31.

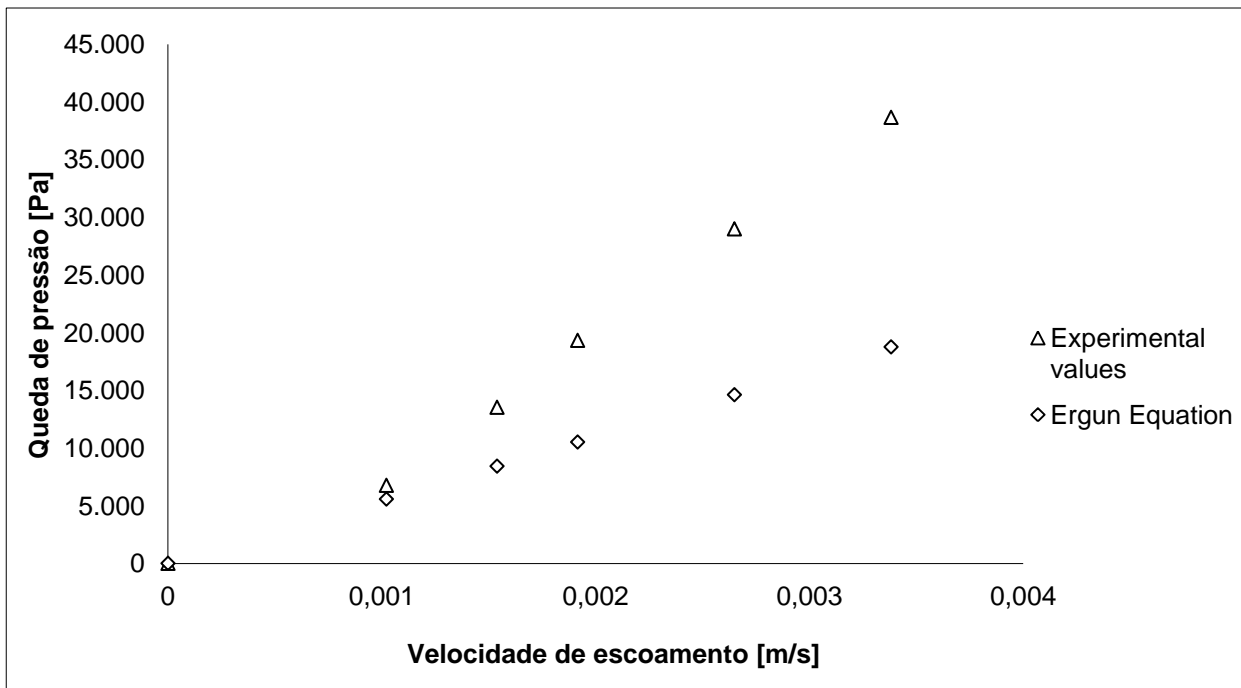


Figura 31 – Valores experimentais e empíricos da queda de pressão no leito fixo

A figura 31 mostra que para valores baixos de velocidade de escoamento a equação de Ergun representa bem o comportamento observado experimentalmente. Contudo, para altas velocidades, o modelo de Ergun não é adequado pra representar os resultados experimentais. Este fenômeno pode ser explicado porque a equação de Ergun representa queda de pressão para um meio incompressível, enquanto que o leito em estudo possui partículas que sofrem compressão de acordo com o aumento da taxa de fluxo de solvente. Assim, reduzindo o valor de porosidade, a queda de pressão aumenta.

Uma representação gráfica do comportamento de leito fixo está apresentada na figura 32.

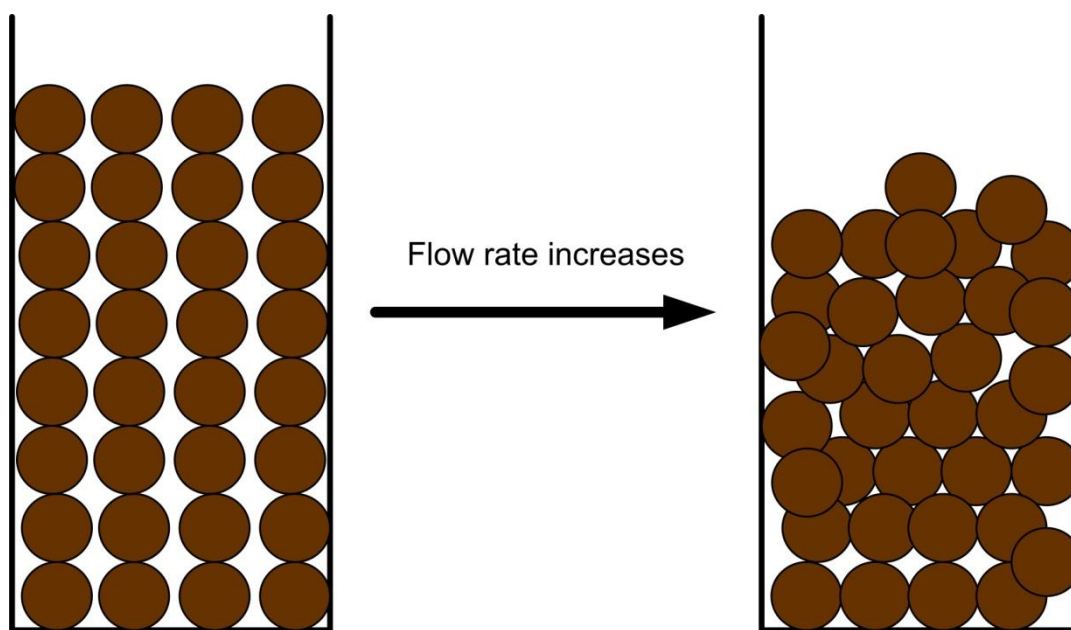


Figura 32 – Estrutura da disposição das partículas do leito fixo, antes e depois de um aumento da velocidade de escoamento

3.2.2.2 Processo de Lixiviação no Leito Fixo

Como observado na figura 30, a percolação de etanol quente foi realizada em uma coluna com um leito fixo de borra café. A manta de aquecimento manteve o etanol a uma temperatura um pouco abaixo do ponto de ebulição de etanol (75°C para explorar quase todo o calor sensível) e vários ciclos foram repetidos utilizando sempre solvente fresco, ao contrário do soxhlet, no qual a mistura de etanol e óleo era refluxada.

Para cada ciclo, 100 ml de etanol fresco foram bombeados para o topo da coluna com uma bomba peristáltica, com vazão volumétrica de 0,32 L / min. A lixiviação foi feita sob ação da gravidade em um leito fixo de 200 gramas de borra de café. Depois de cada ciclo, a mistura foi recolhida no balão localizado no fundo da coluna e, após o término de todos os ciclos, o conteúdo foi destilado em um evaporador rotativo para obter o óleo. Foram realizados ensaios variando o número de ciclos de lixiviação tanto para etanol anidro (99% v/v) quanto para etanol hidratado (95% v/v). Os resultados são mostrados na Figura 33.

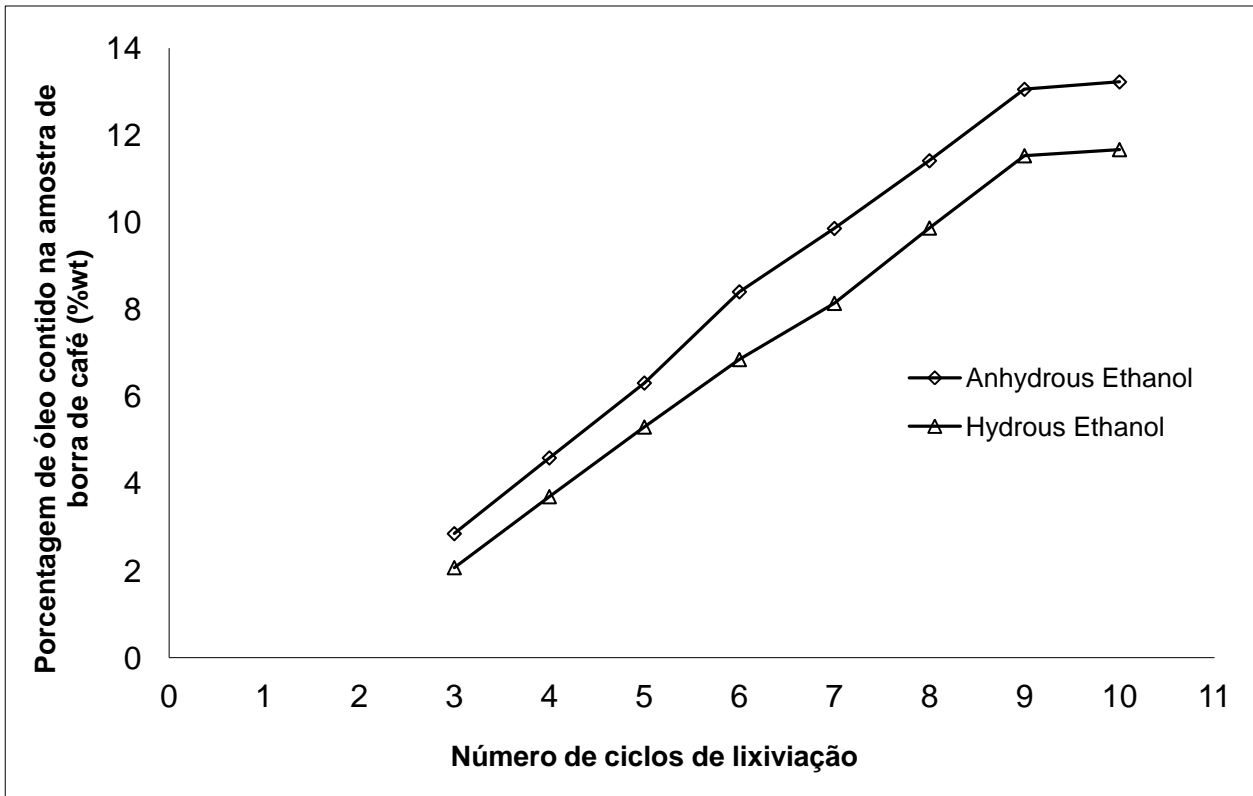


Figura 33 – Curva de extração para o leito fixo

A análise por cromatografia gasosa do óleo obtido ao final da separação está apresentada na figura 34.

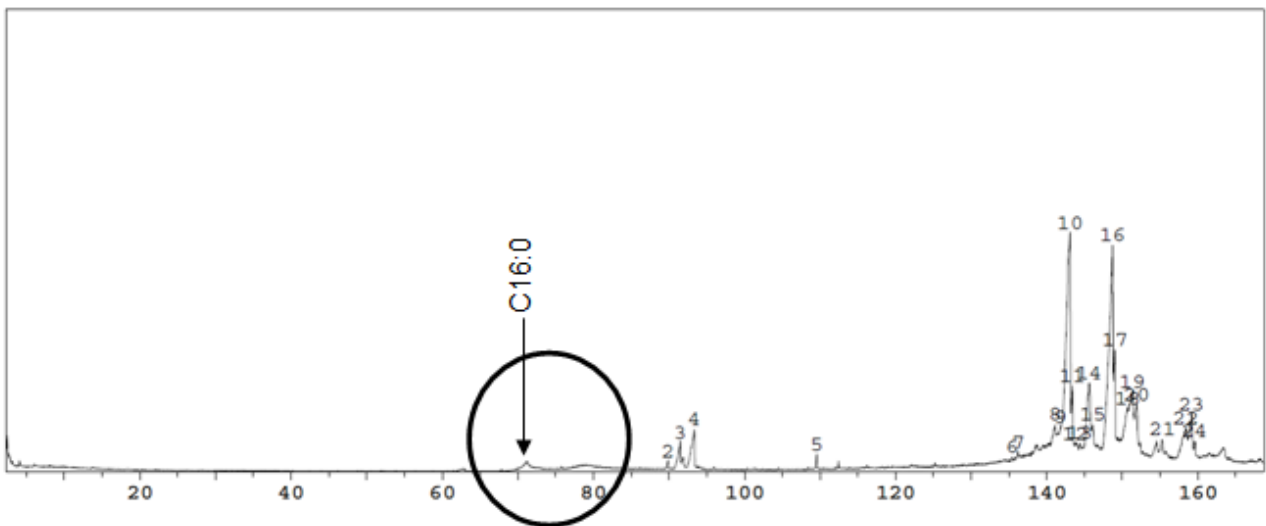


Figura 34 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído no leito fixo com etanol anidro

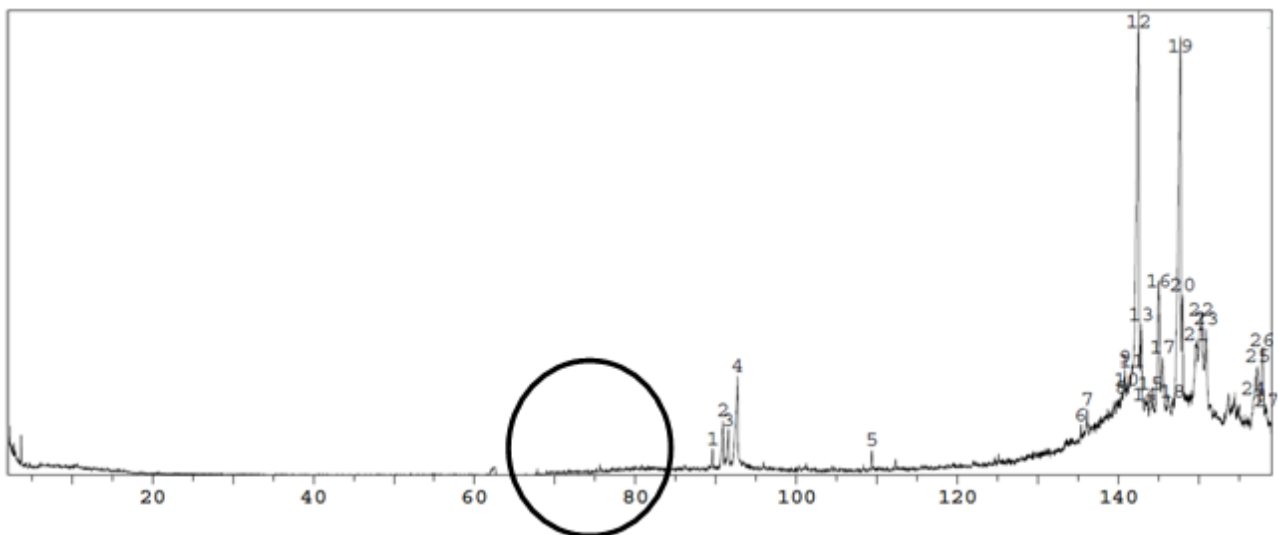


Figura 35 –Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído no leito fixo com etanol hidratado

Como figura 35 mostra, apenas um pico de ácido palmítico pode ser identificado. Assim, o leito fixo não representa uma boa solução para aumentar a escala de extração alcançada com o uso de Soxhlet.

A partir desses resultados não esperados, buscou-se então compreender o motivo pelo qual a coluna mostrou-se ineficiente. Uma das hipóteses colocadas foi a limitação da transferência de massa, uma vez que o solvente bombeado não trocava massa na temperatura desejada ao longo do leito fixo.

3.2.3 Extração em batelada, em tanque agitado

Uma vez que o equipamento descrito na seção 3.2.2 não apresentou resultados satisfatórios, realizou-se a extração em um tanque agitado com velocidade de 1000 rpm, a fim de assegurar que todas as partículas ficassem em suspensão [80] [Ver: Apêndice 2]. O tanque possui uma camisa de aquecimento, que mantém a temperatura de extração em 75 ° C, para garantir a solubilidade dos ácidos graxos. A capacidade do tanque era de 1500 mL, então dois testes foram realizados: o primeiro utilizando 1 litro de etanol anidro e 250 gramas de borra de café seca; e o segundo, utilizando a mesma quantidade de solvente e o dobro de matéria-prima (500 g de borra de café seca).



Figura 36 – Esquema experimental de tanque agitado

Os resultados de ambas as extrações estão apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela 19 – Massa de óleo extraído de borra de café por litro de solvente em função do tempo de extração num tanque agitado

Tempo [Min]	gramas de óleo extraído por litro de solvente [g/l]
0	0
15	13,60
30	17,01
45	19,20
60	19,32

Estes resultados foram representados graficamente, na figura 37 a fim de descrever as curvas de extração para este extrator, como tempo de contato.

