

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Ohanna da Motta de Jesus Teixeira



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÓLEO BRUTO EXTRAÍDO
DA BORRA DE CAFÉ COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A
PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

RIO DE JANEIRO

2023

Ohanna da Motta de Jesus Teixeira

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÓLEO BRUTO EXTRAÍDO DA BORRA DE CAFÉ
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadores: Prof. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.
Germildo Juvenal Muchave, D.Sc.
Carolina Vieira Viêgas, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

Ficha Catalográfica

Teixeira, Ohanna da Motta de Jesus.

Avaliação do potencial do óleo bruto extraído da borra de café como matéria-prima para produção de ésteres metílicos / Ohanna da Motta de Jesus Teixeira. – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2023.

lxxviii, 78 p.; il. color.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2023.

Orientadora: Yordanka Reyes Cruz.

Coorientadores: Germildo Juvenal Muchave, Carolina Vieira Viêgas.

1. Borra de café. 2. Biodiesel. 3. Energia Renovável. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Yordanka Reyes Cruz. Germildo Juvenal Muchave. Carolina Vieira Viêgas. I. Avaliação do potencial do óleo bruto extraído da borra de café como matéria-prima para produção de ésteres metílicos

Ohanna da Motta de Jesus Teixeira

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ÓLEO BRUTO EXTRAÍDO DA BORRA DE CAFÉ
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 22 de dezembro de 2023.

Prof. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc., UFRJ

Germildo Juvenal Muchave, D.Sc., UFRJ

Carolina Vieira Viêgas, D.Sc., UFRJ

Luana Barros Furtado, D.Sc, UFRJ

Vinicius Rossa, D.Sc, PPGQ/UFF

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte de toda sabedoria e conhecimento.

Aos meus pais, Antonio Raposo e Suzana Motta, meu porto seguro e maior apoio, merecem todo o meu reconhecimento. Agradeço pelo amor incondicional, paciência e encorajamento que sempre me proporcionaram. Vocês estiveram ao meu lado, compartilhando as alegrias e me apoiando nos momentos difíceis. Seu apoio inabalável, sacrifício e esforços para me proporcionar um ambiente propício ao aprendizado e uma educação de qualidade foram a motivação que eu precisava para seguir em frente. Sem vocês eu não chegaria até aqui.

Agradeço também a toda minha família, cujo apoio e encorajamento constante foram essenciais para minha motivação e perseverança. Expresso minha gratidão em especial à minha tia, Debora Motta, que esteve ativamente presente ao meu lado durante todo o processo da minha graduação. Ao meu amigo e amor, Eliezer Flores, que esteve sempre me apoiando, por meio de palavras de encorajamento e dedicação, a fim de aliviar os fardos deste processo.

Aos meus orientadores, expresso minha profunda gratidão. Suas orientações sábias, conhecimento e experiência foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço pela dedicação em me guiar, desafiando-me a expandir meus horizontes e aprimorar minhas habilidades. Sem a sua orientação, eu não teria alcançado os resultados que obtive. Agradeço também especialmente à toda equipe do laboratório Greentec (UFRJ), cada um contribuiu significativamente com meu aprendizado para a elaboração deste projeto, além de sempre me auxiliarem na execução das análises realizadas.

Agradeço também em especial à minha amiga Camila França, que esteve comigo durante todo o processo de elaboração deste projeto oferecendo seu suporte com palavras de encorajamento e força. Expresso também minha gratidão à Winny Cardoso, que esteve ao meu lado durante toda a elaboração laboratorial deste projeto, sempre ajudando em tudo que podia.

Por fim, agradeço a todos os que, de alguma forma, contribuíram para o sucesso do meu trabalho de conclusão de curso. Seja através de uma palavra de incentivo, uma revisão cuidadosa ou um gesto de encorajamento, cada um de vocês teve um papel importante nessa conquista.

RESUMO

TEIXEIRA, Ohanna da Motta de Jesus. **Avaliação do potencial do óleo bruto extraído da borra de café como matéria-prima para produção de ésteres metílicos**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Nos últimos anos, o crescimento da demanda energética mundial somado às flutuações no preço do petróleo, distribuição não uniforme da reserva fóssil e à preocupação com o meio ambiente enfatizaram a relevância da existência de outras possibilidades para a produção de combustíveis, destacando, desse modo, os biocombustíveis. Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de biomassas, sendo uma fonte renovável de energia. Biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de fontes agrícolas primárias, competindo com a indústria alimentícia. Como alternativa a essa competição, surgem os biocombustíveis de segunda geração, como o biodiesel de segunda geração, que utiliza matérias-primas não concorrentes com a indústria alimentícia, tais como o material residual agrícola. Nesse contexto, o Brasil apresenta-se como maior produtor de café mundial, sendo a indústria do café responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, principalmente a borra de café. A borra de café é apresentada como uma fonte potencial para produção de biodiesel, atendendo a meta de diversificação de matéria-prima estabelecida pelo Programa Nacional de Produção de Biodiesel de 2004. Nesse cenário, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial do óleo da borra de café como matéria-prima para a produção de ésteres metílicos. Para isso, o óleo bruto foi extraído a partir da borra de café coletada em quiosques do Centro de Tecnologia da UFRJ utilizando etanol e éter de petróleo como solventes extratores. Baseado em suas características físico-químicas foi definida a rota tecnológica adequada para a conversão do óleo em ésteres metílicos (biodiesel). Para isso, foram avaliadas duas condições operacionais, percentual de catalisador e percentual de metanol em relação à massa de óleo, selecionadas a partir da literatura e finalmente realizou-se a caracterização do produto final, de acordo com algumas especificações estabelecidas na Resolução ANP N° 45/2014. O óleo da borra de café mostrou-se uma potencial matéria-prima para ser utilizada na produção de biodiesel (ésteres metílicos), apresentando uma considerável fração lipídica de 12,59% (m/m) pela extração com éter. O etanol apresentou-se como um solvente verde, alternativo aos derivados de petróleo, eficaz na extração do óleo da borra de café, alcançando um rendimento de 82,45% em relação à extração com éter de petróleo. O óleo residual da borra de café apresentou índice de acidez (1,26 mg KOH/g) e teor de água (756 mg/kg) dentro dos critérios para a reação de transesterificação. O perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café apresentou majoritariamente os ácidos linoleico, palmítico e oleico, com, respectivamente, 36,52%, 25,82% e 14,43%. A análise do óleo extraído por cromatografia em camada delgada demonstrou que, para a extração com etanol, um percentual relevante de compostos polares é extraído (10,09%) em conjunto com os lipídios, indicando a baixa seletividade deste solvente. Obteve-se o rendimento de 49,69% de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café.