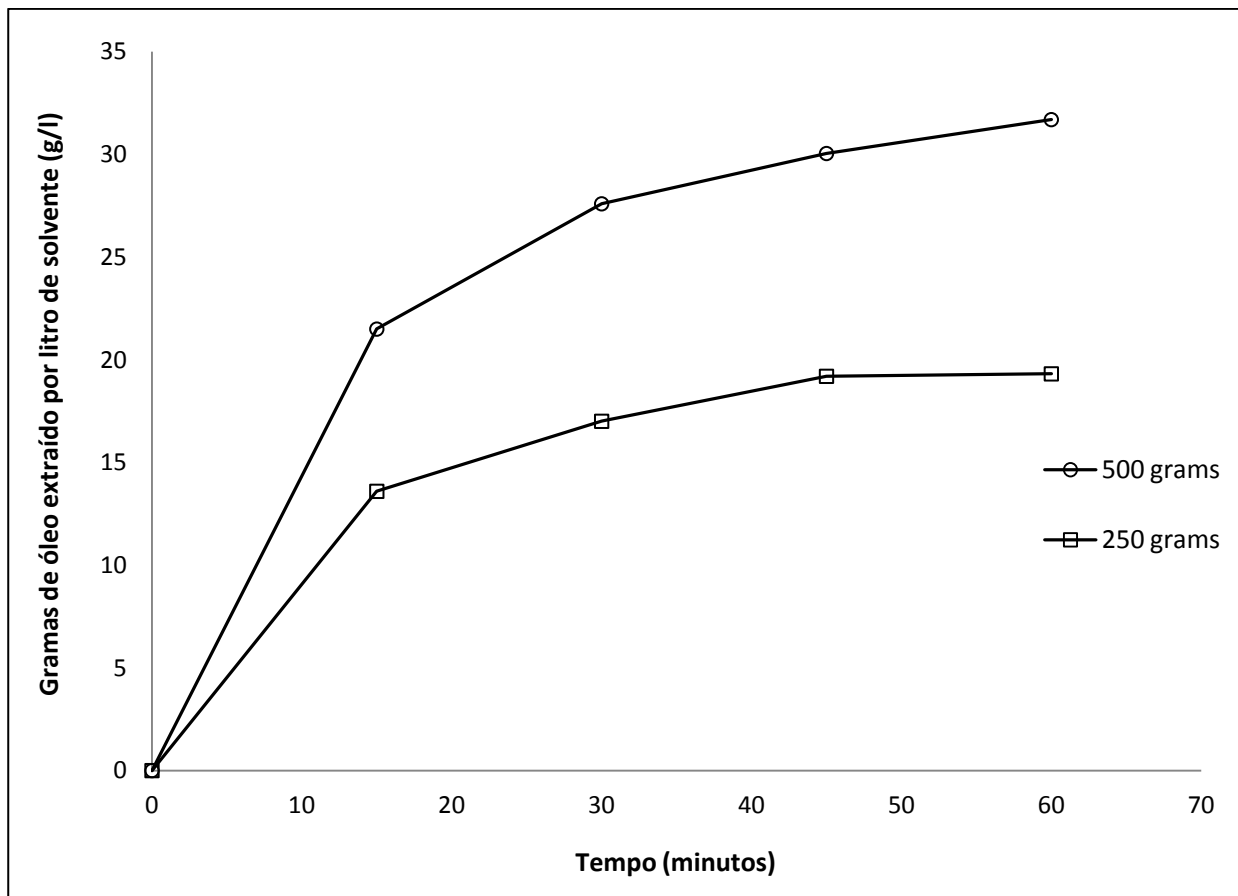


Figura 37 - Curvas de extração de óleo de borra de café para o processo em batelada

A Figura 37 mostra que ao utilizar 250 gramas de borra de café, o máximo que se extrai são aproximadamente 19 gramas de óleo, enquanto que com o dobro da quantidade, aproximadamente 32 gramas podem ser extraídos e não 38 gramas, como esperado. Isto significa que provavelmente a solubilidade de óleo em etanol é 32 gramas por litro. Para verificar isso, dois testes foram realizados:

Tabela 20 – Dados de extração de óleo de borra de café para diferentes quantidades de matéria-prima

1 litro de etanol		
250 gramas de borra de café	0,0773	0,0193 < solubilidade
1 litro de etanol		
500 gramas de borra de café	0,0634	0,0317 ≅ solubilidade

Portanto, para o processamento de 500 gramas de café com 800 cm³ de etanol à mesma temperatura, o valor obtido de óleo que se deve obter é o seguinte:

Analogamente, para 100 gramas de borra de café e 1 litro de etanol, o valor teórico que deve ser obtido é:

O primeiro teste experimental foi realizado em duplicata e as massas obtidas foram de 25,10 e 25,65 gramas. Para o segundo experimento, foram obtidos valores de 7,8 e 7,75 gramas. Desta forma, confirmou-se que a solubilidade do óleo em etanol é 31,7 gramas por litro.

Para saber a composição do óleo extraído, foi realizada uma análise por cromatografia gasosa. Os picos obtidos estão na figura 38.

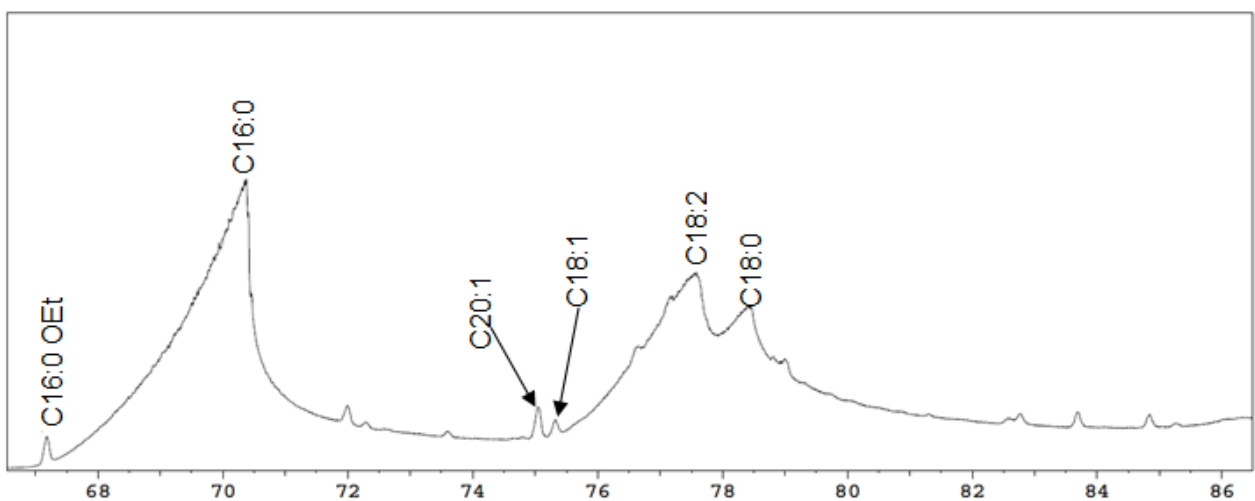


Figura 38 - Cromatograma obtido na análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído a partir de 250 gramas de borra de café em tanque agitado

Para os ensaios realizadas com 500 gramas de borra de café, os resultados de cromatografia gasosa GC foram os mesmos como descrito na Seção 2.2.1 e mostrados na figura 39.

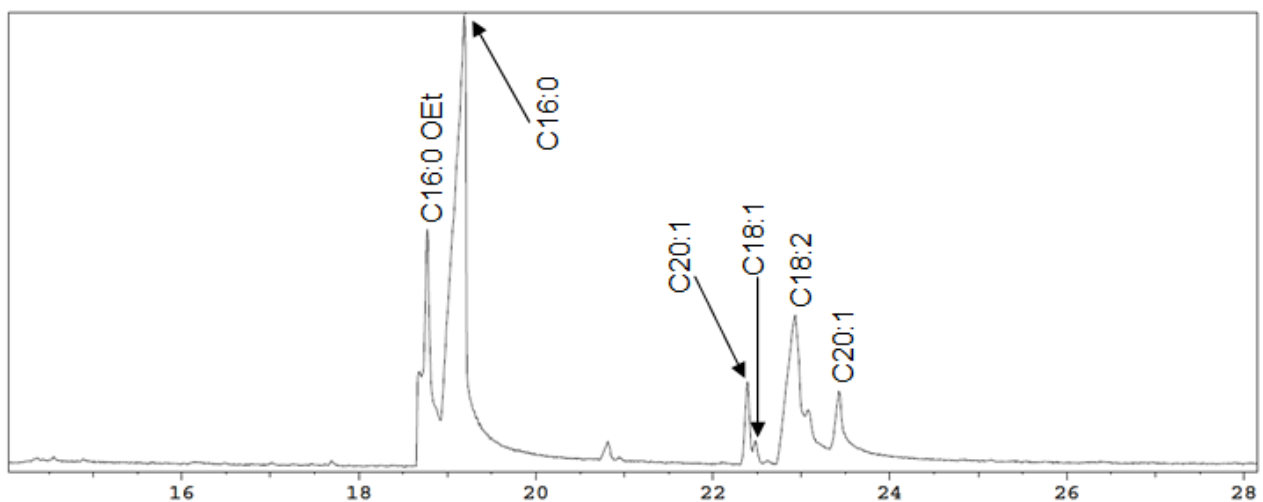


Figura 39 - Cromatograma obtido na análise por cromatografia gasosa de uma amostra de óleo extraído a partir de 500 gramas de borra de café em tanque agitado

Além disso, realizou-se também uma análise quantitativa deste óleo em um cromatógrafo a gás HP-5890.

Tabela 21 – Composição do óleo da borra de café extraído em tanque agitado

Ácido graxo	% em massa
Ácido palmítico	37,8
Ácido esteárico	8.41
Ácido oleico	8.88
Ácido linoleico	36.21
Ácido linolênico	0.59
Ácido eucosenóico	7.22
Material indefinido	1.51

Portanto, provou-se que o tanque agitado em batelada realiza a extração dos ácidos graxos da borra de café, de maneira satisfatória, tendo-se provado a existência, no óleo extraído, dos principais ácidos graxos que constituem o óleo de café.

Como foi discutido na seção 2, um dos principais motivos de se realizar a reação de transesterificação é reduzir a viscosidade cinemática do óleo. Caso o óleo extraído possuísse um valor de viscosidade baixo, poderia ser desnecessária a etapa de transesterificação.

Por isso, além da análise de cromatografia gasosa, também foi realizada uma medida de viscosidade deste óleo. Durante a evaporação do etanol excedente presente na mistura pós-extração, verificou-se que além da fase líquida, havia a formação de uma fase sólida, decantada no fundo do balão. Após evaporar todo o etanol, a presença de duas fases se manteve, como é possível observar na figura 40.



Figura 40 – Aspecto do óleo extraído de borra de café em tanque agitado após evaporação total do etanol excedente

A presença desta fase sólida provavelmente é decorrente do elevado ponto de fusão do ácido palmítico (63-64 °C) e do ácido esteárico (69-70 °C) que acabam se separando da fase líquida do óleo, por precipitação. Como não faz sentido medir a viscosidade cinemática de sólidos, mediu-se esta propriedade apenas da parte líquida e o valor obtido foi 28 mm²/s. [Ver apêndice 1]

3.3 Comparação entre a transferência de massa no tanque agitado e na coluna de leito fixo

A diferença nos resultados de extração pode ser devido a duas razões: perda de calor e/ou transferência de massa limitada em leito fixo, que não possibilita um tempo de contato razoável entre o fluido e a partícula. Sobre a primeira hipótese, o etanol foi bombeado no topo da coluna a 75 ° C, porém, como a coluna não é revestida com uma manta de aquecimento, durante o processo de percolação pelo leito de café, o sistema perde calor. A solubilidade dos ácidos palmítico e esteárico é muito afetada com a variação de temperatura, não sendo solúveis à temperatura ambiente. Entretanto, os ácidos linoleico e oleico são solúveis mesmo à temperatura ambiente, então pelo menos estes ácidos deveriam ter sido lixiviados pela corrente de solvente, requerendo a formulação de outra hipótese.

O transporte de massa de ácidos graxos para grandes quantidades de fase é dividido em duas etapas: transporte de massa em fase sólida por meio de paredes celulares e transporte de massa em fase líquida. A figura 41 apresenta um esquema de uma partícula de borra de café e as camadas e regiões de difusão formadas.

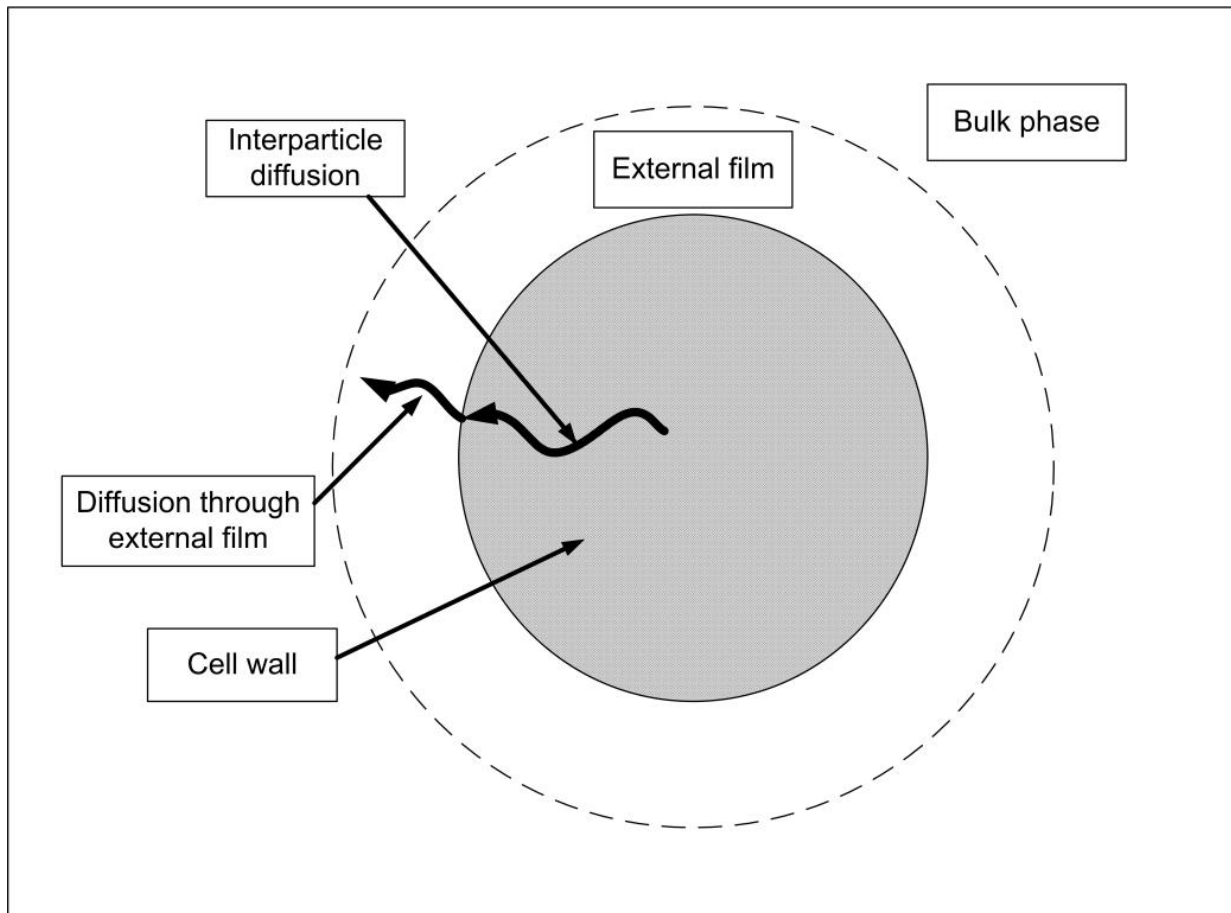


Figura 41 - Representação de uma partícula de borra de café e as zonas e camadas de difusão formadas

3.3.1 Transferência de massa no tanque agitado

Na literatura existem duas linhas de pesquisa sobre a transferência de massa externa em tanque agitado: um explica os fenômenos usando a velocidade de deslizamento [81-88] e o outro usa a teoria de Kolmogoroff [83-85] [87-94]. Para a primeira linha, a correlação da equação 3 foi utilizada:

$$\text{válida nos intervalos } 1 < Re < 17 \text{ e } 250 < Sc . \quad \text{Eq. 3}$$

Harriot [81] relata que a maneira mais simples de retratar a velocidade de deslizamento é utilizar a velocidade terminal. Para partículas com um diâmetro inferior a $500\mu\text{m}$, utiliza-se a relação da equação 4 [95]:

$$\text{Eq. 4}$$

Para os parâmetros das partículas de borra de café e do etanol, o valor da velocidade terminal calculado é $v_t = 0,02 \text{ m/s}$ e $Sh = 19,96$, resultando em $k_D = 1,10 \times 10^{-4}$ (Para os cálculos, ver: Apêndice 1)

Para aplicar a teoria de Kolmogoroff, é necessário estimar o número de potência de P_o para um tanque agitado com um rotor de três lâminas. Drew et al. [96] relataram que, para um tanque com um número de Reynolds superior a 300, existe uma relação estreita entre P_o e número de Froude, Fr , chamado ϕ , fator de potência.

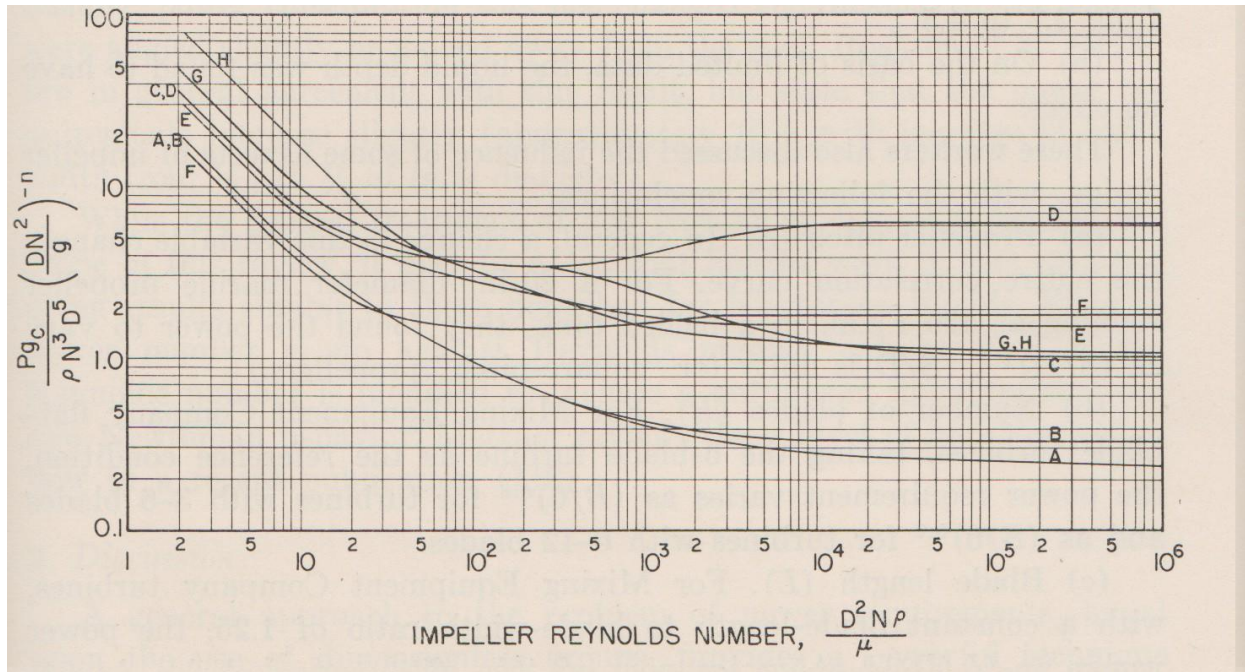


Figura 42 - Fator de Potência em função do Reynolds e do tipo de agitador e tanque usado

Onde:

Tabela 22 – Características para a utilização das curvas de Fig.42

Curva	Tipo de agitador	Chicana							
		Número de chicana	Espessura da chicana (% do D_T)	Diâmetro do agitador (in.)	Diâmetro do tanque (in.)	D_T/D_A	Altura do líquido/diâmetro do agitador	Altura do agitador/diâmetro do agitador	Número de pás do agitador
A	hélice de passo quadrado	0	-	4-18	13-54	3,3-4,5	3,9-4,5	1	3
B	hélice de passo quadrado	4	10	4-20	13-96	3-4,8	3-4,8	1	3
C	turbina a disco de lâmina plana	0	-	3-24	8,5-54	1,7-6	2,2-5,4	0,7-1,7	6
D	turbina a disco lâmina plana	4	10	3-36	8,5-96	1,7-6	2,2-5,4	0,7-1,7	6
E	Turbina com passo laminar	4	10	4-18	8,5-54	2,1-4,5	2,8-4	1-1,2	6-8
F	Pá plana	4	8,3-10	4-24	8,5-96	2,1-4,5	2,3-4	0,8-1,3	2
G	Turbina envolta	4	10	4	8,5-13	2,1-3,3	2,8-3	1	6
H	Turbina envolta			4	13	3,3	3	1	6

Como o reator usado não tinha xicana e o agitador era um propulsor trêm lamas, a curva A é aquela que mais aproxima o nosso sistema.

Assim, tendo um valor de $Re \cong 36466$, $\varphi = 0,23$.

Por meio destes valores, foram calculados assim numero de potência Po , a Potência do agitador durante a extração P e a taxa de dissipação de energia e e dao mesmo .

Tabela 23. Parâmetros adimensionais para tanque agitado

Parâmetro	Valor
Re	37466**
Fr	1,4158
φ	0,23
Po	0,22
P	0,29
e	0,23

A potência fornecida P é 0,24 e a taxa de dissipação de energia e é 0,19. Assim, utilizando a equação de transferência de massa de acordo com Levins et al., na equação 5 [88]:

$$\frac{Sh}{Re} = \frac{P}{\rho \nu^2} \quad \text{Eq. 5}$$

O valor de Sherwood calculado pela equação 6 é $Sh = 21,6$, resultando em $k_D = 1,19 \times 10^{-4}$. (Ver cálculos no Apêndice 1)

Portanto, a teoria de Kolmogoroff estima um coeficiente de transferência externa de massa um pouco superior ao calculado utilizando velocidade de deslizamento.

Assim, as teorias de Harriot e Nienow (que para corrigir o valor de k_D teorico em reale usam um fator de correção baseado em testes experimentais), foram confirmadas.

De fato, Harriot e Nienow viram que, aumentando o diametro das particulas, as particulas podem não ficar mais suspensas, por isso um fator de correção E é necessario no calculo da avaliação do coeficiente da transfêrencia de massa.

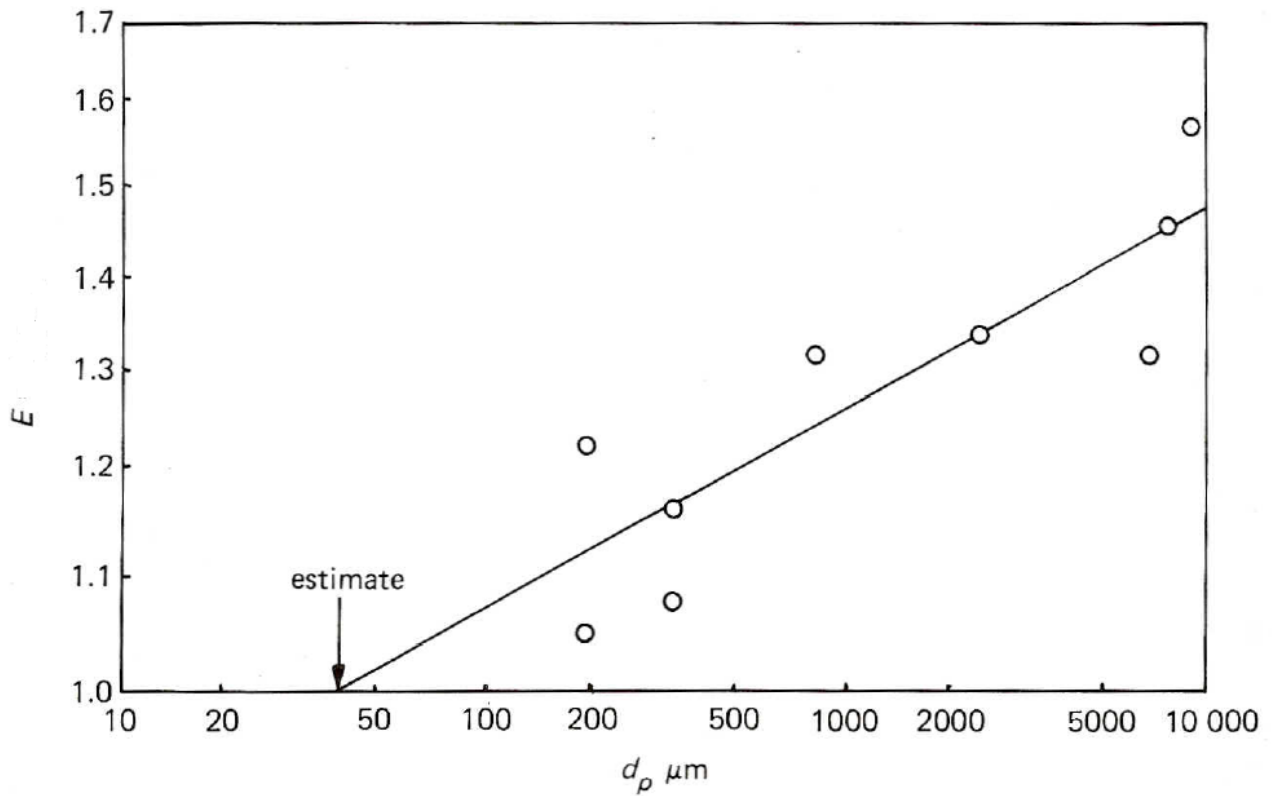


Figura 43 – Curva para obtenção do fator de correção E

Como as partículas de café têm um diâmetro de 247 μm , usamos um fator de correção de 1,13.

Assim, usando o modelo da velocidade de deslizamento, vamos ter um $k_D = 1,24 \times 10^{-4}$

Isso demonstra que os dois métodos de determinação resultam em valores muito próximos e, portanto, podem ser admitidos como adequados para o sistema em estudo.

Tabela 24 - Coeficientes de transferência de massa para tanque agitado

Velocidade de escoamento [m/s]	Teoria de Kolmogoroff [m/s]
$1,24 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$

3.3.2 Transferência de massa em leito fixo

A fim de avaliar o coeficiente de transferência de massa para um sistema de leito fixo, as correlações da tabela 25 foram utilizadas:

Tabela 25: Correlações (equações) para determinar o coeficiente de transferência de massa para escoamento em leito fixo

Equação	Intervalo de validade			
	Reynolds	Schmidt	Porosidade	Referência
Eq. 6	<10	-	-	[97]
Eq. 7	0.01 < Re < 15000	-	-	[97]
Eq. 8	1 < Re < 10	-	0,26 < ε < 0,48	[98]
Eq. 9	0.0016 < Re < 55	950 < Sc < 70600	0.35 < ε < 0.75	[99]

O valor de Sherwood calculado varia entre 20,5 e 21,3. [Para cálculos ver apêndice 1]

Assim, à princípio parece que a transferência de massa externa para o leito fixo e para o tanque agitado é muito próxima e que a única diferença entre os dois processos de lixiviação é a perda de calor no leito fixo. Contudo, a agitação no tanque é contínua durante todo o tempo de extração, já em leito fixo, apesar de nas equações 7-10 ser feita esta consideração, experimentalmente o fluxo de lixiviação não é constante. Durante os testes experimentais, o leito de partículas de borra de café não permaneceu

umedecido durante todo o tempo de extração. Então, as duas razões em destaque a seguir podem ser as causas de uma extração não muito boa no leito fixo:

- 1) como o etanol não é bombeado continuamente, por causa da resistência do leito de partículas, pode ocorrer uma redução na velocidade de gotas de solvente durante a operação de percolação;
- 2) nas operações de leito fixo, pode haver uma divisão do fluxo: quando o fluxo de fluido entrar em contato com o leito, algumas gotas ficam “presas” a ele.

Desta forma, pode haver uma redução no coeficiente de transferência de massa, que combinada com a perda de calor limita a extração de ácidos graxos pela coluna de leito fixo.

3.3.3 Avaliação da resistência à transferência de massa

A fim de verificar se o processo de lixiviação é controlado por transferência de massa externa ou interna, foi realizado um balanço de massa para o sistema de extração em 500 gramas de borra de café [100]. A taxa de transferência de massa do soluto A que é dissolvido à solução de volume V é a seguinte:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{A k_D (C_{AS} - C_A)}{V} \tag{Eq. 10}$$

Na qual:

—: variação da concentração de soluto A em função do tempo [mol/m³s] ;

A: área de transferência de massa [m²];

k_D: coeficiente de transferência de massa [m/s];

C_{AS}: concentração de soluto A no seio do solvente [mol/m³];

C_A: concentração de soluto A no meio

Integrando de t = 0 e a t = t e ,

$$\ln \left(\frac{C_{AS} - C_A}{C_{AS} - C_{A0}} \right) = \frac{A k_D}{V} t \tag{Eq. 11}$$

$$\ln \left(\frac{C_{AS} - C_A}{C_{AS} - C_{A0}} \right) = \frac{A k_D}{V} t \tag{Eq. 12}$$

Nota-se que na equação 12 há a necessidade de um valor da área superficial total, que é estimado pelo produto entre o número de partículas (N) e o a área de apenas uma partícula (A_P), que pode ser calculada a partir do diâmetro da partícula[101].

$$A = N A_P \tag{Eq. 13}$$

Na qual ρ_p e V_p são a densidade aparente e o volume de uma partícula de borra de café seca, respectivamente. O diâmetro efetivo médio de uma partícula de borra de café é aproximadamente 247 μm . Tomando como exemplo o caso em que se utilizou 500 gramas de borra de café e 1 litro de etanol, o número de partículas é o seguinte:

$$N = \frac{m_p}{V_p \rho_p}$$

Desta forma, a área superficial total é calculada pela equação 14:

$$A_{\text{total}} = N \cdot A_p \quad \text{Eq. 14}$$

Assumindo que os valores medidos do diâmetro de cada partícula amostrada representam a totalidade da população, a área total pode ser calculada da maneira seguinte:

Antes de o processo de extração ter início, a concentração de óleo no etanol é zero, então C_{A0} é zero. Como visto na seção 2.2.3, na tabela 19, a solubilidade do óleo em etanol é 31,7 g/l, sendo então este o valor de C_{AS} .

Com isto, a partir dos dados da tabela 23, é possível calcular o valor do coeficiente de transferência de massa, k_c .

Tabela 26 – Coeficiente de transferência de massa na extração de óleo de borra de café calculado a partir de dados experimentais

Tempo [min]	[m/s]
0-15	$4,795 \times 10^{-8}$
15-30	$3,854 \times 10^{-8}$
30-45	$3,849 \times 10^{-8}$

As tabelas 22 e 24 mostram que os coeficientes de transferência de massa teóricos são quatro ordens de grandeza mais altos do que os valores experimentais. Assim, a resistência interna não controla o processo de extração. Este fenômeno está de acordo com várias extrações de óleo de sementes apresentados na literatura [102-105]. Em adição a isto, a tabela 24 mostra que o coeficiente de transferência de massa, no início da extração é maior e, em seguida, ele se reduz tornando-se constante.

Isto pode ser explicado envolvendo o conceito de uma etapa de lavagem, onde o óleo existente na superfície das sementes é rapidamente eliminado através de uma simples percolação. Depois disso, um processo completamente difusional é envolvido. Esta teoria foi já descrita por George et al. [106] e Meziane et al. [107] que desenvolveram estudos da cinética de extração de óleo de canola e de azeite de oliva, respectivamente.

3.3.4 Avaliação da difusividade

Sabendo que o processo de difusão é o fator dominante, vários trabalhos relataram um modelo matemático que permite calcular a constante de difusividade () para extração de óleo de amendoim [102], sementes tungue [104], beterraba [105] e de canola [106]. Os autores Fan et al [102], McCabe et al [108] apresentam premissas para adotar o seguinte modelo de cálculo.

A taxa de difusão é representada pela equação 15:

$$\frac{dX}{dz} = -\frac{D}{z^2} \frac{d^2X}{dz^2} \tag{Eq. 15}$$

Na qual:

- X = concentração de soluto em solução;
- D = difusividade em área por tempo; e
- z = distância, medida na direção da difusão.

As premissas são as seguintes:

1. A difusividade é constante;
2. O sólido pode ser considerado como sendo equivalente a camadas muito finas de densidade, forma e tamanho constantes;
3. A concentração X_1 do líquido em contato com o sólido é constante;
4. A concentração inicial no sólido é uniforme em todo o sólido.

A partir destas considerações, a eq 15 pode ser integrada da seguinte maneira:

$$\int \frac{dX}{dz} dz = -D \int \frac{d^2X}{dz^2} dz \tag{Eq. 16}$$

Onde $\frac{dX}{dz}$;

Se o valor da concentração do óleo no líquido em contato com a partícula (X_1) é zero (considerando a solução bem dissolvida), o membro esquerdo da equação é reduzido à razão $\frac{q}{q_0}$. Isto pode ser facilmente convertido em $\frac{q}{q_0}$, uma vez que a concentração é a quantidade de material por unidade de volume. Assim, como a série da Eq. 16 converge rapidamente, reduz-se à seguinte equação:

$$\frac{q}{q_0} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{D}{L^2} \right) t \quad \text{Eq. 17}$$

Portanto, para a experiência feita com 500 gramas de borra de café, o valor de $\frac{q}{q_0}$ calculado pela equação 17 para cada intervalo de tempo está apresentado na figura 44.

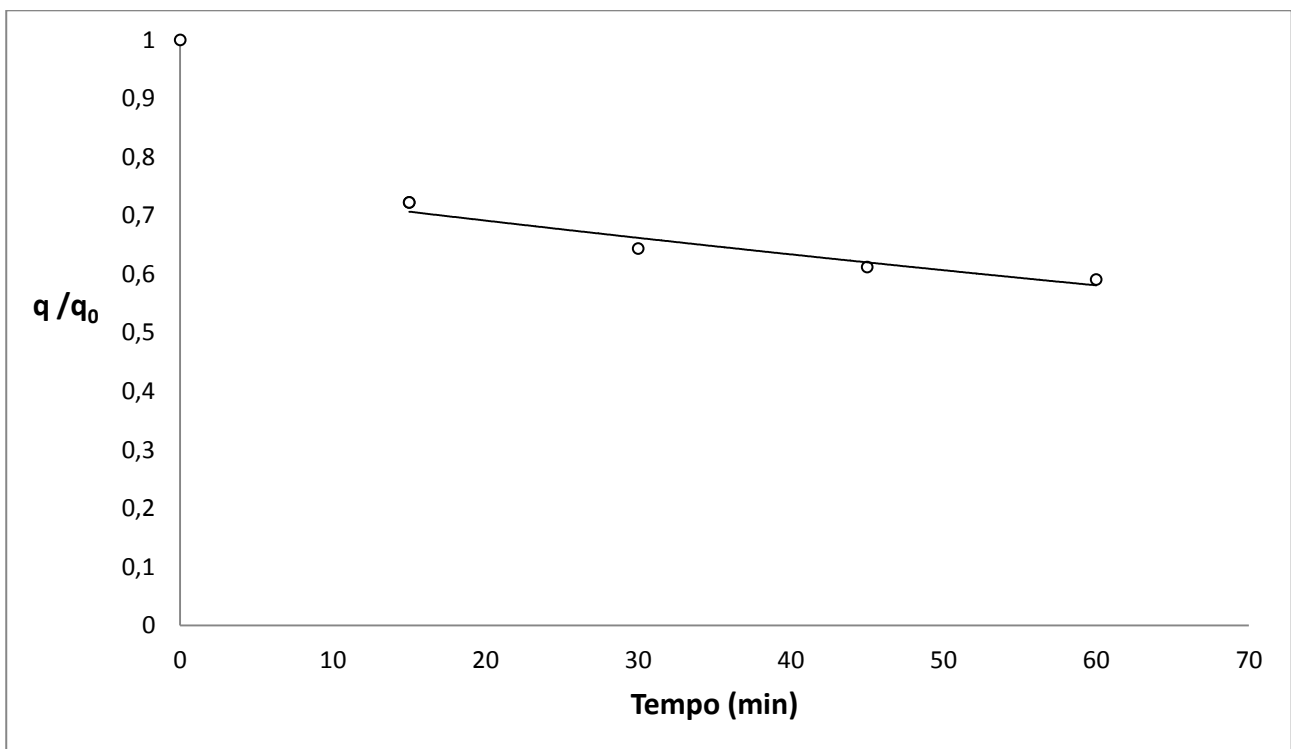


Figura 44 – Fração não extraída de óleo presente na fase sólida em função do tempo

A partir da equação 17, nota-se que quando $\frac{q}{q_0}$ for plotado em função do tempo, pode-se calcular o valor do coeficiente de difusividade a partir da inclinação da reta.