Palavras-chave: Borra de café. Biodiesel. Energia Renovável.

ABSTRACT

TEIXEIRA, Ohanna da Motta de Jesus. **Avaliação do potencial do óleo bruto extraído da borra de café como matéria-prima para produção de ésteres metílicos**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In recent years, the growth in global energy demand, coupled with fluctuations in oil prices, uneven distribution of fossil fuel reserves, and environmental concerns, has emphasized the importance of exploring alternative fuel sources, highlighting the significance of biofuels. Biofuels are fuels produced from biomass, serving as a renewable energy source. First-generation biofuels are produced from primary agricultural sources, competing with the food industry. As an alternative to this competition, second-generation biofuels, such as second-generation biodiesel, have emerged, utilizing non-food-based feedstocks like agricultural residues. In this context, Brazil stands out as the world's largest coffee producer, with the coffee industry generating significant amounts of waste, particularly coffee grounds. The coffee grounds represent a potential source for biodiesel production, aligning with the goal of diversifying feedstock established by the National Biodiesel Production Program of 2004. Against this backdrop, this study aimed to evaluate the potential of coffee ground oil as a feedstock for the production of methyl esters. Crude oil was extracted from coffee grounds collected from kiosks at the UFRJ Technology Center using ethanol and petroleum ether as extracting solvents. Based on its physicochemical properties, an appropriate technological route for converting the oil into methyl esters (biodiesel) was determined. Two operational conditions, catalyst percentage and methanol percentage relative to the oil mass, were evaluated, selected from the literature, and finally, the final product was characterized according to specific requirements outlined in Resolution ANP No. 45/2014. Coffee ground oil proved to be a promising feedstock for biodiesel production (methyl esters), with a considerable lipid fraction of 12.59% (w/w) obtained through ether extraction. Ethanol was found to be a green solvent, an alternative to petroleum derivatives, effectively extracting oil from coffee grounds with a yield of 82.45% compared to petroleum ether extraction. The residual coffee ground oil exhibited acidity index (1.26 mg KOH/g) and water content (756 mg/kg) within the criteria for transesterification reaction. The fatty acid profile of the coffee ground oil was predominantly composed of linoleic acid, palmitic acid, and oleic acid, accounting for 36.52%, 25.82%, and 14.43%, respectively. Thin-layer chromatography analysis of the extracted oil revealed that a significant percentage of polar compounds (10.09%) was co-extracted with lipids when ethanol was used as the solvent, indicating the low selectivity of this solvent. A methyl ester yield of 49.69% was achieved from coffee ground oil.

Keywords: Coffee grounds. Biodiesel. Renewable Energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2011 e 2020	22
Figura 2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel entre 2011 e 2020	33
Figura 3 – Transesterificação metílica	40
Figura 4 – Óleo extraído da borra de café	44
Figura 5 – Borra de café coletada	45
Figura 6 – Sistema utilizado para a extração do óleo	46
Figura 7 - Sistema de extração via método Soxhlet e detalhe do sistema, indicando itens utilizados	47
Figura 8 – Sistema reacional utilizado nas reações de transesterificação	50
Figura 9 – Produto da reação de transesterificação	52
Figura 10 – Placa de cromatografia em camada delgada	55
Figura 11 – Cromatogramas obtido pelo TotalLab1® para o perfil lipídico do óleo da borra de café	56
Figura 12 – Perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café extraído com etanol	58
Figura 13 – Reações com formação de emulsão	59
Figura 14 – Placa de cromatografia em camada delgada	63
Figura 15 – Produtos da reação de metanólise	64
Figura 16 – Placa de cromatografia em camada delgada	65
Figura 17 – Cromatogramas obtido pelo TotalLab1® para o produto da metanólise	66
Figura 18 – Mecanismo da reação de transesterificação	68
Figura 19 – Fluxograma da rota tecnológica proposta	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do Biodiesel	24
Tabela 2 – Composição química do grão de café	36
Tabela 3 – Composição química da borra de café	38
Tabela 4 – Ácidos graxos presentes na fração lipídica da borra de café	39
Tabela 5 – Níveis do Planejamento Experimental Fracionário 2 ²	51
Tabela 6 – Matriz de Planejamento fatorial 2 ² com um ponto central	51
Tabela 7 – Quantificação do teor de óleo na borra de café	53
Tabela 8 – Teor de água	54
Tabela 9 – Índice de acidez	54
Tabela 10 – Resultados do TotalLab1® para o perfil lipídico do óleo da borra de café	57
Tabela 11 – Resultados do planejamento de experimentos	59
Tabela 12 – Teor de água	60
Tabela 13 – Resultados para teor de ésteres e glicerídeos da reação 1	61
Tabela 14 – Resultados para teor de ésteres e glicerídeos da reação 2	61
Tabela 15 – Resultados do TotalLab1® para o produto da metanólise	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
C14:0	Ácido Mirístico
C16:0	Ácido Palmítico
C17:0	Ácido Heptadecanóico
C17:1	Cis-10-Heptadecanóico
C18:0	Ácido Esteárico
C18:1n9c	Ácido Oleico
C18:2n6c	Ácido Linoleico
C18:3n3	Ácido Linolênico
C20:0	Ácido Araquídico
C20:3n6	Ácido Cis-8,11,14-Eicosanóico
C20:3n3	Ácido Cis-11,14,17-Eicosanóico
C20:4n6	Ácido Araquidônico
C22:0	Ácido Behenico
C22:1n9	Ácido Erúico
C23:0	Ácido Tricosanóico
C24:0	Ácido Lignocérico
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia Gasosa
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
DIC	Detector de Ionização em Chama
EMAG	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
GTs	Grupos de Trabalho
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NBR	Norma Brasileira
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
MUFA	<i>Monounsaturated Fatty Acids</i>