Tabela 27 – Valores da difusividade do óleo a partir de borra de café a partir de dados experimentais

Tempo [min]	[m ² /s]
0 – 15	1,36 x 10 ⁻¹⁰
15 – 60	2,475 x 10 ⁻¹¹

Deve-se ressaltar que o coeficiente de difusividade é diferente do coeficiente de difusividade volumétrico . O primeiro é efetivamente utilizado como uma constante empírica.

A curva experimental observada na figura 44 foi uma linha reta a partir de t = 15 minutos. Sob estas circunstâncias, o modelo não poderia ser utilizado para o tempo inferior a 15 minutos, porque difusividade constante é a base para o modelo da difusão. A razão desse fenômeno é justificada por diversos autores [102,103,109]. Eles relataram que no início o óleo migra mais facilmente a partir de células rompidas do que para o óleo contido nas células intactas, suportando a existência de duas constantes de difusividade. Além disso, Dibert et al.[110] relatou que o fenômeno de ‘lavagem’ descrito na seção 2.3.3 pode justificar uma rápida difusividade de óleo ocorrida nas células rompidas. De acordo com Illy et al.[111], grãos de café são compostos por paredes celulares que são estruturalmente rígidas para manter a integridade e isolar o conteúdo da célula. O processo de torrefação não apenas aquece e transforma o conteúdo celular em compostos de aroma do café, mas também degrada e rompe as paredes celulares de celulose, portanto, comprometem a integridade das células (Figura 43). Isso justifica uma difusividade mais rápida nas etapas iniciais, onde o óleo é extraído mais facilmente das células rompidas e, subsequentemente, das células intactas.

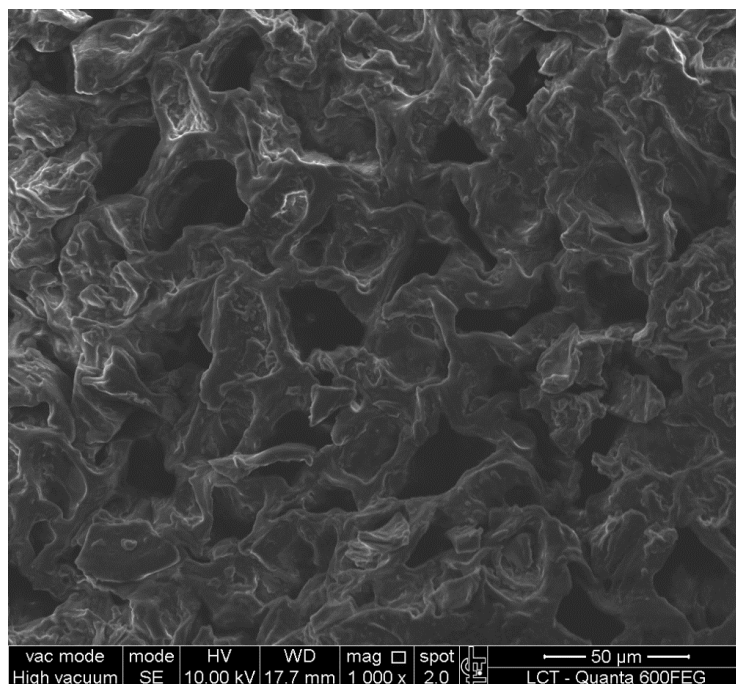


Figura 45 – Aspecto da estrutura e morfologia das partículas da borra de café obtida por SEM

3.4 Reação de transesterificação

O processo de transesterificação é realizado na presença de catalisadores. Pode ser utilizado tanto catalisador ácido quanto básico, sua seleção é feita de acordo com as características da matéria-prima. Os óleos vegetais, gorduras vegetais (óleo de cozinha usado), ou gorduras animais reagem com o álcool na presença de catalisadores ácidos ou básicos. O catalisador é utilizado para acelerar a velocidade da reação e para obter uma melhor qualidade de biodiesel [112]. Os catalisadores básicos são preferíveis em relação aos catalisadores ácidos devido à sua capacidade de proporcionar uma velocidade maior, exigir menor temperatura de reação e a possuir eficiência de conversão mais elevada, quando comparados a catalisadores ácidos [113-116]. Fan-grui et al.[117] sugeriu que o catalisador básico só é bem sucedido quando o número de ácidos graxos livres (FFA) é inferior a 1. Crabbe[118] afirma que os catalisadores básicos podem também ser utilizados no caso de FFAs superiores a 1, mas uma quantidade maior de catalisador é necessária. Por outro lado, Fukuda et al.[119] defendeu que os catalisadores básicos apresentam excelentes resultados quando o FFA do óleo está abaixo de 2. Eles também relataram que a taxa de reação de transesterificação torna-se milhares de vezes mais rápida quando catalisador básico é utilizado ao invés do catalisador ácido. A não ser nos casos em que os catalisadores básicos causam a saponificação quando reagem com FFAs presentes nos óleos vegetais ou triglicérides, particularmente quando o valor de ácido da matéria-prima é elevado [120]. Em tais casos, catalisadores ácidos são mais indicados.

3.4.1 Escolha do catalisador

3.4.1.1 Catalisador básico

Catalisadores básicos são popularmente usados para produzir biodiesel, que são divididos principalmente em dois tipos:

- Os catalisadores básicos homogêneos
- Os catalisadores básicos heterogêneos

Catalisador básico homogêneo

Atualmente este é o catalisador mais simples e barato para produzir biodiesel. Vários tipos de catalisadores básicos homogêneos são utilizados para a transesterificação de óleos vegetais. O mais comum entre estes são hidróxido de sódio, metóxido de sódio / etóxido e hidróxido de potássio e metóxido de potássio.

Catalisador básico heterogêneo

Os catalisadores homogêneos são catalisadores muito eficientes e são muito utilizados, mas o problema principal associado à utilização destes catalisadores é posterior separação. Uma grande quantidade de energia, água, e tempo são consumidos e estes catalisadores não podem ser reutilizados.

Em contrapartida a isso, os catalisadores básicos heterogêneos (sólidos), uma vez insolúveis, são separados simplesmente com filtração e podem ser reutilizados várias vezes. Muitas pesquisas têm sido feitas neste sentido. Os catalisadores básicos sólidos mais utilizados são os óxidos de metais alcalino-terrosos, zeólito, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, BaO, SrO, CaO, MgO [121-122].

Embora os catalisadores básicos sejam muito eficientes e muito utilizados em processos de transesterificação, estes catalisadores não apresentam bons resultados nos casos em que a matéria-prima contém teores de água e valor ácido elevados. Os catalisadores básicos são altamente sensíveis a teores de água, porque favorecem a formação de sabão, e a separação torna-se difícil porque a emulsão fica estabilizada[123].

3.4.1.2 Catalisador ácido

Para os casos em que a matéria-prima possui alto teor de água ou alto índice de acidez, indica-se utilizar catalisadores ácidos pelos motivos apresentados na seção anterior. Contudo, existem as seguintes desvantagens: exigência de maior quantidade de álcool, temperatura e pressão de reação mais elevadas e a taxa de reação é mais lenta [124]. A corrosão de reatores e as questões ambientais também são obstáculos no uso de catalisadores ácidos [125]. Os catalisadores ácidos tanto homogêneos quanto heterogêneos podem ser usados para a transesterificação. Os catalisadores ácidos que são mais comumente utilizados são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácidos orgânicos sulfonados.

3.4.1.3 Catalisador enzimático

A transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras animais pode também ser realizada usando catalisadores enzimáticos que geralmente são preferidos porque o seu uso não forma sabão e então não há nenhum problema de purificação, lavagem e de neutralização. Outra vantagem da utilização destes catalisadores é que as reações podem ser efetuadas em condições amenas. Os catalisadores enzimáticos podem também ser aplicados em matéria-prima de alto teor de ácidos graxos e convertem mais de 90% de óleo em biodiesel[126]. No entanto, o custo do biocatalisador é muito caro em comparação com outros catalisadores e por isso não é ainda um processo viável para produção comercial de biodiesel[127].

As melhores condições [49-54][112-119][128-170] para a reação de transesterificação usando catálise homogênea e etanol como reagente são as seguintes:

- proporção molar de óleo:etanol igual a 1:6;
- Catalisador: etanoato de sódio;
- Quantidade de catalisador: 1%wt com base no peso de óleo;
- Temperatura: levemente abaixo de ponto de ebulição do etanol.

O peso molecular médio da mistura de ácidos graxos pode ser calculado dividindo a soma da massa de todos os ácidos graxos pelo total de moles da mistura. Numericamente,

Eq. 16

Na qual f_i são as frações mássicas dos ácidos graxos existentes na mistura. A massa molecular do triglicéride pode ser calculada a partir dos ácidos graxos, da seguinte maneira:

Eq. 17

Na qual 38,05 é a massa molecular da molécula de glicerol.

Com esta aproximação, a partir da composição apresentada na seção 2.2.3, tabela 20, chegou-se ao valor de 858,10 g/mol para a massa molecular do óleo.

3.4.2 Reação de transesterificação (Tempo: 30 minutos)

A reação de transesterificação foi realizada em um reator de tanque agitado de volume 1500 ml, onde $400 \pm 0,05$ gramas de óleo foram processados. Como a análise quantitativa por GC mostrou que apenas 16,38% em peso do óleo é composto por ácidos graxos, para respeitar as condições ideais descritas na 2.4.1.3, considerou-se o seguinte:

- Quantidade de óleo efetivo:

- Quantidade de catalisador adicionado: 1%, com base na matéria graxa (óleo efetivo):

O volume de etanol anidro adicionado ao reator foi calculado considerando a estequiometria, da seguinte forma:

-Número de moles de materia graxa no óleo:

-Número de moles de etanol necessário (reação 6:1, etanol/óleo):

-Massa de etanol necessária:

-Volume de etanol necessário:

A reação foi conduzida a 70 ° C sob agitação vigorosa (600 rpm) ^[69] fornecida por um agitador de hélice durante 30 minutos. Ao final da reação, o produto formado foi colocado em um decantador, no qual permaneceu 24 horas. Após esta etapa, não pôde ser observada uma separação nítida de fases.

Este fato ocorreu porque a cor do óleo de café é preta e muito escura (e, conseqüentemente, também do possível biodiesel), portanto, é impossível enxergar uma separação entre biodiesel e camada de glicerina.

Portanto, para sanar este problema, procedeu-se da seguinte forma: a água é mais pesada do que o biodiesel e a glicerina é solúvel em água, assim, foi feita uma lavagem com o objetivo de identificar separação de fases.

Além disso, o catalisador é alcalino, então o produto deve ser neutralizado, adicionando uma solução de ácido (0,2 M de HCl).

Após a lavagem com solução 0,2M de HCl , foi observada a separação de fases, o produto foi dividido em duas camadas: a parte superior, insolúvel em água e na parte inferior, solúvel em água.

O cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas, CG-EM, do produto de transesterificação de menor densidade, resultante da separação de fases está apresentado na figura a seguir.

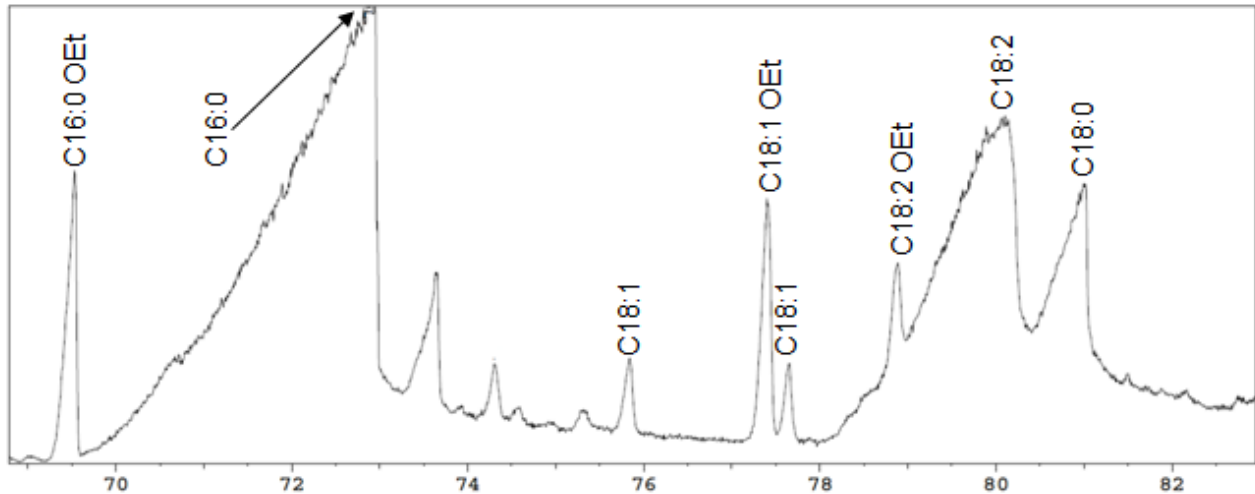


Figura 46 – Cromatograma obtido da análise por cromatografia gasosa do produto da transesterificação – fase superior (tempo de reação: 30 minutos) do óleo extraído da borra de café

3.4.3 Reação de transesterificação (tempo: 60 minutos)

Com o objetivo de converter uma quantidade mais elevada de triglicerídeos em ésteres etílicos, a reação foi realizada com as mesmas condições como descrito na seção 2.4.2, com exceção do tempo de reação, que foi duplicado. Depois da transesterificação, o mesmo passo de lavagem foi feito, possibilitando a detecção de duas fases, tal como descrito na seção anterior.

O resultado da análise por cromatografia gasosa para a fase superior está apresentado na figura 47.

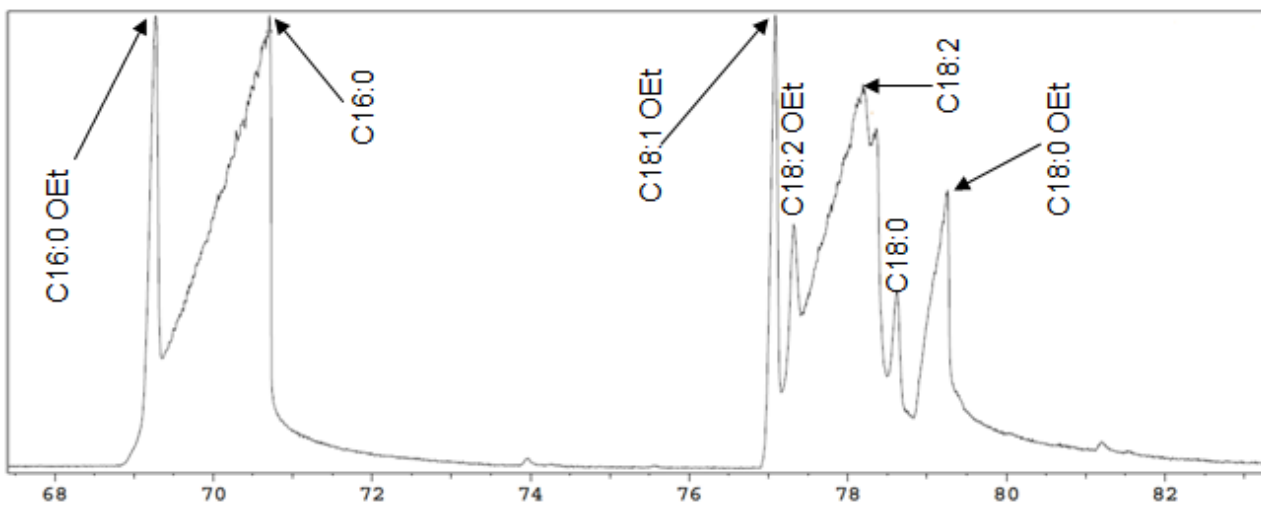


Figura 47 – Cromatograma da análise por cromatografia gasosa do produto da transesterificação – fase superior - (tempo de reação: 60 minutos) do óleo extraído de borra de café

3.4.4 Transesterificação em dois estágios

Os resultados das análises de CG para ambas as reações mostraram que os ácidos graxos foram convertidos em ésteres etílicos. No entanto, a conversão total dos ácidos graxos não foi atingida. Este fato provavelmente é causado pela natureza da matéria-prima: de fato o óleo extraído de borra de café com etanol, que posteriormente é usado para a transesterificação contém apenas 16,38% em peso de ácidos graxos. Assim, os outros compostos, tais como compostos fenólicos[171] que não são reagentes desejados podem interferir na transesterificação, não permitindo que ocorra um contato ótimo entre etanol e ácidos graxos.

A primeira reação estudada realiza a conversão de uma pequena quantidade de triglicerídeos e, através da lavagem, todos os compostos pesados que constituem o óleo de café, mas que não são reagentes efetivos na transesterificação são separados. Então, optou-se por executar uma segunda etapa de transesterificação, utilizando como reagente o produto obtido a partir da primeira reação, após a separação dos componentes pesados. A segunda fase da reação é realizada nas mesmas condições da primeira fase, com duração de uma hora. Acredita-se que o reagente resultante da primeira fase é composto apenas por ácidos graxos e ésteres etílicos, então as quantidades de etanol e de catalisador são calculadas com base em 100% de sua massa.

Assim, as condições de transesterificação para a segunda etapa são retomadas na tabela seguinte:

Tabela 28 – Condições de reação da segunda etapa de transesterificação

Gramas de óleo processado	140	gramas
Gramas de catalisador	1,4	grams
Volume de etanol	57	cm ³

Após a segunda fase da transesterificação, foi repetida a lavagem da mesma maneira descrita na seção 2.4.2 e em seguida, o conteúdo foi disposto em um funil de decantação, aonde permaneceu 24 horas, analogamente ao realizado após a primeira etapa de reação e também foram detectadas duas fases. A análise por CG da fase mais leve está apresentada na figura .