PASEP	Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público
PIS	Programa de Integração Social
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PUFA	<i>Polyunsaturated Fatty Acids</i>
SAFA	<i>Saturated Fatty Acids</i>
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Justificativa	13
1.2 Objetivos geral e específicos	14
1.3 Estrutura do trabalho	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Biocombustíveis	16
2.1.1 Histórico dos biocombustíveis	16
2.2 Biodiesel	19
2.2.1 Biodiesel no Brasil	20
2.2.2 Definição	23
2.2.3 Especificações	23
2.2.4 Vantagens e desvantagens	26
2.2.5 Aspecto Ambiental, Social e Econômico	27
2.2.5.1 Aspecto Ambiental	27
2.2.5.2 Aspecto Social	28
2.2.5.3 Aspecto Econômico	30
2.2.6 Matérias-primas	30
2.3 Café	35
2.3.1 Histórico, Produção e Consumo	35
2.3.2 Caracterização química do café	36
2.3.3 Óleo residual da borra de café	37
2.4 Tecnologias de produção de biodiesel	40
2.4.1 Transesterificação	40
2.4.1.1 Transesterificação por catálise alcalina	41
2.4.1.2 Transesterificação por catálise ácida	42
2.4.2 Esterificação	42
2.4.3 Hidroesterificação	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais	44
3.1.1 Matéria-prima	44
3.1.2 Catalisadores	44
3.1.3 Outros reagentes	44
3.2 Métodos	45
3.2.1 Quantificação do teor de óleo na borra de café	45
3.2.1.1 Obtenção da borra de café	45
3.2.1.2 Extração do óleo bruto	45
3.2.1.2.1 Extração com Etanol	45
3.2.1.2.2 Extração com éter de petróleo	46
3.2.2 Caracterização físico-química do óleo da borra de café	47
3.2.2.1 Teor de água (mg/kg)	47

3.2.2.2 Índice de acidez (mg KOH g-1)	48
3.2.2.3 Identificação das classes lipídicas por CCD	48
3.2.2.4 Perfil de ácidos graxos	48
3.2.3 Definição da Rota Tecnológica	49
3.2.4 Planejamento de experimentos	50
3.2.5 Caracterização do produto da reação	52
3.2.5.1 Etapa de Transesterificação	52
3.2.5.2 Elaboração do Fluxograma de produção de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café	53
4 RESULTADOS	53
4.1 Quantificação do teor de óleo na borra de café	53
4.2 Caracterização físico-química do óleo da borra de café	54
4.2.1 Teor de água (mg/kg)	54
4.2.2 Índice de acidez (mg KOH g-1)	54
4.2.3 Identificação das classes lipídicas por CCD	54
4.2.4 Perfil de ácidos graxos	57
4.2.5 Planejamento de experimentos	58
4.3 Caracterização do produto da reação	60
4.3.1 Transesterificação	60
4.3.1.1 Teor de água (mg/kg)	60
4.3.1.2 Teor de ésteres e glicerídeos	61
4.3.1.3 Identificação das classes lipídicas por CCD	62
4.3.1.4 Teor de ésteres	64
4.3.1.5 Nova Identificação das classes lipídicas por CCD	65
4.3.2 Elaboração do Fluxograma de produção de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café	69
5 CONCLUSÕES	70
5.1 Teor de ésteres	71
5.2 Nova Identificação das classes lipídicas por CCD	71
5.3 Sugestões para trabalhos futuros	71
6 REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da população mundial e com o fenômeno da urbanização, cresceu também a demanda por energia, que se tornou importante para a sobrevivência do homem, pois é por meio dela que se executam diversas atividades essenciais como transporte, iluminação, trabalho, produção de alimentos etc. Ao longo dos anos, os governos de vários países começaram a ter uma dupla preocupação: o esgotamento futuro das fontes de energia não-renováveis, em especial o petróleo, e os danos causados ao meio ambiente por essas fontes, como o efeito estufa, e até mesmo aos seres humanos, devido à emissão de substâncias prejudiciais à saúde.

Uma das principais iniciativas decorrentes desta preocupação é o Protocolo de Kyoto, de 1997, ratificado em 2005. Trata-se de um acordo entre países desenvolvidos que estabelece metas quantitativas para a diminuição da emissão de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases que mais contribuem para o efeito estufa.

O assunto foi ganhando relevância e diversas nações têm unido seus esforços e recursos econômicos, científicos e tecnológicos para a exploração de fontes de energia renováveis. Dessa forma, os biocombustíveis, além de provocarem menor impacto ambiental do que os combustíveis fósseis, abrangem uma quantidade significativa de matérias-primas, de tecnologias de conversão e podem ser utilizados para diferentes fins (Klusener, 2021; Sallet e Alvim, 2011).

Entre as matérias-primas viáveis para a produção de energia, está a borra de café, a partir da qual é possível obter um óleo que, submetido ao processo de transesterificação, resulta em biodiesel.

A utilização da borra de café é vantajosa do ponto de vista econômico e da oferta de alimentos, por tratar-se de um subproduto do preparo da bebida e não de um recurso alimentício em si, de modo que diminui a competitividade do setor energético com o setor alimentício. No Brasil, cerca de 1,4 milhão de toneladas de café são produzidas durante um ano, decorrentes do consumo da bebida. Ou seja, há uma grande quantidade de matéria-prima disponível a ser explorada para a produção de energia (Caloeiro e Deister, 2021).

1.1. JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos, o crescimento da demanda energética mundial somado às flutuações no preço do petróleo, distribuição não uniforme da reserva fóssil e à preocupação com o meio

ambiente enfatizaram a relevância da existência de outras possibilidades para a produção de combustíveis, destacando, desse modo, os biocombustíveis. Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa, sendo uma fonte renovável de energia (Aiello-Mazzarri et al., 2019; Ribeiro; Schirmer, 2017).

Biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de fontes agrícolas primárias, competindo com a indústria alimentícia. Como alternativa a essa competição, surgem os biocombustíveis de segunda geração, utilizando matérias-primas não concorrentes com a indústria alimentícia, como o material residual agrícola (Nyko et al., 2010). Dentre os combustíveis renováveis com viabilidade técnica para produção em larga escala, o biodiesel recebe destaque por seus benefícios ambientais, sociais, econômicos e tecnológicos.