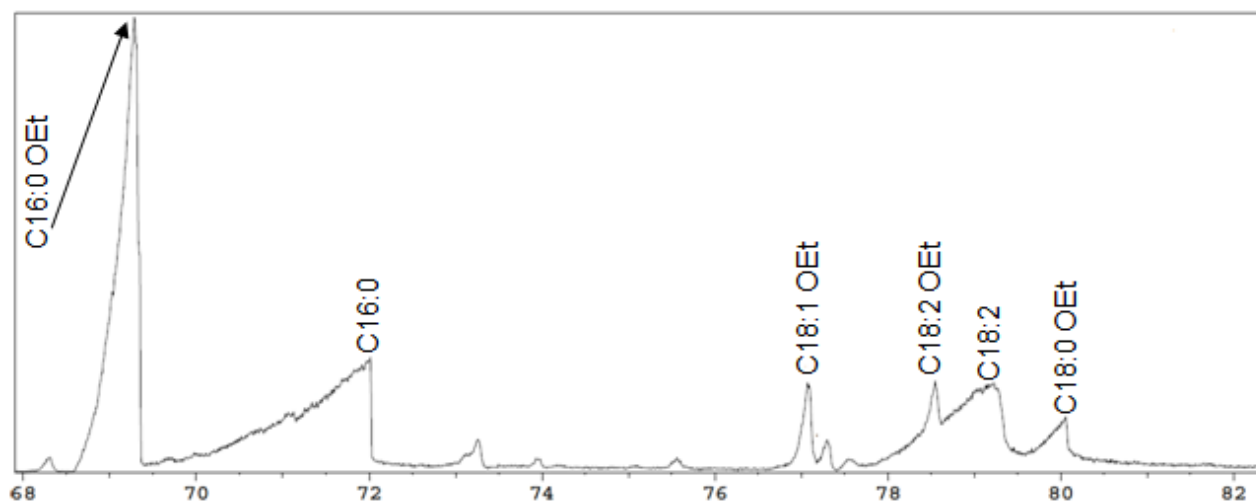


Figura 48 – Cromatograma obtido na análise por CG do produto da segunda etapa de reação de transesterificação do óleo extraído de borra de café

Como esperado, após a segunda etapa de transesterificação houve maior conversão do ácido palmítico (C16:0), mas ainda aparecem ácidos graxos livres, sem terem sido esterificados.

4. Resultados obtidos

4.1 Propriedades do Biodiesel

Com a finalidade de avaliar o biodiesel obtido, foram determinadas as seguintes propriedades do produto final[172]: densidade (picnometria), viscosidade cinemática (viscosímetros capilares de vidro - Fenske), poder calorífico superior (PARR calorímetro de bomba). [Ver Anexo II] Os resultados estão resumidos na tabela 29.

Tabela 29 – Propriedades do biodiesel obtido do óleo extraído de borra de café

Propriedade	Standard	Unit	Lower Limit	Upper Limit	
Densidade	EN ISO 3675	kg/m ³	850	900	0,954
	EN ISO 12185				
Viscosidade cinemática	EN ISO 3104	mm ² /s	3	8	17,63
PCS		kcal/kg			8841

Como mostra a tabela 29, a densidade do biodiesel produzido é maior do que as especificações da ISSO para biodiesel. A viscosidade é cerca de 4 vezes maior do que o biodiesel comercial [19,21,173,174]. Esta diferença é causada pela presença de ácidos graxos no biodiesel final, devido a uma conversão incompleta na reação de esterificação. O ponto importante é este: como há ácidos graxos livres, a reação não é de transesterificação, mas sim de esterificação direta dos ácidos graxos. Talvez por isso a conversão com o catalisador etanoato de sódio não tenha sido elevada.

4.2 Fornecimento de energia térmica associada à queima de borra de café

Devido à alta viscosidade do biodiesel obtido que não permite o seu uso no setor automotivo, outras aplicações práticas devem ser estudadas. Pesquisou-se que as especificações do combustível utilizado para navegação apresentam limite superior de viscosidade de 700 mm²/s (a 50 ° C) e de 1010 kg/m³ (a 15° C) para densidade [175,176]. Portanto, o biodiesel pode se apresentar como uma alternativa para o transporte marinho, para uso em motores de navios, principalmente pelas oscilações dos preços do combustível [177].

Uma outra possível utilidade seria a queima deste combustível nas caldeiras das centrais termoelétricas, pelo fato de que as viscosidades requeridas são bastante superiores às exigidas para os combustíveis automotivos, ou seja, podem alcançar valores de até 3000 cSt a 50 °C[178]. Assim, a queima deste combustível em termoelétrica geraria vapor, e por cogeração, geraria eletricidade.

Para avaliar a quantidade de energia produzida em um ano pelo emprego de biodiesel de borra de café, utilizou-se como base uma usina termoelétrica fundamentada no ciclo Rankine.

Num ciclo Rankine, a turbina gera trabalho mecânico (e, se um gerador for acoplado, também gera energia elétrica) a partir da passagem de vapor aquecido por uma caldeira.

O consumo total de café no Brasil é aproximadamente 1,15 x10⁶ tonelada/ano [179] (equivalente a um consumo per capita de 5,87 kg/ano). De acordo com nossa avaliação, cerca de 0,178 x10⁶ tonelada / ano de óleo poderá ser produzido se toda a quantidade de borra de café for coletada e processada. Este óleo pode fornecer 29,2x10³ toneladas métricas de ácidos graxos por ano, que potencialmente podem ser convertidos em biodiesel.

Considerando o valor de poder calorífico superior deste trabalho, PCS = 8841 kcal / kg,

—

Lembrando que a eficiência do ciclo Rankine se traduz na seguinte equação:

—

Pode-se calcular o trabalho real da turbina, considerando como eficiência típica deste tipo de ciclo, 40%. Então, aproximadamente de energia pode ser fornecida pela combustão do biodiesel da borra de café. Convertendo a unidade:

As termoelétricas movidas a carvão, petróleo ou gás natural geralmente trabalham com um fator de capacidade de 0,7. Assim, de acordo com a definição de fator de capacidade:

É possível calcular a capacidade instalada de uma termoelétrica alimentada com biodiesel altamente viscoso obtido a partir de borra de café, reorganizando a equação anterior:

Esta potência é equivalente à capacidade de uma usina termoelétrica de pequeno porte no Brasil. Podem se citadas como exemplo a Usina Termoelétrica de São Jerônimo, localizada a 70 km da capital do Rio Grande do Sul (20 MW), a Usina Termoelétrica de Figueira, localizada no estado do Paraná (20 MW), ambas movidas à carvão. Além destas, também podem ser citadas como usinas de pequeno portes as seguintes usinas hidrelétricas: PCH Rasgão – Rio Tietê – São Paulo (22 MW), PCH Retiro Velho – Rio Prata -Goiás (20 MW), PCH Santo Cristo – Rio Pelotinhas – Santa Catarina (19,5 MW), PCH João Borges – Rio Caveiras – Santa Catarina e PCH São Mateus – Rio Lava Tudo – Santa Catarina.

5. Conclusões

Neste trabalho de conclusão de curso, foi avaliada a possibilidade de extrair ácidos graxos dos resíduos de café. O processo foi desenvolvido em escala laboratorial usando como solvente o etanol. Tendo provado a factibilidade da extração dos ácidos graxos de interesse, um estudo em escala piloto foi desenvolvido. A solução ótima encontrada foi de usar um tanque agitado através de extrações efetuadas em batelada.

Por meio de equações da literatura, uma avaliação dos coeficientes de transferência de massa e subsequentemente de difusividade foi realizada. Verificou-se assim que a transferência de massa é limitada internamente às partículas de café.

Devido à presença de ácidos graxos neste óleo obtido, que à temperatura ambiente são sólidos, foi necessário efetuar, na etapa seguinte, uma reação de transesterificação que mostrou a conversão de ácidos graxos em ésteres.

Na última etapa, o biodiesel obtido foi submetido a análises quantitativas que mostraram que ao estado atual, o biodiesel produzido não é adequado para a indústria automotiva. O principal problema é o da alta viscosidade, que não permite a utilização para o transporte terrestre. Apesar de o processo de transesterificação ter reduzido significativamente a viscosidade do óleo extraído, ainda assim o valor é bastante alto para o emprego em motores a diesel.

Assim, outras aplicações práticas devem ser estudadas. Uma possível aplicação poderia ser a geração de energia elétrica em usinas termoelétricas de pequeno porte (20MW de capacidade instalada) com a substituição do uso do carvão. Além disso, em vista de todas as preocupações geradas pelos impactos socio-ambientais associados à construção de usinas hidroelétricas, com a mesma capacidade instalada, seria possível substituir uma central hidroelétrica de médio porte simplesmente implementando uma coleta organizada de borra de café.

A partir dos resultados deste projeto, pode-se concluir que é possível revalorizar um resíduo sólido, a borra de café, e gerar energia a partir dele.

Apêndice I

Neste apêndice estão presentes todas as técnicas utilizadas para obter os valores dos parâmetros reportados neste trabalho referentes à extração de óleo.

IA. Diâmetro da partícula

Para medir o diâmetro das partículas de café, utilizou-se o microscópio óptico CHS Olympus Optical Company (Figura 1).



Figura IA-1. Microscópio CHS

Utilizou-se a objetivade aumento de 10 vezes. A figura 2 mostra a distribuição da amostra utilizada para medir o diâmetro das partículas.

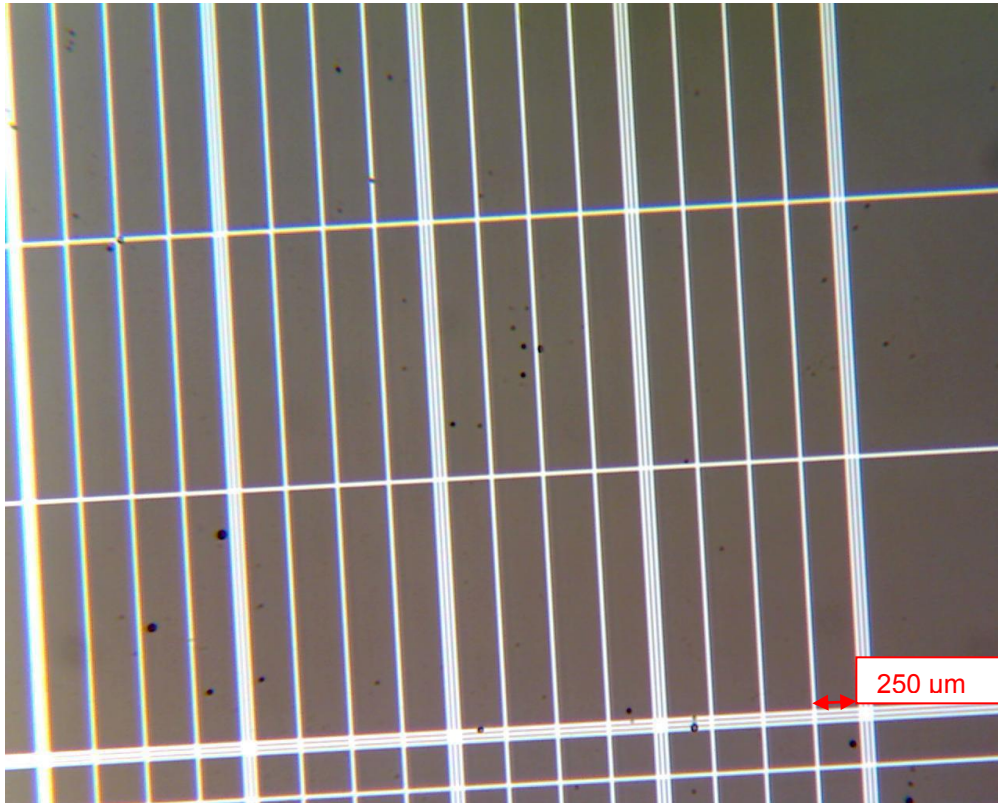


Figura IA-2 – Medida do diâmetro de partículas presentes em uma amostra de borra de café

Como esta é uma amostra, foi feita a distribuição dos valores medidos, para tratar os dados estatisticamente. O resultado desta distribuição está apresentado na figura A-3.

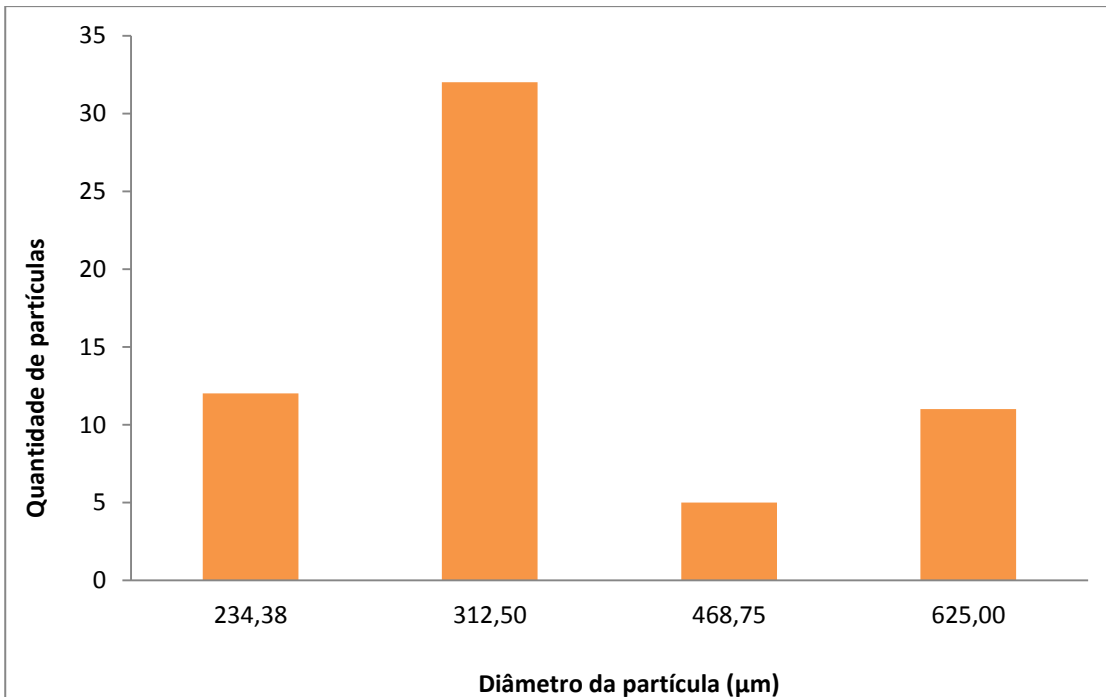


Figura IA-3 – Distribuição dos diâmetros das partículas amostradas

Desta forma, o diâmetro médio foi calculado de acordo com:

$$\frac{\sum_{i=1}^n f_i d_{pi}^3}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad \text{eq I-1}$$

Onde:

- f_i é a fração de ocorrência
- d_{pi} é o diâmetro das partículas i
- ϕ é a esfericidade das partículas (usou-se 0,75, que é a esfericidade da areia)[1]

Tabela IA -1 – Valores experimentais para determinação de d_p

Numero particulas de café	f_i	Diamêtro de particulas	$(d_{pi})^{-1}$
12	0,2	234,38 μm	0,00113778
32	0,533333	312,50 μm	0,00227556
5	0,083333	468,75 μm	0,00023704
11	0,183333	625,00 μm	0,00039111
60			

O valor de d_p obtido é 247 μm .

1B. Densidade da solução etanol+óleo extraído da borra de café

A fim de avaliar a densidade da solução de etanol + óleo obtida na extração realizada no tanque agitado foi utilizado o densímetro PAAR DMA 48.



Figura IB-1 - Densímetro

Em primeiro lugar, o dispositivo foi calibrado com dois fluidos de densidades conhecidas. Como as extrações são realizadas a 75 ° C, a avaliação da densidade deve ser realizada também nesta temperatura. No entanto, a temperatura máxima de operação deste equipamento é de 70 ° C, assim, teve que ser feita uma extrapolação para o valor de 75 ° C.

Para a água destilada, a densidade é a seguinte:

- T= 20° C → density: 0,99820 —
- T= 40° C → density: 0,99221 —
- T= 65° C → density: 0,98055 —

Para o etanol, as densidades em — são ^[37]:

Tabela IB-1 – Densidade do etanol para diferentes concentrações e temperaturas

(v/v) etanol	T=10°C	T=15°C	T=20°C	T=25°C	T=30°C	T=35°C	T=40°C
95	0,81278	0,80852	0,80424	0,79991	0,79555	0,79114	0,78670
96	0,80991	0,80566	0,80138	0,79706	0,79271	0,78831	0,78388
97	0,80698	0,80274	0,79846	0,79415	0,79415	0,78542	0,78100
98	0,80399	0,79975	0,79547	0,79117	0,79117	0,78247	0,77806
99	0,80094	0,79670	0,79243	0,78814	0,78382	0,77946	0,77507
100	0,79784	0,79360	0,78934	0,78506	0,78506	0,77641	0,77203

A tabela do Manual Perry fornece apenas os valores de densidade a 20°C e a 40°C, para obter o valor a 65°C e completar os dados necessários para a calibração do equipamento, construiu-se a curva base para a extrapolação da densidade de etanol anidro para qualquer temperatura.

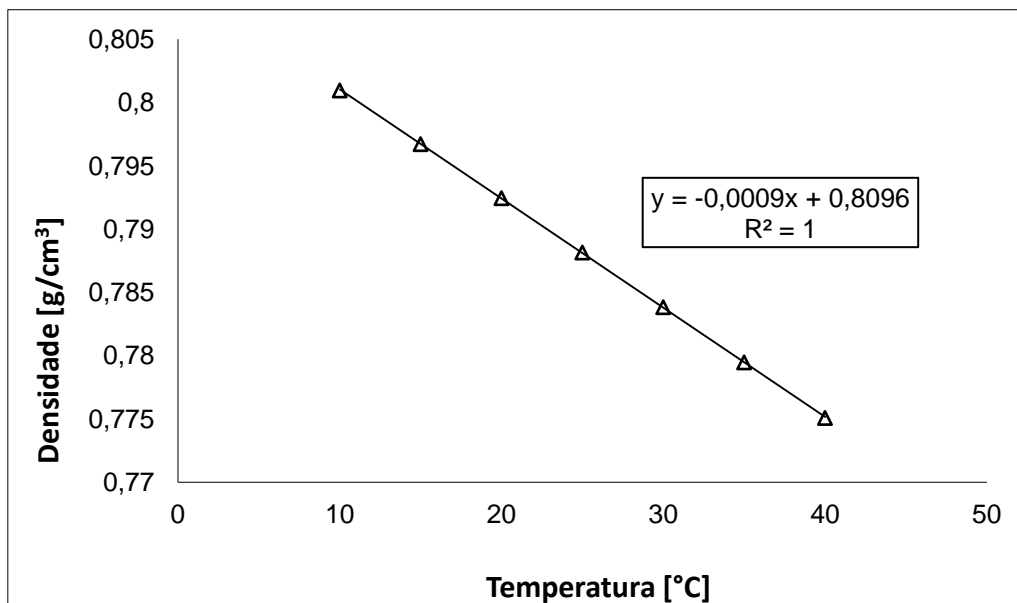


Figura IB-2 – Massa específica do etanol em função da temperatura

Usando a equação da figura IB-2, a densidade do etanol anidro a 65°C foi obtida.