Nesse contexto, o Brasil apresenta-se como maior produtor de café mundial, sendo a indústria do café responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, principalmente a borra de café. Kondamudi, Mohapatra e Misra (2008) demonstraram em seus estudos que a borra de café é apresentada como uma fonte potencial para produção de biodiesel, atendendo a meta de diversificação de matéria-prima estabelecida pelo Programa Nacional de Produção de Biodiesel de 2004.

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação do potencial do óleo da borra de café como matéria-prima para a produção de ésteres metílicos (biodiesel).

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Extrair a fração lipídica da borra residual de café utilizando éter de petróleo e etanol;
- Realizar a caracterização físico-química dos óleos extraídos: teor de água, índice de acidez e perfil de ácidos graxos;
- Identificar o perfil dos componentes lipídicos dos extratos graxos;
- Definir a rota tecnológica a ser utilizada na produção de ésteres metílicos, a partir dos resultados de caracterização do óleo;
- Utilizar técnicas de planejamento experimental para avaliar os parâmetros para produção dos ésteres metílicos;
- Produzir ésteres metílicos a partir do óleo extraído;
- Caracterizar o produto obtido conforme alguns itens da Resolução ANP N° 45/2014.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura do trabalho foi dividida em cinco capítulos, além da introdução, na qual é apresentada a motivação do trabalho e os objetivos gerais e específicos.

O Capítulo 2 do presente trabalho denominado “Referencial teórico” abordou os sete primeiros objetivos específicos supracitados, estando dividido em "Biocombustíveis", "Biodiesel", "Café" e "Tecnologias de produção de biodiesel".

Na primeira seção, apresentou-se o que são os biocombustíveis e um breve histórico. Na segunda seção, foi apresentado o biodiesel no Brasil, sua definição, suas especificações, vantagens e desvantagens, seus aspectos ambientais, sociais e econômicos e as matérias-primas utilizadas para sua produção. Na terceira seção, apresentou-se o café, seu histórico, produção e consumo, sua caracterização química, o óleo residual da borra de café como matéria-prima potencial para produção de biodiesel e a transesterificação, a esterificação e a hidroesterificação como rotas tecnológicas para este fim.

No capítulo 3, foram apresentados os materiais, os métodos, a caracterização físico-química do óleo da borra de café, a definição da rota tecnológica, o planejamento de experimentos e a caracterização do produto da reação.

No capítulo 4, foram apresentados os resultados e a discussão, com a quantificação do teor de óleo na borra de café, a caracterização físico-química do óleo da borra de café e caracterização do produto da reação.

Por fim, nos Capítulos 5 e 6 foram apresentadas as conclusões do trabalho e as referências bibliográficas utilizadas ao longo desta pesquisa, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Nas últimas décadas, tem crescido a procura por soluções energéticas que possibilitem um desenvolvimento mais sustentável, a redução da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, em especial o dióxido de carbono (CO₂) e de outros gases danosos ao meio ambiente e à própria saúde humana, como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e nitrogênio.

A crise do petróleo na década de 1970 foi uma das razões que levaram os países importadores do insumo a iniciarem uma procura por outras fontes de energia e, a partir da década de 1980, a ciência começou a chamar a atenção dos Governos para os perigos da intensificação do aquecimento global, que teria como principal causa a queima de combustíveis fósseis. Neste contexto, os biocombustíveis aparecem como uma alternativa de fonte de energia promissora, uma vez que o seu impacto no meio ambiente é menor do que o gerado pelos combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis podem ser de biomassa sólida, como a lenha e o carvão vegetal ou líquidos, como o bioetanol, obtido a partir da cana de açúcar e o biodiesel, cuja produção se dá a partir do processo de esterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol ou etanol (Urquiaga; Alves e Boodey, 2005).

Segundo Nyko *et al.* (2010) e Kohlhepp (2010), o Brasil é um dos países mais proeminentes na exploração dos biocombustíveis, pois possui território naturalmente propício e há mais de 35 anos o país vem pesquisando e desenvolvendo tecnologias voltadas para a sua produção, expandindo as áreas de plantação de soja, cana de açúcar e mamona para geração de etanol e biodiesel.

2.1.1 Histórico dos biocombustíveis

No que diz respeito ao aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados para a produção de biocombustíveis, o seu início ocorreu em 1900, quando na cidade de Paris, a companhia francesa Otto fez uma demonstração da utilização do óleo de amendoim como combustível para o funcionamento de um pequeno motor a diesel. Este registro consta no último capítulo do livro de Rudolf Diesel, intitulado "Combustíveis Líquidos". O governo francês teve a ideia de utilizar o óleo de amendoim devido à fartura desta oleaginosa em suas colônias

africanas. Este foi um dos primeiros relatos do uso de óleo vegetal como biocombustível no mundo (Ramos *et al.*, 2011).

Ao longo do tempo, a busca pela maior eficiência e pelo menor custo fez com que os motores e os combustíveis passassem por uma grande evolução. Além disso, os conflitos armados que tiveram início na década de 1930 resultaram num problema de abastecimento de petróleo no mercado mundial e o resultado disso, aliado à crescente preocupação com a questão da poluição ambiental, foi que os países começaram a buscar alternativas energéticas que pudessem substituir os combustíveis fósseis.

Foram realizados estudos para transformação de triglicerídeos e ácidos graxos em combustível, a partir dos quais desenvolveram-se processos como craqueamento, esterificação e transesterificação. Os estudos tinham como objetivo a obtenção de derivados com propriedades físico químicas que se assemelhassem às dos combustíveis líquidos utilizados em motores diesel, como viscosidade e densidade, possibilitando a mistura com combustíveis fósseis ou a substituição completa destes sem a exigência da mudança de motores (Suarez e Meneghetti, 2007).

A reação de transesterificação passou a ser estudada com objetivos energéticos na Bélgica, tendo surgido em 1937 a primeira patente, de autoria de Charles Chavanne, um pesquisador da Universidade de Bruxelas. A patente relatava a transesterificação de óleo vegetal de palma (dendê) em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, com a utilização de hidróxidos de metais alcalinos como catalisadores básicos. Chavanne relatou que foram realizados vários testes de uso em larga escala em que caminhões movidos a biodiesel obtido a partir da mistura do óleo de dendê com etanol rodaram mais de 20.000 km. Este foi o primeiro relato de uso do que conhecemos hoje como biodiesel. Já o termo biodiesel aparece pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, se tornando de uso comum a partir de um artigo publicado em 1991 (Ramos *et al.*, 2011; Suarez e Meneghetti, 2007).

Em 1940, o Instituto Francês do Petróleo realizou vários testes utilizando a mesma tecnologia desenvolvida na Bélgica para produzir biodiesel a partir do óleo de dendê misturado ao etanol e os resultados foram altamente satisfatórios. Um processo diferente foi desenvolvido por pesquisadores americanos, que utilizaram catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos, visando a transformação de óleos brutos, com alto índice de acidez, em biodiesel, mas evitando a formação de sabão. Há relatos também da utilização de óleos vegetais puros como combustíveis em motores a diesel. Descobriu-se que o processo de craqueamento ou pirólise de óleos vegetais permite que se obtenha uma mistura de compostos oxigenados e de compostos da classe dos hidrocarbonetos que se assemelha aos presentes no petróleo. Na China, durante o

período de guerra, o craqueamento do óleo de tungue foi utilizado para obtenção de combustíveis a fim de substituir o diesel e a gasolina (Chang, C.C. e Wan, S. W., 1947 *apud* Suarez e Meneghetti, 2007).

Após o final da Segunda Guerra Mundial, o mercado mundial de petróleo voltou à sua normalidade, de modo que o biodiesel ficou esquecido por um certo período. No entanto, a partir da década de 1970, com a crise do petróleo, o interesse em substituir os combustíveis fósseis voltou a crescer e, conseqüentemente, o biodiesel passou a ser explorado como uma das principais alternativas ao diesel.

No Brasil, atualmente, os dois principais biocombustíveis utilizados são o etanol, obtido a partir da cana de açúcar e o biodiesel, obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e misturado ao diesel de petróleo (Ferrés, 2010).

De acordo com o BNDES (2008), o bioetanol vem sendo utilizado no Brasil desde 1931. Em 1934 foi promulgada uma lei que estabelecia a adição de 5% de etanol à gasolina automotiva, objetivando a redução dos impactos da dependência exclusiva de combustíveis derivados do petróleo e a utilização dos excedentes da produção da indústria açucareira. Esse percentual sofreu alterações ao longo dos anos seguintes, alcançando em média 7,5% até 1975, um ano após a primeira crise de abastecimento de petróleo, entre 1973 e 1974, que tornou necessária uma exploração maior do biocombustível.

À época, o Brasil importava mais de 80% do petróleo que consumia, de modo que a crise e o aumento do preço do combustível causaram um grande peso na balança de pagamentos do país. Assim, em novembro de 1975, foi criado o decreto lei 76.593, dando origem ao PROÁLCOOL, cujo objetivo era reduzir a dependência externa do petróleo, garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina, diversificar o uso da cana de açúcar que também enfrentava flutuações de preço internacional do açúcar e dar apoio ao desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira, e gerar emprego e renda para a população rural (Couto *et al.*, 2006; Ferrés, 2010). Para isso, investiu-se na construção de destilarias, onde o excesso da produção de cana de açúcar seria convertido em etanol anidro, a ser utilizado como aditivo na gasolina (Kohlhepp, 2010).

Até 1979, durante a primeira fase do Programa, a ênfase foi a produção de etanol anidro para adição à gasolina. Em 1979 ocorreu a segunda crise de petróleo, o que acelerou a expansão do Programa, culminando em sua segunda fase, que teve como meta a substituição completa da gasolina pelo etanol, tendo sido criado nesta época o motor de ciclo Otto movido somente a etanol. Em consequência disso, entre 1975 e 1985, houve um aumento da produção de etanol em 20 vezes e a comercialização deste passou a ser feita a um valor bem abaixo do preço da

gasolina. Os impactos ocorreram também na fabricação de veículos: mais de 73% dos carros produzidos no país de 1983 a 1986 passaram a possuir motores movidos a etanol (BNDES, 2008; Kohlhepp, 2010).

No entanto, a partir de 1986, alguns fatores fizeram com que o Programa começasse a perder sua atratividade econômica: a) a queda do preço do petróleo; b) o aumento do preço e a liberalização da exportação do açúcar, que culminou na diminuição da produção do etanol; c) o aumento do preço do etanol a partir de 1989, que resultou no aumento da venda de veículos movidos a gasolina. O resultado foi que o PROÁLCOOL acabou sendo desmotivado pelo governo brasileiro, que reviu as políticas de incentivo e retirou o subsídio ao etanol, causando a redução da rentabilidade da agroindústria canavieira e a estimulação do uso da cana de açúcar para fabricação de açúcar para exportação. Em 1990, a indústria automobilística parou a fabricação de motores movidos exclusivamente a etanol. Assim, o Programa chegou ao fim, mantendo-se, entretanto, a mistura de etanol à gasolina de 20% a 25%, visando a diminuição das emissões de CO₂ (IPEA, 2010; Kohlhepp, 2010).

O PROÁLCOOL foi o primeiro programa de produção de biocombustíveis em grande escala a ser implementado em território brasileiro e é reconhecido como um dos maiores do mundo.

2.2 BIODIESEL

Trata-se de combustível renovável e biodegradável, baseado em óleo vegetal ou gordura animal, consistindo em ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

O biodiesel é produzido para ser utilizado em motores diesel padrão, e por isso difere dos óleos vegetais e resíduos utilizados para motores a combustível diesel convertidos e pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos, como carros, caminhões e tratores ou estacionários, como geradores de eletricidade. Pode ser adicionado ao diesel, em diversas proporções de mistura, ou utilizado puro. O termo biodiesel é padronizado como mono-alkil ésteres nos Estados Unidos. O nome biodiesel pode causar confusão com a mistura diesel + biodiesel, comercializada em alguns postos de combustível. No entanto, a designação correta para a mistura vendida nestes postos deve ser precedida pela letra B, do inglês *blend*, que significa literalmente mistura. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro denominado B100 (Silva, 2010).