T= 65° C → massa específica: 0,7511 —

Com os valores da densidade do etanol e da água destilada nas três temperaturas (20, 40 e 65°C), o densímetro foi calibrado e as medidas da densidade da mistura óleo e etanol puderam ser realizadas. O resultado está apresentado na tabela abaixo.

Tabela IB-2 – Medidas da massa específica da mistura estudada

Density (T=20° C)	Massa específica(T=40° C)	Massa específica(T=65 ° C)
[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
0,8121	0,7952	0,7748
0,8126	0,7957	0,7749

0,8127	0,7953	0,7749
0,8124	0,7953	0,7750
0,8125	0,7953	0,7749
Valor médio: 0,8125	Valor médio: 0,7954	Valor médio: 0,7749

Com os valores da tabela IB-2, pôde ser feita a curva de densidade desta mistura em função da temperatura, para assim ser possível calcular este parâmetro a qualquer temperatura.

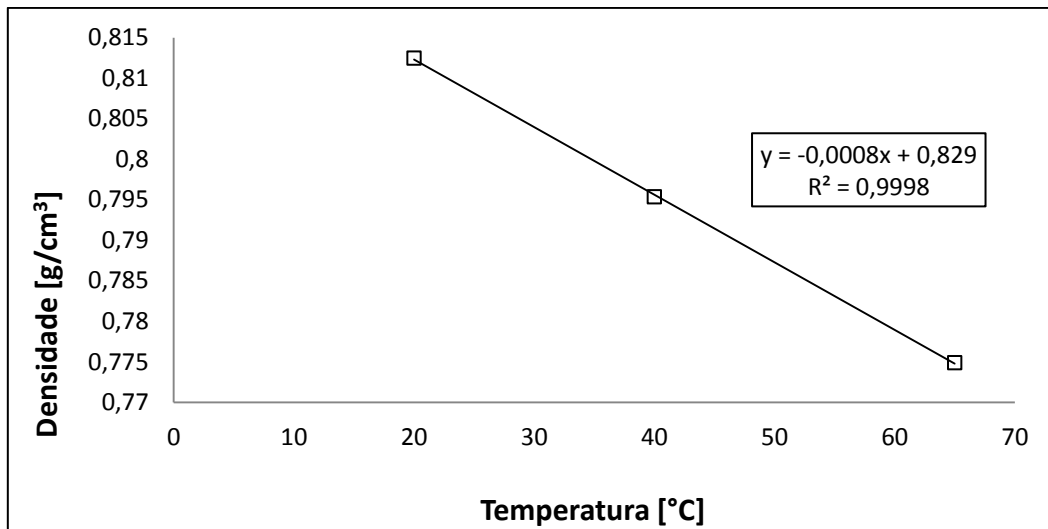


Figura IB- 3 Densidade da solução etanol+óleo extraído da borra decafé em função da temperatura

Desta forma, usando a equação da figura IB-3, a massa específica do etanol na temperatura deseje (75°C) foi calculada:

T= 75° C → density: 0,769 —

A densidade do etanol anidro, calculada pela equação da figura IB-2 para a temperatura de 75°C é 0,7421 — . Então há uma diferença de 3% entre os valores de massa específica do etanol anidro e da mistura, provavelmente porque o óleo está dissolvido no solvente e em pequena quantidade.

1C. Viscosidade cinemática da solução etanol+óleo extraído da borra de café

Para medir a viscosidade cinemática da solução, foi utilizado um tubo capilar de vidro, similar ao apresentado na figura IC- 1

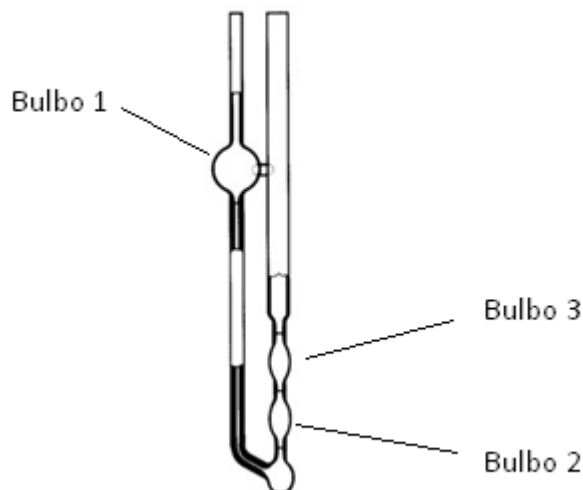


Figura IC-1 – Viscosímetro de tubo capilar de Fenske

Para viabilizar a medida da viscosidade na temperatura de operação (75°C), foi utilizado um banho de glicerina transparente.

Um volume de 10mL da solução foi injetado no lado mais grosso do capilar, então utilizou-se uma bomba à vácuo para que o conteúdo ficasse depositado no bulbo 1. Por ação da gravidade, o conteúdo desce pelo capilar mais fino até atingir a marca inferior do bulbo 2, quando se inicia a contagem do tempo. São cronometrados os tempos levados para a amostra atingir as duas marcas, superior ao bulbo 2 e superior ao bulbo 3.

Este equipamento possui uma constante que permite a determinação da viscosidade cinemática do fluido.

Os resultados das medidas estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela IC – 1 – Medidas dos tempos percorridos pelo fluido

	Tempo (s)	Tempo médio (s)
Etanol anidro	42,82	42,65
	42,56	
	42,57	
Mistura	48,28	48,85
	49,02	
	49,26	

O fabricante fornece o valor da constante K para 2 temperaturas:

$K_v (T=40^\circ\text{C}): 0,01613$ —

$K_v (T=100^\circ\text{C}): 0,01605$ —

Como o que se precisa é a constant para 75°C , foi feita uma interpolação destes 2 valores:

Substituindo

values:

O valor obtido é:

$K_{(T=75^\circ\text{C})} = 0,01608$ —

Desta forma, as viscosidades cinemáticas do etanol anidro e da solução a 75°C estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela IC -2 – Viscosidade do etanol anidro e da solução

($T=75^\circ\text{C}$)

Etanol anidro	0,68581 —
Solução	0,78551 —

I D. Determinação do coeficiente de transferência de massa para o tanque agitado

O valor do número de Sherwood é calculado pela equação abaixo, quando o valor do número de Reynolds está compreendido no seguinte intervalo $1 < Re < 17$ e se o valor do número de Schmidt for superior a 250.

(eq .I-3)

Harriot^[82] reportou que a forma mais simples de tomar a velocidade de escoamento é usar o valor da velocidade terminal. Para partículas cujo diâmetro é menor do que 500 μm , a correlação utilizada é a seguinte^[96]:

(eq. I-4)

Na qual:

: velocidade terminal [m/s];

: aceleração da gravidade [m/s²];

: diâmetro da particular [m];

: diferença entre as densidades da partícula pura e da partícula em solução [kg/m³];

: densidade da solução [kg/m³]; e

: viscosidade dinâmica da solução [kg/m.s].

- Densidade da suspensão foi avaliada de acordo com Drew et al.
- A viscosidade da suspensão foi obtida com a relação de Einstein

Onde μ é a viscosidade da suspensão, μ_0 é a viscosidade do líquido puro e ϕ é a fração volumétrica das partículas sólidas no líquido.

Tabela ID – 1 – Valores dos parâmetros para o cálculo da velocidade terminal

Parâmetro	Valor	Equipamento experimental
Diâmetro da partícula	247 μm	Microscope CHS da Olympus Optical Company
Densidade real da partícula	1360 kg/m^3	-
Densidade da mistura (T=75 °C)	769 kg/m^3	-
Densidade da suspensão (T=75 °C)	908 kg/m^3	
Viscosidade cinemática da mistura (T=75 °C)	$0,78551 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Tubos capilares PMT S300 H487
Viscosidade dinâmica da suspensão (T=75 °C)	0,001 Pas	
Difusividade do óleo na fase líquida (T=75°C) *	$1,3583 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	-

O valor de v_t obtido foi de aproximadamente 0,019 m/s.

Desenvolvendo a Eq. I-3,

$$\frac{v_t}{g} = \frac{d_p^2}{18 \mu} (\rho_p - \rho_f) \quad (\text{eq I-5})$$

Substituindo os valores adequadamente:

$$\frac{0,019}{9,81} = \frac{d_p^2}{18 \cdot 0,001} (1360 - 769) \quad (\text{eq I-6})$$

O número de Sherwood é aproximadamente 19,6, resultando em um coeficiente de difusividade

No nosso sistema, o agitador é utilizado para promover a suspensão, dispersão e transferência de massa. Ele faz isso, renovando continuamente as interfaces entre os constituintes, pela produção de turbulência ou pela criação de circulação de massa. A "lei da hélice", fundamentalmente empírica deriva da análise dimensional, e diz que a potência teórica P_t requerida pelo agitador é dada por:

(eq I-7)

E a potência real P transmitida pelo agitador relaciona-se com um coeficiente da seguinte maneira:

(eq I-8)

Então,

(eq I-9)

Na literatura, o coeficiente de potência, é geralmente chamado de número de potência. Para calcular este número, é necessário conhecer o número de Froude, que é calculado da seguinte maneira:

— (eq I-10)

Para utilizar a teoria de Kolmogoroff, é necessário estimar o valor de P_o para um tanque agitado por uma hélice de três lâminas. *Drew et al.*^[44] publicaram que para um tanque agitado com número de Reynolds superior a 300 existe uma relação entre P_o e o número de Froude:

(eq I-11)

Na qual ϕ é a função de potência e n é um expoente obtido empiricamente. Como o número de Reynolds deste caso é aproximadamente $Re = 37467$, tem-se um fator de potência $\phi = 0,23$.

O expoente n pode ser calculado pela seguinte equação:

————— (eq I-12)

Os valores de a e de b dependem da geometria do sistema, como indicado na tabela abaixo.

Tabela ID – 2 – Parâmetros geométricos para cálculo de n

Tipo do rotor	Diâmetro do rotor [cm]	Diâmetro do tanque [cm]	a	b
Hélice	10,16	21,59	2,6	18
	10,16	33,02	1,7	18
	30,48	137,16	0	18
	45,72	137,16	2,1	18
	50,80	137,16	2,3	18

Para o caso do tanque agitado utilizado neste estudo os parâmetros apropriados são:

- a = 2,6
- b = 1,8

Desta forma, o valor de n é -0,11.

Substituindo os valores calculados na equação I-11, o fator de potência é:

$$\frac{\dots}{\dots}$$

E, substituindo este valor na equação I-9 :

$$\frac{\dots}{\dots}$$

A taxa de dissipação de energia ϵ é calculada dividindo a potência pela massa processada pelo tanque. Então,

$$\epsilon = \frac{P}{M}$$

Usando a equação de transferência de massa segundo *Levins et al.*^[89]

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = \frac{k_D a}{v} \quad (\text{eq I-13})$$

E substituindo os valores,

$$\frac{0,001 - 0}{0,001} = \frac{k_D a}{0,0034}$$

O número de Sherwood obtido é aproximadamente 21,6 e o coeficiente de transferência de massa é aproximadamente $11,86 \times 10^{-5}$.

I E. Determinação do coeficiente de transferência de massa para o leito fixo

Nesta seção, para o cálculo do número de Reynolds, foi usado como velocidade do fluido o valor experimental de vazão de bombeamento de etanol dividido pela área superficial da coluna.

Tendo uma vazão de 0,32 L/min e um diâmetro da coluna de 4,5 cm, a velocidade calculada foi de 0,0034 m/s.

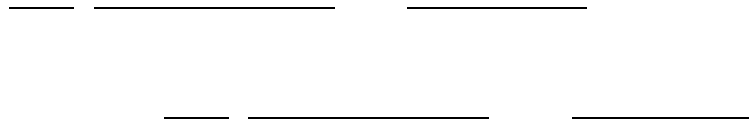
As correlações utilizadas para o cálculo de k_D para o leito fixo estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela IE-1 – Correlações da literatura para determinação de Sherwood

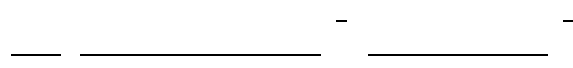
Equação	Intervalo de validade		
	Reynolds	Schmidt	Porosidade
(eq. I -14)	<10	-	-
(eq. I -15)	$0.01 < Re < 15000$	-	-
(eq. I -16)	$1 < Re < 10$	-	$0,26 < \varepsilon < 0,48$
(eq. I -17)	$0.0016 < Re < 55$	$950 < Sc < 70600$	$0.35 < \varepsilon < 0.75$

A partir das equações listadas na tabela IE -1, pode-se calcular o número de Sherwood e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa.

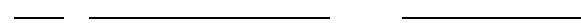
- Para $Re < 10$
- para $0,01 < Re < 15000$



- — para $1 < Re < 10$ e $0,26 < \epsilon < 0,48$



- — $0,0016 < Re < 55$ $950 < Sc < 70600$ $0,35 < \epsilon < 0,75$



Todas estas correlações resultam em um coeficiente de transferência de massa em torno de $1,2 \times 10^{-4}$ m/s

Apêndice II

Neste apêndice estão presentes todas as técnicas utilizadas para obter os valores reportados neste trabalho referentes à ao biodiesel.

II A. Densidade ASTM D-1217

A densidade do biodiesel foi determinada através do uso de um picnômetro.



Figura IIA -1 - Picnômetro

Este experimento utiliza um fluido cuja densidade é conhecida, tal como água. Em primeiro lugar, é pesado o picnômetro vazio. Em seguida, adiciona-se água ao frasco, verifica-se se há ausência de bolhas, coloca-se o conjunto em banho a 20°C e acompanha-se a temperatura pelo termômetro acoplado ao frasco. Quando a temperatura do ensaio foi atingida, completou-se o volume, caso a temperatura ambiente estivesse mais fria do que 20°C e então o conjunto foi pesado em balança analítica.

Posteriormente, o mesmo procedimento foi repetido com a amostra de biodiesel. O cálculo da densidade é calculado através da seguinte equação:

(eq II -1)

Onde:

= densidade do líquido-problema, no caso biodiesel;

=densidade da água, no caso 1g/ml;

wp= peso do picnômetro vazio;

wL= peso do picnômetro contendo o líquido-problema;
 ww= peso do picnômetro contendo água.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

Tabela IIA-1 – Medidas de massa para determinação da densidade do biodiesel

Massa de picnomêtro	Massa do picnômetro + água	Massa do picnômetro + biodiesel	Densidade do biodiesel
w_p	w_w	w_l	d_l
g	g	g	g/l
32,9412	59,615	58,3711	0,95337
32,9402	59,6105	58,4303	0,95575
		Valor médio	0,95455

Então a densidade obtida para o biodiesel produzido a partir de borra de café foi 954,6 kg/m³.

IIB Viscosidade

A viscosidade do biodiesel foi determinada de maneira semelhante à apresentada no Apêndice 1. A única diferença é que o banho foi mantido a 40°C. Desta forma, não foi preciso realizar nenhuma interpolação para obter o valor da constantes, porque foi utilizado o valor fornecido pelo fabricante:

K_v (T=40°C): 0,01613 —

Os valores de tempo obtidos experimentalmente estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela IIB-1 – Medidas de tempo para determinação da viscosidade cinemática do biodiesel

Tempo	Viscosidade cinemática —
18min13s	17,630
19min37s	18,985
19 min49s	19,179
Valor médio	18,598

II C. Poder calorífico superior

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor liberada quando se queima completamente a unidade de massa desse combustível sob determinadas condições.

Não é possível medir diretamente esta quantidade de calor, mas o calor liberado pode aquecer um meio conhecido (calorímetro) e a diferença de temperatura pode ser medida através de um termômetro. Assim, pode-se determinar de maneira indireta o PCS. O experimento foi realizado em um equipamento como o mostrado na figura II -2.

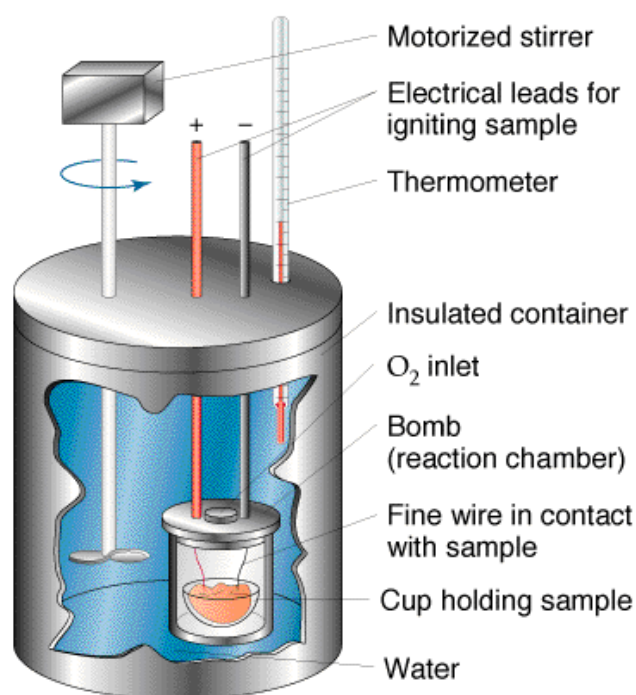


Figura II-2 – Esquema da bomba utilizada para determinação do PCS do biodiesel

Conhecendo a diferença de temperatura e Hc capacidade calorífica do calorímetro (a quantidade de calor necessária para aumentar de 1 ° C a temperatura do aparelho), é fácil de se obter o PCS.