2.2.1 Biodiesel no Brasil

No Brasil, na segunda metade da década 1970, o governo federal criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), que veio a ser transformado em 1980 no Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. O Programa previa a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e visava a substituição total a longo prazo, apoiado na produção de soja, amendoim, canola e girassol. Como alternativas tecnológicas, o Programa apontava a transesterificação ou a alcoólise de vários óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista (Suarez e Meneghetti, 2007; Ferrés, 2010).

A partir da década de 1990, diversos países passaram a empreender esforços na produção e no uso de biodiesel e o Brasil acompanhou este movimento. Em 2002 o governo brasileiro lançou o programa PROBIODIESEL, que tinha como objetivo desenvolver, a partir de óleos vegetais, um substituto para o diesel mineral. A proposta inicial do Programa era a de promover a utilização de misturas na proporção de até 5% de biodiesel no diesel de petróleo (misturas B5), substituindo todo o diesel consumido no Brasil pela mistura até 2005, e de limitar a utilização de biodiesel puro (B100) para situações especiais como a geração de energia elétrica em grupos de geradores. À época havia um grande apoio ao desenvolvimento de uma tecnologia brasileira para a produção de ésteres etílicos e, apesar de a soja ser a grande protagonista no período inicial, também havia incentivo à diversificação de matérias-primas para utilização na indústria. O PROBIODIESEL foi apoiado por pesquisadores especializados em várias etapas da cadeia de produção, por associações de produtores rurais, fabricantes de motores, pelo poder público e por usuários finais como operadores de frotas públicas e particulares, dentre outros (Ramos *et al.*, 2017).

No entanto, o Programa terminou limitado a uma série de testes de campo. Em 2003, foi criado um Grupo de Trabalho Interministerial para realizar estudos sobre a viabilidade de utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia para o Brasil. O estudo apontou alguns desafios em seus resultados: padrões de qualidade para o biodiesel, formas de aproveitamento dos subprodutos das oleaginosas, possibilidade de tributação diferenciada de acordo com as necessidades de cada região e logística da originação da matéria-prima e da distribuição do biodiesel. Também foram identificadas algumas potencialidades: a enorme capacidade produtiva de biomassa no país, as experiências de pesquisa e produção de biodiesel, a

possibilidade de diminuição das importações de óleo diesel, a disponibilidade de áreas agrícolas não utilizadas e subutilizadas e a ótima chance de se criar mecanismos de participação de agricultores familiares na cadeia produtiva de biodiesel (BRASIL).

Diante deste relatório promissor do Grupo de Trabalho Interministerial, em dezembro de 2004, o governo brasileiro anunciou o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), cujo objetivo inicial era a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, como um substituto parcial ou total do diesel mineral usado nos motores de veículos leves, caminhões, tratores e geradores (mistura 2% a 5%). Em 2008, houve o estabelecimento legal da mistura de biodiesel no Brasil. A princípio, a mistura obrigatória era de 2%, mas o percentual foi subindo até chegar a 5% em 2010, correspondendo a 2,4 bilhões de litros produzidos (Kohlhepp, 2010).

O Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2021 aponta que, a partir do mês de março de 2020, a proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 12% em volume, de acordo com a Lei nº 13.263/2016, que dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.

Ainda segundo o Anuário, em 2020 a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) em território brasileiro, ou seja, a capacidade de processamento para a qual uma planta industrial é projetada, era de 10,2 milhões de m³ (28,4 mil m³ por dia). No que diz respeito à produção nacional, em 2020 foi de 6,4 milhões de m³, o correspondente a 62,9% da capacidade total. Comparada à produção brasileira de biodiesel do ano de 2019, em 2020 houve um aumento de 9%. Constatou-se também aumentos na produção em todas as regiões brasileiras: Norte - 37,2%; Nordeste - 5,3%; Sudeste - 1,2%; Sul - 14,4% e Centro-oeste - 4,7%.

Na Figura 1, observa-se que entre 2011 e 2020 a produção de biodiesel no Brasil apresentou uma evolução de 3,7 milhões de m³.

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2011 e 2020



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2021).

Pereira (2012) define biodiesel como o produto da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com o álcool anidro. Tal reação tem como resultado a produção de ésteres mais glicerol e esses ésteres, que podem ser etílicos ou metílicos, são chamados de biodiesel. O óleo ou a gordura passa por processos químicos como hidrólise, esterificação e transesterificação, sendo a última a mais utilizada.

Uma desvantagem da produção de biodiesel ressaltada por Zanella e Donaduzzi (2015) é a quantidade de glicerina já citada, um coproduto gerado da reação de transesterificação. Uma das soluções é utilizar tal coproduto para a produção de sabonetes, após ser submetida à purificação, ou como substrato para vários bioprocessos.

Pereira (2012) salienta que durante o processo de produção de biodiesel deve-se buscar ao máximo a redução de contaminações no produto final, como glicerina livre e ligada, sabões ou água.

No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína (acrilaldeído ou propenal), um poluente atmosférico muito perigoso que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na formação de depósitos de carbono no motor. Sabões e ácidos graxos livres também

acarretam a degradação de componentes do motor, e a umidade, desde que acima de um limite tolerável, pode interferir na acidez do éster por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. (Pereira, 2012, p. 45).

Por isso, é de extrema importância seguir as especificações exigidas pelo órgão responsável, que atesta a qualidade do biodiesel produzido.

2.2.2 Definição

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o biodiesel é um combustível renovável, obtido por meio do processo químico de transesterificação, através do qual os triglicerídeos presentes nas composições dos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, de modo a gerar o éster e glicerina. O éster produzido é submetido a processos de purificação e obtém-se assim o biodiesel.

2.2.3 Especificações

O biodiesel deve possuir características físico-químicas similares ao diesel de petróleo, que tornem possível a substituição. Com o objetivo de assegurar a qualidade do biocombustível, o funcionamento adequado dos motores e a preservação ambiental são estabelecidos padrões de qualidade pela norma técnica vigente em cada país. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece as especificações às quais o biodiesel produzido em território nacional deve atender.

Tabela 1 – Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO ABNT NBR	MÉTODO ASTM D	MÉTODO EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675; EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40° C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máximo	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Redação dada pela Resolução ANP Nº 51 de 25/11/2015					
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO ABNT NBR	MÉTODO ASTM D	MÉTODO EN/ISO
Contaminação total, máxima (13)	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mínimo (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mínimo	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máximo (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máximo	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846; EN ISO 20884
Sódio + potássio, máximo	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5); EN 14109 (5); EN 14538 (5)
Cálcio + magnésio, máximo	mg/kg	5	15553; 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máximo (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5); EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máximo (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160

Número cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máximo	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máximo	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máximo	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máximo (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máximo	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máximo	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máximo	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou etanol, máximo	% massa	0,20	15343	-	EN 14105 (5)
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14105 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mínima (11) (Redação dada pela Resolução ANP N° 798 de 01/08/2019)	hora	12			EN 14105 (5) EN 15751 (5)

Fonte: Legisweb, Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014.

Notas: (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN 14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014. Foi revogado pela Resolução ANP Nº 798 de 01/08/2019.
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008). Nota acrescentada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015.

2.2.4 Vantagens e desvantagens

A utilização do biodiesel apresenta diversas vantagens: I) o fato de ser produzido a partir de fonte renovável proporciona ganho ambiental para o planeta, pois promove a diminuição da poluição e do efeito estufa. Além disso, na formação de sementes, o gás carbônico do ar é absorvido pela planta; II) a produção de biodiesel também contribui para o aumento da oferta de empregos, principalmente nas áreas rurais, o que é essencial para o desenvolvimento social e, em consequência disso, reduz-se o inchaço das grandes cidades; III) promove a redução do consumo de petróleo no país e incentivo à agricultura; tem disponibilidade imediata e promove a diversificação de matérias-primas, pois pode ser extraído a partir de diversas fontes; o custo

de produção pode ser mais baixo que o do diesel e os motores não precisam passar por modificações mecânicas; IV) com relação à combustão, o biodiesel possui alto teor de cetano e produz menos fumaça e menos odores nocivos em comparação ao diesel derivado do petróleo. É altamente lubrificante de modo que oferece maior proteção e longevidade ao motor, retardando o seu desgaste e diminuindo os gastos com manutenção; V) o biodiesel também possui ponto de fulgor mais elevado que o do diesel, proporcionando maior segurança durante o transporte e no armazenamento (Gomes, 2023; Marques, 2022; Silva, 2010).

O biodiesel apresenta também algumas desvantagens: I) preço mais elevado em comparação aos oriundos de combustíveis fósseis; II) alta viscosidade, densidade e emissão de óxido de azoto (NOx); III) alto ponto de névoa e de fluidez; coqueificação no injetor e alta produção de glicerina; IV) o fato de o biodiesel possuir propriedades solventes também pode ocasionar a degradação de certos materiais como a espuma de poliuretano, de modo a afetar componentes de motores de veículos antigos (Gomes, 2023).

2.2.5 Aspecto Ambiental, Social e Econômico

2.2.5.1 Aspecto Ambiental

A utilização do petróleo como matriz energética apresenta diversas desvantagens: a possibilidade de esgotamento por ser um recurso não renovável; o grande consumo de energia e água; a poluição do ar, da água e do solo; o fato da indústria petrolífera produzir quantidades significativas de efluentes líquidos, liberar diversos gases nocivos na atmosfera e gerar resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. A poluição do ar é o principal impacto, afetando não apenas a natureza, mas a saúde humana também. Nesse sentido, Silva (2010) aponta que, nos Estados Unidos, os combustíveis dos veículos são responsáveis pela emissão de 67% de monóxido de carbono, 41% de nitrogênio, 51% de gases orgânicos reativos, 23% de materiais particulados e 5% de dióxido de enxofre.

Além disso, o setor de transportes também é responsável por quase 30% das emissões de dióxido de carbono, sendo que a sua concentração na atmosfera vem aumentando cerca de 0,4% por ano, sendo um dos principais responsáveis pelo aquecimento global. O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (Silva, 2010).

Não é possível resolver o problema com uma solução tecnológica única, porém é possível adotar medidas para mitigá-lo, e a substituição dos derivados de petróleo pelos

biocombustíveis líquidos no setor de transportes, em especial o biodiesel, vem sendo cada vez mais adotada como uma dessas medidas. A utilização do biodiesel, tanto puro quanto a sua mistura adicionada ao diesel, possibilita a redução de emissões de gases de efeito estufa bastante significativas em comparação à utilização do diesel. Um outro benefício ambiental associado ao uso do biodiesel é que a sua produção pode representar oportunidade para aproveitamento de resíduos, como é o caso do biodiesel de óleo de fritura, gordura animal e borra de ácidos graxos (Costa, 2017).

2.2.5.2 Aspecto Social

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) também foi criado com o foco na geração de oportunidades de trabalho e renda, visando a inclusão social e o desenvolvimento regional (Sallet e Alvim, 2011). De acordo com a Cartilha do PNPB, as principais diretrizes do programa são: implantação de um programa sustentável, que promova inclusão social através da geração de renda e emprego; garantia de preços competitivos; qualidade, suprimento e produção de biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas, de modo a fortalecer as potencialidades regionais para a produção de matéria-prima.

O Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) foi o responsável pelo projeto e pela operacionalização da estratégia social do PNPB, criando maneiras de promover a inserção qualificada de agricultores familiares na produção do biodiesel. Para isso, o MDA concentra a sua atuação em duas frentes: a concessão e gerenciamento do Selo Combustível Social, conferida pelo MDA ao produtor de biodiesel que cumpre os critérios estabelecidos pelo Programa e que incentiva a produção de matéria-prima (mamona, dendê, girassol, soja, entre outras) oriunda da agricultura familiar. Quando o produtor de biodiesel privilegia as famílias de agricultores, gera para elas trabalho e renda, contribuindo desta forma para a inclusão social e o desenvolvimento regional. O produtor de biodiesel que ganha o Selo Combustível Social tem como vantagens: diferenciação/isenção nos tributos PIS/PASEP e COFINS; participação assegurada de 80% do biodiesel negociado nos leilões públicos da ANP; acesso às melhores condições de financiamento junto aos bancos que operam o Programa e boa imagem no mercado.