O princípio da medida envolve a seguinte equação:

(eq. II-2)

Então,

—

(eq II-3)

Através da bomba calorimétrica, mede-se a quantidade de calor produzido pela combustão de massa de combustível (sólido ou líquido) a volume constante, em uma bomba calorimétrica.

O PCS leva em conta o calor latente de vaporização da água nos produtos de combustão, assumindo que todos os componentes da água estão em estado líquido, no final da combustão.

Parte experimental para o cálculo do PCS

Em primeiro lugar, uma amostra de combustível é colocada em recipiente metálico cromado, em seguida é pesada em uma balança analítica e então o conjunto é inserido na bomba calorimétrica.

Como a ignição é fornecida por electricidade, foi necessário para cortar 10 centímetros de fio de ferro (massa: 0007 g; capacidade calorífica: 1600 cal / g) que fica em contato com a amostra, para realizar a ignição dar início à combustão. A bomba foi pressurizada com oxigênio a 30 atm e o calorímetro foi completado com dois litros de água. A partir disso, a experiência pode ser iniciada.

Nos primeiros cinco minutos, espera-se que a temperatura da água mantenha-se constante, para então acionar a ignição. A partir deste momento, espera-se 45 segundos e começa-se a ler a temperatura de 15 em 15 segundos, durante dois minutos. A partir deste instante, a temperatura passa a ser lida a cada minuto até que se atinja um valor constante. As temperaturas deste teste estão apresentadas na tabela a seguir:

Tabela IIC-1 – Temperaturas do ensaio para determinar o PCS do biodiesel

Tempo (s)	Temperatura (°C)
0	19,62
1	19,62
2	19,62
3	19,62
4	19,62
5	19,62
5,75	20,68
6	21,16
6,25	21,62
6,5	21,92
6,75	22,1
7	22,24
8	22,59
9	22,72
10	22,76
11	22,79
12	22,8
13	22,8
14	22,8
15	22,8

Os valores da tabela acima foram plotados no gráfico abaixo:

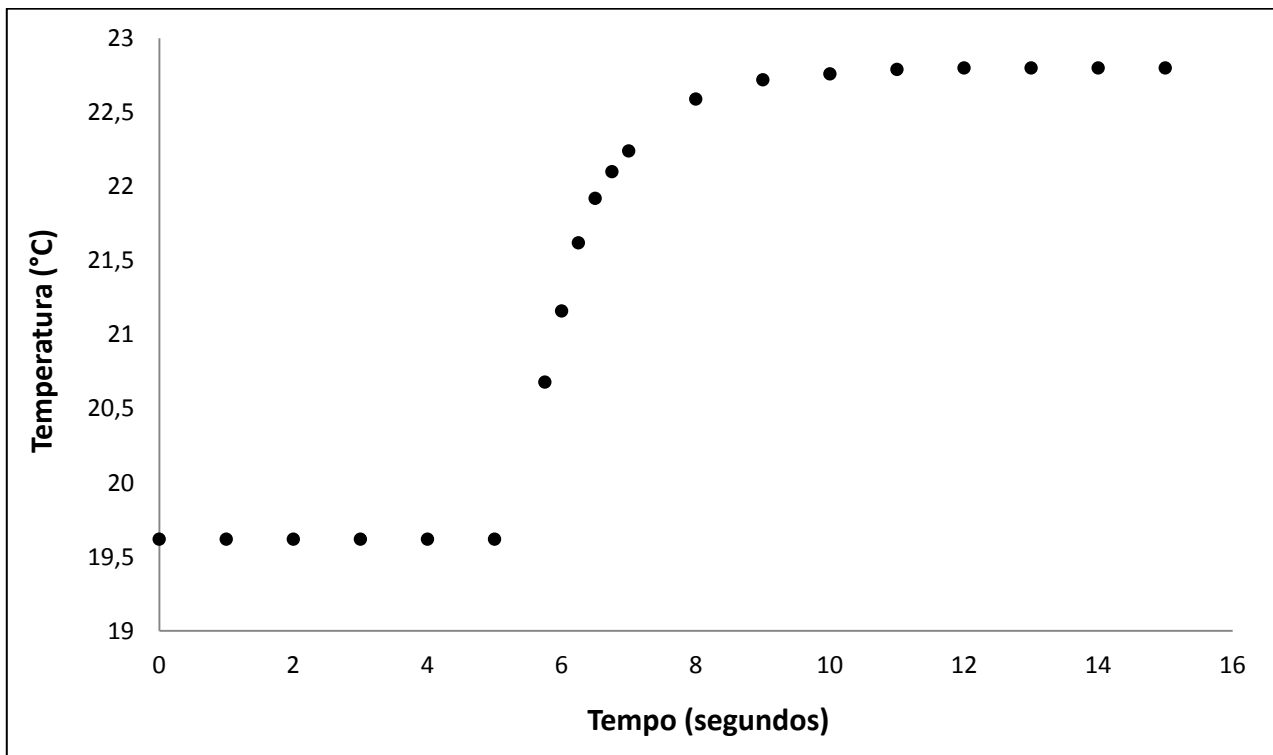


Figura IIC-1 – Dados experimentais obtidos a partir da bomba calorimétrica

Conhecendo a capacidade calorífica do calorímetro _____, para calcular o PCS d
biodiesel, é necessário corrigir o _____ experimental, como segue.

(eq II-4)

Na qual:

“a” é o instante em que a combustão tem início;

“b” é o instante em que a temperatura atinge um valor de 60 % de seu máximo;

“c” é o instante em que a temperatura atinge seu valor máximo;

“Ta” é a temperatura no instante “a”

“Tb” é a temperatura no instante “b”

“Tc” é a temperatura no instante “c”

r_1 = variação da temperatura nos primeiros 5 minutos do teste;

r_2 = variação da temperatura nos últimos 5 minutos de teste.

Desta forma, substituindo os valores desta experiência na equação II-4,

Como uma parte do calor gerado na combustão é oriundo da queima do fio de ferro, este valor deve ser descontado. Assim, a equação II-3 deve ser modificada para a equação a seguir:

_____ (eq II- 5)

Na qual:

A massa de biodiesel desta amostra foi:

$m = 0,8748$ grams

Então, o valor de PCS foi calculado com os seguintes valores:

6. Referências bibliográficas

- [1] British Petroleum: "Statistical review of world energy 2011" - www.bp.com/statisticalreview
- [2] U.S. Energy Information Administration: "Independent Statistics and Analysis 2011" - www.iea.org
- [3] F. Jimenez: "Understanding the Pre-Salt", by: Pre-Salt.com - Source: Brazilian Chamber of Deputies
- [4] F. Rosillo-Calle, L.A. Cortez: "Towards Proalcool II-A review of the Brazilian bioethanol programme" - Biomass and Bioenergy Vol. 14, pp.115-124, 1998
- [5] B.K. Barnwal, M.P. Sharma: " Prospect of biodiesel production from vegetable oils in India Alternate Hydro Energy Centre - Renewable and Sustainable Energy Review, pp. 363-378, 2005
- [6] J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman: "Biodiesel combustion, emission and emission control - Fuel processing Technology, pp. 679-691, 2007
- [7] BHUG – Biodiesel Handling and Use Guideline, Energy Efficiency and National Renewable Energy Laboratory, 2nd ed. - U.S. Department of Energy, March 2006
- [8] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri: " An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles" - U.S. Department of Energy, May 1998
- [9] G. Knothe, J. V.Gerpen, J. Krahl : "The biodiesel handbook", AOCS Press, 2004
- [10] P.K. Sahoo, L.M. Das: "Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine" – Fuel, pp.994-999, 2009
- [11] P.K. Sahoo, L.M. Das: "Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils" – Fuel, pp.1588-1594, 2009
- [12] Hak-Joo Kima, Bo-Seung Kanga, Min-Ju Kima, Young Moo Parka, Deog-Keun Kimb, Jin-Suk Leeb, Kwan-Young Lee: "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst" - Catalyst Today, pp- 315–320, 2004
- [13] Pousa GPAG, Santos ALF, Suarez PAZ.: "History and policy of biodiesel in Brazil" - Energy Policy, pp. 5393–5398, 2007
- [14] Yahya A, Marley SJ.: "Performance and exhaust emissions of a compression ignition engine operating on ester fuels at increased injection pressure and advanced timing" - Biomass Bioenergy, pp. 297–319, 1994
- [15] Altõn R, Cetinkaya S, Yucesu HS.: "The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines" – "Energy Conversion and Management", pp. 529–538, 2001
- [16] Nwafor OMI, Rice G.: "Performance of rapeseed oil blends in diesel engines" – "Applied Energy", 345–354, 1996
- [17] Engler CR, Johnson LA, Lepori WA, Yarbough CM.: "Effects of processing and chemical characteristics of plant oils on performance of an indirect-injection diesel engine" – Journal of American Oil Chemical Society, 1592–1596, 1983
- [18] L. Ranganathan G. Lakshmi Narayana Rao S. Sampath: "Experimental Investigation of a Diesel Engine Fuelled With Optimum Biodiesel Produced From Cotton Seed Oil" - European Journal of Scientific Research, Vol.62, pp.101-115, 2011

- [19] N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub: "Overview on the current trends in biodiesel production" – Energy Conversion and Management, pp. 2741-2751, 2011
- [20] P.K. Sahoo, L.M. Das, , M.K.G. Babu, S.N. Naik :“Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine” – Fuel, Vol.88, pp. 448-454, 2007
- [21] S.I. Mussatto, E.M.S. Machado, S.Martins, J. A. Teixeira: “Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues” - Food Bioprocess Technology, pp- 661–672, 2011
- [22] Kumar, K., Bal, S., Ojha: “Fuel characteristics of agricultural residues” – Agricultural mechanisation in Asia, Africa and Latin America”, pp. 61-64, 1964
- [23] Anon, X.: “Let residue disposal pay for itself” – Power, pp. 60-61, 1971
- [24] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987), Resíduos Sólidos – Classificação - NBR 10.004. ABNT, Rio de Janeiro, Brazil.
- [25] Claude, B.: “Étude bibliographique: utilisation dês sous-produits du café” - Café Cacao Thé, pp. 146–152, 1979
- [26] Givens, D. I., & Barber, W. P.: “In vivo evaluation of spent coffee grounds as a ruminant feed” - Agricultural Wastes, pp. 69–72, 1986
- [27] Cruz, G. M.: “Resíduos de cultura e indústria” - Informe Agropecuário, pp. 32–37, 1983
- [28] Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., Misra, M.: “Spent coffee grounds as a versatile source of green energy” - Journal of Agricultural and Food Chemistry, pp. 11757–11760, 2008
- [29] Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P., Kitrys, S.: “Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel” - European Journal of Lipid Science and Technology, pp. 831–836, 2004
- [30] Machado, E.S.M.: “Reaproveitamento de resíduos da indústria do café como matéria-prima para a produção de etanol” - MSc thesis, Department of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal, 2009
- [31] Sampaio, A.R.M.: “Desenvolvimento de tecnologias para produção de etanol a partir do hidrolisado da borra de café” - MSc thesis, Department of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal, 2010
- [32]Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry (5th edition). Vol.A7, 1986:322
- [33] International Coffee Organization [May 2011]. Available from: www.ico.org/trade_statistics.asp
- [34] Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry (5th edition). Vol.A7, 1986:330-331
- [35] N.A. Khan, J.B. Brown: “The Composition of Coffee Oil and Its Component Fatty Acids” – The Journal of the American Oil Chemists’ Society, pp. 606-609, 1953
- [36] A. Casarino, L. Gariboldi: “Gas chromatographic examination of the fatty acids of coffee oil” - Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 15, pp. 619-622, 1964
- [37] Frield, P., Krامل, V., Radford T.; Renner, J.A; Shepard, F.W.; Gianturco, M.A.: “Some constituents of the aroma complex of coffee”, J. Agric. Food Chem., V. 19, pp. 530-532, 1971

- [38] P. Folstar: "Coffee: Chemistry" - Elsevier Applied Science, pp. 203-222, 1985
- [39] B. Nikolova-Damyanova, R. Velikova, N.J. Gulab: "Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil" – Food Research International, Vol. 31, p. 479-486, 1998
- [40] M. León-Camacho, F. Pablosa, A.G. González, M.S. Valdenebro, M. León-Camacho: "Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation" – Talanta, pp. 291-297, 2001
- [41] J.M. Turatti: "Extração e caracterização de óleo de café" – II Simpósio de Pesquisa dos cafés do Brasil, pp. 1534-1539, 2001
- [42] M.C. Barros Júnior: "Avaliação de Alternativas de Utilização de Grãos Defeituosos de Café na Indústria Alimentícia", MSc Thesis, 2004.
- [43] A.L. de Oliveira, P.M. Cruz, M.N. Eberlin, F.A. Cabral: "Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by CG-MS" - Ciência e Tecnologia de Alimentos, pp. 677-682, 2005
- [44] K. Speer, I. Kölling-Speer: "The lipid fraction of the coffee bean" – Brazilian Journal of Plant physiology, pp. 201-216, 2006
- [45] S.P. Freitas, R.C.A. Lago: "Equilibrium Data for the Extraction of Coffee and Sunflower Oils with Ethanol" – Brazilian Journal of Food Technology, pp. 220-224, 2007
- [46] L.S. Oliveira, A.S. Franca, R.R.S. Camargos, V.P. Ferraz: "Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production" – Bioresource Technology, pp.3244-3250, 2008
- [47] R.M. Couto, J.Fernandes, M.D.R. Gomes da Silva, P. C. Simões: "Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds" - The Journal of Supercritical Fluids, pp. 159–166, 2009
- [48] The Merck Index 12th Ed. Budavari S. Merck & Co. 1996
- [49] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares: "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization", Fuel Processing Technology, pp. 513–522, 2007
- [50] Aquino I.P., Aoki V.I.: "Avaliação de corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas", 2012
- [51] C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin: "Use of bioethanol for biodiesel production", Progress in Energy and Combustion Science, pp. 283-301, 2012
- [52] G. Mendow, N.S. Veizaga, B.S. Sánchez, C.A. Querini: "Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol", Bioresource Technology pp. 10407–10413, 2011
- [53] Olivera S. Stamenkovic, Ana V. Velickovic , Vlada B. Veljkovic: "The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives", Fuel pp. 3141–3155, 2011
- [54] Evan Michael Visser, Delly Oliveira Filho, Marcio Aredes Martins, Brian L. Steward: "Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products", biomass and bioenergy pp.489-494, 2011

- [55] B. Calvo, I. Collado, E.A. Cepeda: "Solubilities of Palmitic Acid in Pure Solvents and Its Mixtures" – Journal of Chemical & Engineering Data, pp. 64–68, 2009
- [56] A.W. Ralston, C.W. Hoerr: "The solubilities of the normal saturated fatty acids" – The Journal of the normal saturated fatty acids, pp. 546-555, 1942
- [57] A. Seidell: "Solubilities of organic compounds" – 3rd Ed., Vol. 11, 1941
- [58] R.Heryanto, M. Hasan, E.C. Abdullaha, A.C. Kumoro: "Solubility of Stearic Acid in Various Organic Solvents and Its Prediction using Non-ideal Solution Models" – ScienceAsia, pp. 469-472, 2007
- [59] C.W. Hoerrand, J. Harwood: "The solubilities of oleic and linoleic acids in common organic solvents" – The Journal of Physical Chemistry, Vol. 56, 1068-1073, 1952
- [60] Peixoto E.C.D.; Rodrigues, C.E.C.; Meirelles A.J.A.: "Estudo do equilibrio liquido-liquido do sistema oleo de soja refinado/acido linoléico comercial/etanol hidratado, a 25 °C", VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 1988
- [61] Richard D. O' Brien: "Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications" – CRC Press, 3rd Ed., pp. 74-77, 2009
- [62] Carr, R.A.: "Oilseeds processing, in Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and NonPetroleum Oils" - Peter J. Wan, Philip J. Wakelyn, Ed. AOCS Press, Champaign, pp. 101-112, 1997
- [63] Johnson, L.A.: "Recovery of fats and oils from plant and animal source, in Introduction to Fats and Oils Technology" - O' Brien R.D., Farr W.A., Wan P.J., Eds. AOCS Press, Champaign, pp. 108-135, 2000
- [64] Carlos K.F., Scott J.D.: "Recent developments and trends in oilseeds and fats and oils processing", INFORM, 2, pp. 1034-1060, 1991
- [65] Norris, F.A.: "Extraction of fats and oils, in Bayley's Industrial Oil and Fat Products" - Swern D., Ed. John Wiley & Sons, New York, pp. 175-201, pp. 245-246, 1982
- [66] Brueske G.D.: "Oil/meal separation processes, in Proceedings of the World Conference on Oilseed technology and Utilization, T.A. Applewhite, Ed. AOCS Press, Champaign, pp. 126-135, 1993
- [67] O' Brien R.D., Wan P.J.: "Cottonseed oil, in Proceedings of the World Conference on Oilseed Processing and Utilization" – Wilson T.F., Ed. AOCS Press, Champaign, p. 106, 2001
- [68] Brink H.B., Van Duijin G.: "Refined seed oil production: a milder future?" – INFORM, 14, 274-275, 2003
- [69] Wan, Pakarinen, Hron, Richard, Conkerton: "Alternative Hydrocarbons Solvent for Cottonseed Extraction". Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 72, 1995

- [70] FC Blake: "The resistance of packing to fluid flow". Transaction of American Institution of Chemical Engineers; p. 415, 1922
- [71] J Kozeny: "Über Kapillare Leitung des Wassers im Boden". Sitzungsber Akad Wiss Wien; pp. 136-271, 1927
- [72] PC Carman: "Fluid flow through granular beds". Transaction of American Institution of Chemical Engineers; p. 150, 1937
- [73] S Ergun: "Fluid flow through packed columns"; Chemical Engineering Progress; pp. 89–94, 1952.
- [74] SP Burke, WB Plummer. "Gas flow through packed columns"; Industrial & Engineering Chemistry Research; pp. 1196–1200, 1928.
- [75] WE Ranz. "Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds". Chemical Engineering Progress; pp.247–253, 1952
- [76] CL Kusik, J Happel: "Boundary layer mass transfer with heterogeneous catalysis". American Institute of Chemical Engineers Journal; p. 163, 1962
- [77] TR Galloway, BH Sage: "A model of the mechanism of transport in packed, distended, and fluidized beds". Chemical Engineering Science; pp. 495–516, 1970
- [78] WH Gauvin, S Katta: "Momentum transfer through packed beds of various particles in the turbulent flow regime"; American Institute of Chemical Engineers Journal, pp. 775–783, 1973
- [79] Wen-Ching Yang: "Handbook of fluidization and fluid-particle systems". CRC Press, 2003
- [80] Zwietering Th. N.: "Suspending of solid particles in liquid by agitators". Chemical Engineering Science; Vol. 8, pp. 244-253, 1958
- [81] Harriot P.: "Mass Transfer to Particles: Part 1. Suspended in Agitated Tanks", A.I.Ch.E. Journal, pp. 93-101, Vol.8, 1962
- [82] Nienow A.W.: "Dissolution Mass Transfer in a Turbine Agitated Baffled Vessel", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 47, June, 1969
- [83] Nienow A. W, Bujac P.D. B., Mullin J. W.: "Slip velocities in agitated vessel crystalliser", Journal of Chrystal Growth, pp. 478-492, 1972
- [84] Nienow A.W: "Agitated vessel particle-liquid mass transfer: a comparison between theories and data", The Chemical Engineering Journal, 9, pp.153-160, 1975
- [85] Hungmark G.A.: "Mass transfer for suspended solid particles in agitated liquids", Chemical Engineering Science, Vol. 24, pp. 291-297, 1969
- [86] Hungmark G.A.: "Mass and Heat Transfer from Rigid Spheres", AIChE Journal, Vol. 13, pp. 1219-1221

- [87] Hungmark G.A. "Hydrodynamics and Mass Transfer for Suspended Solid Particles in a Turbulent Liquid", AIChE Journal, Vol. 20, pp. 202-204, 1974
- [88] Levins D.M., Glastonbury J.R.: "Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel, part II-Mass transfer", Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 50, pp. 132-145, 1972
- [89] Furusawa T., Smith J.M. : "Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, pp. 197-203, 1973
- [90] Shinnar R., Church J. M.: "Statistical Theories of Turbulence in Predicting Particle Size in Agitated Dispersions", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 52, pp. 253-256, 1960
- [91] Levins D.M. ,GlastonburyJ.R.: "Application of Kolmogoroff's theory to particle-liquid mass transfer in agitated vessels", Chemical Engineering Science, Vol. 27, pp. 537-543, 1972
- [92] Armentante P. M., Kirwan D. J.: "Mass transfer to microparticles in agitated systems", Chemical Engineering Science, Vol. 44, pp. 2781-2796, 1989
- [93] Middleman S.: "Mass Transfer from Particles in Agitated Systems: Application of the Kolmogoroff Theory", A.I.Ch.E. Journal, Vol. 11, pp. 750-761, 1965
- [94] Brian P.L.T., Hales H.B., SHERWOOD T.K. "Transport of Heat and Mass Between Liquids and Spherical Particles in an Agitated Tank", AIChE Journal, Vol. 15, pp. 727-733, 1969
- [95] Harnby N., Edwards M.F., Nienow A.W.: "Mixing in the process industries", Butterworths Series in Chemical Engineering, 1985
- [96] Drew T.B., Hoopes Jr. J.W., Vermeulen T.: "Advances in Chemical Engineering", Academic Press, Vol. 3, pp. 142-143, 1962
- [97] P. N. Dwivedi, S. N. Upadhyay: "Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds" Ind. Eng. Chem., Process, Vol. 16, pp.157-165, 1977
- [98] D. Seguin, A. Montillet, D. Brunjail, J. Comiti: "Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds number: experiments and model", The Chemical Engineering Journal, pp.1-6, 1966
- [99] E. J. Wilson, C.J. Geankoplis: "Liquid mass transfer at very low Reynolds number in packed beds", I & EC Fundamentals, Vol. 5, 1996
- [100] Geankoplis C. J.: "Transport Processes and Unit Operations", Prentice Hall PTR, 3rd edition, 1978

- [101] McCabe W. L., Smith J. C., Harriot P.: "Unit operation of chemical engineering", McGraw-Hill, 4th edition, 1985, ch. 26, Properties and handling of particulate solids, pp. 750-751
- [102] Fan H.P., Morris J.C., Wakeham H.: "Diffusion Phenomena in Solvent Extraction of Peanut Oil: Effect of Cellular Structure", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 40, pp.195-199, 1948
- [103] Krasuk J. H., Lombardi J.L., Ostrovsky C.D.: "Diffusion Extraction of oil - containing materials", I&EC Process design and development, Vol. 6, pp. 187-195, 1967
- [104] Yang H.H., Brier J.C.: "Extraction of Sugar from Beets", A.I.Ch.E. Journal, Vol. 4, pp. 453-459, 1958
- [105] Sasmaz D.A.: "Evaluation of the Diffusion Coefficient of Rapeseed Oil During Solvent Extraction with Hexane", Journal of America Oil Chemical Society, Vol. 73, pp.669-671, 1996
- [106] George C.So, MacDonald Douglas G.: "Kinetics of Oil Extraction from Canola (Rapeseed)", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 64, pp. 80-86, 1986
- [107] Meziane S., Kadi H.: "Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake", Journal of America Oil Chemical Society, 85, pp.391–396, 2008
- [108] McCabe W. L., Smith J. C., Harriot P.: "Unit operation of chemical engineering", McGraw-Hill, 2th edition, 1956, ch. 13, Leaching and extraction, pp. 768-769
- [109] Osburn, J. O., Katz, D. L.: "Structure as a variable in the application of diffusion theory to extraction". Transasction of the American Institute of Chemical Engineers; Vol. 40, pp. 511-531, 1944
- [110] Dibert K., Cross E., Andrieu J.: "Solvent extraction of oil and Chlorogenic Acid from Green Coffee. Part II: Kinetic Data". Journal of Food Engineering; Vol. 10, pp. 199-214, 1989
- [111] Illy A, R. Viani: " Espresso Coffee. The science of quality", Elsevier, 2nd edition, 2005
- [112] Meher LC, Sagar DV, Naik SN.: "Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review". Renewable & Sustainable Energy Reviews 2006;10:248–68.
- [113] Demirbas A.: "Importance of biodiesel as transportation fuel". Energy Policy; Vol. 35, pp. 4661–4670, 2007
- [114] Casas A, Fernández CM, Ramos MJ, Pérez Á, Rodríguez JF.: "Optimization of the reaction parameters for fast pseudo single-phase transesterification of sunflower oil". Fuel; Vol. 89, pp-650-658, 2010

- [115] Freedman B, Butterfield RO, Pryde EH.: "Transesterification kinetics of soybean oil". *Journal of American Oil Chemists Society*; Vol. 63, pp. 1375-1380, 1986
- [116] Wang Y, Shiyi O, Liu P, Zhang Z.: "Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process". *Energy Conversion and Management*; Vol. 48, pp. 184-188, 2007
- [117] Fangrui M, Hanna MA. "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology*; Vol. 70, pp. 1-15, 1999
- [118] Crabbe E, Hipolito CN, Kobayashi G, Sonomoto K, Ishizaki A.: "Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties". *Process Biochemistry*; Vol. 37, pp. 65-71, 2001
- [119] Fukuda H, Kondo A, Noda H.: "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". *Journal of Bioscience and Bioenergy* 2001;92:405–16.
- [120] Marchetti JM, Errazu AF.: "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides". *Biomass Bioenergy*; Vol. 32, pp. 892-895, 2008
- [121] Xie W, Peng H, Chen L.: "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst". *Applied Catalysis A: General*; Vol. 30, pp. 67-74, 2006
- [122] Suppes Galen J, Dasari Mohanprasad A, Daskocil Eric J, Mankidy Pratik J, Goff Michael J.: "Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts". *Applied Catalysis A: General*; Vol. 257, pp. 213-223, 2004
- [123] Kabashima H, Katou T, Hattori H.: "Conjugate addition of methanol to 3-buten-2-one over solid base catalysts". *Applied Catalysis A: General*; Vol. 214, pp. 121-124, 2001
- [124] Sinha S, Agarwal AK, Garg S.: "Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization". *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, pp. 1248-1257, 2008
- [125] Peng BX, Shu Q, Wang JF, Wang GR, Wang DZ, Han MH.: "Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis". *Process Safety and Environmental Protection*; Vol. 86, pp. 441-447, 2008
- [126] Leung DYC, Wu X, Leung MKH: "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". *Applied Energy*; Vol. 87, pp. 1083-1095, 2010
- [127] N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub: "Overview on the current trends in biodiesel production". *Energy Conversion and Management*; Vol. 52, pp. 2741-2751, 2011
- [128] Berrrios M., Siles J. Martín M.A., Martín A.: "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil". *Fuel*; Vol. 86, pp. 2383-2388, 2007
- [129] Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedharan C.: "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil". *Fuel*; Vol. 84, pp. 335-340, 2005

- [130] Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A.: "Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow". *Biomass and Bioenergy*; Vol. 18, pp. 515-527, 2000
- [131] Cvengros J., Cvengrosová Z.: "Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids". *Biomass and Bioenergy*; Vol. 27, pp. 173-181, 2004
- [132] Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H.: "Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters". *Biomass and Bioenergy*; Vol. 11, pp. 43-50, 1996
- [133] Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S.: "Methanolysis of used frying oil". *Fuel Processing Technology*; Vol. 81, pp. 1-6, 2003
- [134] Leung D.Y.C., Guo Y.: "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production". *Fuel Processing Technology*; Vol. 87, pp. 883-890, 2006
- [135] López D.E., Goodwin Jr J.G., Bruce D.A., Lotero E.: "Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts". *Applied Catalysis*; pp. 97-105, 2005
- [136] Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.: "Biodiesel separation and purification: A review". *Renewable Energy*; Vol. 36, pp. 437-443
- [137] Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F.: "Possible methods for biodiesel production". *Renewable & Sustainable Energy Review*; Vol. 11, pp. 1300-1311, 2007
- [138] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N.: "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review". *Renewable & Sustainable Energy Review*; Vol. 10, pp. 248-268, 2006
- [139] Math M.C., Kumar S.P., Chetty S.V.: "Technologies for biodiesel production from used cooking oil - A review". *Energy for Sustainable Development*; Vol. 14, pp. 339-345, 2010
- [140] Enweremadu C.C., Mbarawa M.M.: "Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; Vol. 13, pp. 2205-2224, 2009
- [141] Phan Anh N., Phan Tan M.: "Biodiesel production from waste cooking oils". *Fuel*; Vol. 87, pp. 3490-3496, 2008
- [142] Fangrui Ma, Clements L.D., Hanna M.A.: "Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow". *Industrial and Engineering Chemistry Research*; Vol. 37, pp. 3768-3771, pp. 1998
- [143] Mahajan S., Konar S.K., Boocock D.G.B.: "Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel". *Journal of American Oil Chemists' Society*; Vol. 84, pp. 189-195, 2007
- [144] Darnoko D., Cheryan M.: "Continuous Production of Palm Methyl Esters". *American Oil Chemists' Society*; Vol. 77, pp. 1269-1272, 2000

- [145] Boocock D.G.B., S.K. Konar, Mao V., Buligan S.: "Fast formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils". American Oil Chemists' Society; Vol. 75, pp. 1167-1172, 1998
- [146] Pilar Dorado M., Ballesteros E., López F.J., Mittelbach M.: "Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production". Energy & Fuels, Vol. 18, pp. 77-83, 2004
- [147] Jon Van Gerpen: "Biodiesel processing and production". Fuel Processing Technology, Vol. 86, pp. 1097-1107, 2005
- [148] Fangrui Ma, Clements L.D., Hanna M.A.: "The effect of mixing on transesterification of beef tallow". Bioresource Technology; Vol. 69, pp. 289-293, 1999
- [149] Antolín G., Tinaut F.V., Briceño Y., Castaño V., Pérez C., Ramírez A.I.: "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification". Bioresource Technology; Vol. 83, pp. 111-114, 2002
- [150] Berchmans H.J., Hirata S.: "Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids". Bioresource Technology; Vol. 99, pp. 1716-1721, 2008
- [151] Haas M.J., Scott K.M., Marmer W.N., Foglia T.A.: "In situ Alkaline Transesterification: An Effective Method for the production of fatty Acid Methyl Esters from Vegetable Oils. Journal of American Oil Chemists' Society; Vol. 81, pp. 83-89, 2004
- [152] Nouredini H., Harkey D., Medikonduru V.: "A Continuous Process for the Conversion of Vegetable oils into Methyl Esters of Fatty Acids". Journal of American Oil Chemists' Society; Vol. 75, pp. 1775-1783, 1998
- [153] Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L., Veljkovic V.B., Skala D.U.: "Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures". Bioresource Technology, Vol. 99, pp. 1131-1140, 2008
- [154] Ma F., Clements L.D., Hanna M.A.: "the effect of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow". Transaction of the American Society of Agricultural Engineers; Vol. 41, pp. 1261-1264, 1998
- [155] Vicente G., Martínez M., Aracil J., Esteban A.: "Kinetics of Sunflower Oil methanolysis". Industrial and Engineering Chemistry Research; Vol. 44, pp. 5447-5454, 2005
- [156] Vicente G., Martínez M., Aracil J.: "Kinetics of Brassica carinata Oil Methanolysis". Energy & Fuels, Vol. 20, pp. 1722-1726, 2006
- [157] Nouredini H., Zhu D.: "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil". Journal of the American Oil Chemists' Society; Vol. 74, pp. 1457-1463, 1997

- [158] Darnoko D., Cheryan M.: "Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor"; Vol. 77, pp. 1263-1267, 2000
- [159] Tesser R., Di Serio M., Guida M., Nastasi M., Santacesaria E.: "Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides". *Industrial and Engineering Chemistry Research*; Vol. 44, pp.7978-7982, 2005
- [160] Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N.: "Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system". *Fuel Processing Technology*; Vol. 77, pp. 429-436, 2007
- [161] Karmakar A., Karmakara S., Mukherjee S.: "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production". *Bioresource Technology*; Vol. 101, pp. 7201-7210, 2010
- [162] Kulkarni M.G. , Dalai A.K.: "Waste cooking oil – An economical source for Biodiesel: A review". *Industrial and Engineering Chemistry Research*; Vol. 45, pp. 2901-2913, 2006
- [163] Hancsók J., Kovács F., Krár M.: "Production of vegetable oil fatty acid methyl esters from used frying oil by combined acidic/alkali transesterification". *Petroleum & Coal*; Vol. 46, pp. 36-44, 2004
- [164] Kyong-Hwan Chung, Kim Jin, Ki-Young Lee: "Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts". *Biomass & Bioenergy*; Vol. 33, pp. 155-158, 2009
- [165] Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez A.: "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties". *Bioresource Technology*; Vol. 100, pp. 261-268, 2009
- [166] Ghadge S.V., Raheman H.: "Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids". *Biomass & Bioenergy*. Vol. 28, pp. 601-605, 2005
- [167] Saydut A., Zahir Duz M., Kaya C., Kafadar A.B., Hamamci C.: "Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel". *Bioresource Technology*; Vol. 99, pp. 6656-6660, 2008
- [168] Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J. Hertz P.B.: "Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils". *Bioresource Technology*, Vol. 80, pp. 53-62, 2001
- [169] Dmytryshyn S.L., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishra H.K., Reaney M.J.: "Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties". *Bioresource Technology*; Vol. 92, pp. 55-64, 2004
- [170] Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A.: "Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel". *Industrial and Engineering Chemistry Research*; Vol. 44, pp.5491-5499, 2005

[171] Pinelo M, Tress AG, Pedersen M, Arnous A, Meyer AS. Effect of Cellulases, Solvent Type and Particle Size Distribution on the Extraction of Chlorogenic Acid and Other Phenols from Spent Coffee Grounds. American Journal of Food Technology 2007;2:641-651

[172] Resolução ANP Nº 4 2010. Available from:

[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%20%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%20%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x)

[173] Sanford SD, White JW, Shah PS, Wee C, Valverde MA, Meier GR. Feedstock and Biodiesel Characteristics Report. Renewable Energy Group. 2009 Available from:

<http://www.regfuel.com/sites/default/files/pdf/Feedstock%20and%20Biodiesel%20Characteristics%20Report.pdf>

[174] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management 2009;50:14–34

[175] ISO 8217 Fuel Standard. Fourth Edition 2010. Available from:

<http://www.dnv.com/industry/maritime/servicessolutions/fueltesting/fuelqualitytesting/iso8217fuelstandard.aspx>

[176] Safety Data Sheet-Heavy Fuel Oil. Physical and chemical properties. 2006. Available from:

http://www.laohamutuk.org/Oil/Power/ShellHeavy_fo_20060510.pdf

[177] Marine fuel prices can be a drag on boating. May 2012. Available from:

http://www.thewesterlysun.com/news/marine-fuel-prices-can-be-a-drag-on-boating/article_4aec6c2-a6a0-11e1-b2b4-0019bb2963f4.html

[178] Wartsila-Oil Power Plant. Available from: http://www.wartsila.com/en/power-plants/technology/fuel-flexibility/introduction#_0_Relatedbrochures_undefined

[179] International Coffee Organization. [August 2012]. Disponível em:

<http://www.ico.org/countries/brazil.pdf>

[180] Machado D., Camacho, J.L.P “Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de soja e etanol”. 2010