Em contrapartida, também há algumas obrigações a serem cumpridas e algumas regras precisam ser obedecidas, são elas: firmar contratos com os agricultores familiares negociados com a participação de uma entidade que os represente, como sindicatos ou federações; repassar cópia dos contratos devidamente assinados pelas partes para o agricultor familiar contratado e

para a entidade que o represente; assegurar assistência técnica gratuita aos agricultores familiares contratados; capacitá-los para a produção de oleaginosas de forma compatível com a segurança alimentar da família e com os processos de geração de renda em curso, contribuindo para a melhor inserção da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel e para o alcance da sustentabilidade da propriedade; repassar ao agricultor familiar assistido pelo técnico, cópia do laudo de visita devidamente assinado e adquirir um percentual mínimo de matéria-prima da agricultura familiar, que varia de região para região, de acordo com a norma em vigor.

O Projeto Pólos de Biodiesel, implantado em 2006, foi desenvolvido com foco microrregional e territorial, visando a promoção da inclusão social de agricultores familiares na cadeia produtiva do biodiesel. Trata-se de espaços geográficos delimitados, compostos por diversos municípios, que reúnem agricultores familiares, produtores ou potenciais produtores de matérias-primas para produção de biodiesel. São formados a partir não apenas da presença desses atores, mas da identidade coletiva territorial, da presença de áreas consideradas aptas para o plantio com zoneamento agrícola, da atuação de empresas que possuem o Selo Combustível Social e da presença de outros atores econômicos e políticos que possuem interesse na produção de biodiesel. O Projeto deu origem a Grupos de Trabalho (GTs) que objetivam a facilitação da criação de políticas públicas para as famílias agricultoras produtoras de matéria-prima.

A inclusão social promovida pelo PNPB é inovadora e vem se consolidando como um modelo de parceria entre agricultores familiares e indústria para todo o mundo. No início da implantação do programa, houve um período de transição e capacitação, pois grande parte dos agricultores não tinham experiência dentro de uma cadeia agroindustrial com tal nível de exigência em escala, tecnologia e eficiência produtiva. Houve um trabalho de incentivo à pesquisa e difusão de tecnologias para oleaginosas, qualificação dos agentes de assistência e capacitação técnica, programas de correção e preparo do solo, incentivos à organização produtiva, entre outras iniciativas. As entidades representativas e cooperativas da agricultura familiar, as empresas produtoras de biodiesel, governos, técnicos, órgãos de pesquisa e assistência técnica também passaram por um processo de transição.

Os agricultores familiares participam da produção de biodiesel em 4 etapas diferentes: 1) produção de sementes e mudas de oleaginosas; 2) fornecimento dos grãos das oleaginosas (mamona, dendê, girassol, soja etc.) para as indústrias responsáveis pelo seu processamento; 3)

extração do óleo vegetal e separação do farelo e 4) organização das próprias usinas para a produção do biodiesel.

2.2.5.3 Aspecto Econômico

O PNPB causou um efeito positivo sobre a Balança Comercial do Brasil, proporcionando melhoria das contas externas. O país é dependente energeticamente do diesel, e a utilização do biodiesel possibilitou a redução da lacuna existente entre a capacidade de oferta e as necessidades de consumo, além de contribuir para uma economia considerável no que diz respeito ao gasto com importação de diesel mineral. De acordo com Costa (2017), entre 2005 e 2015, a utilização do biodiesel evitou uma importação adicional de cerca de 21 bilhões de litros de diesel mineral, o equivalente a 15,1 bilhões de dólares em economia de divisas.

Soma-se a isso a exportação de glicerina, coproduto da produção de biodiesel, que tem causado impacto positivo no balanço de pagamentos. No mesmo período de 2005 a 2015, o Brasil exportou 1,1 bilhão de litros de glicerina, totalizando uma receita de 370 milhões de dólares. Comparando o montante total de glicerina exportada pelo país e o total resultante da produção de biodiesel, é possível constatar que as participações vêm crescendo, alcançando um valor equivalente a cerca de 70% da glicerina coproduto do biodiesel em 2015 (Costa, 2017).

2.2.6 Matérias-primas

Mais de 95% da matéria-prima utilizada para produzir biodiesel atualmente é de primeira geração e tem a sua origem nas plantações de sementes oleaginosas comestíveis, de modo que apresenta vantagens como a disponibilidade de culturas e de processos razoavelmente simples para produção (Duarte *et al.*, 2022).

Caseiro (2011) chama a atenção para os danos que o meio ambiente pode sofrer em decorrência da exploração de matérias-primas para a produção de biocombustíveis, como óleos vegetais virgens, obtidos a partir de culturas energéticas como milho, trigo, arroz entre outras. Estas culturas envolvem a utilização de pesticidas e fertilizantes, que podem causar a erosão e a contaminação dos solos, a sobre-exploração dos recursos hídricos e das áreas agrícolas, além de gerar impactos como a desflorestação e a perda de biodiversidade, pois são necessárias amplas extensões de terra desmatada para o suprimento da demanda mundial de biocombustível. Além disso, essas matérias-primas são usadas não apenas para fins energéticos, mas visando também o setor alimentício e o consumo humano. Deste modo, há uma outra desvantagem que é o risco de escassez de alimento e a possibilidade de aumento de preço.

Diante disso, tem se desenvolvido pesquisas a respeito da utilização de matérias-primas provenientes de óleos não comestíveis para a produção de biodiesel de segunda geração. Resíduos de óleo de cozinha, sebo, óleo de semente de algodão, óleo da borra de café são exemplos de fontes que, além de não concorrerem com a indústria alimentícia, são mais vantajosas do ponto de vista ambiental, pois liberam menos dióxido de carbono na atmosfera e do ponto de vista econômico, por apresentarem um custo menor se comparadas aos óleos comestíveis de primeira geração. Percebe-se, assim, que as matérias-primas de segunda geração se revelam preferíveis para a produção de biocombustíveis, contudo, elas não existem em quantidades suficientes para suprir a grande demanda (Duarte *et al.*, 2022).

Segundo Jegannathan *et al.* (2008), é possível obter ésteres alquílicos de ácidos graxos por meio de qualquer matéria-prima oleaginosa, no entanto, as propriedades finais do biocombustível são influenciadas tanto pela matéria-prima quanto pela tecnologia utilizada no processo de transformação. O biodiesel precisa apresentar uma qualidade final de acordo com as especificações internacionais, e nem todas as matérias-primas asseguram essa qualidade, pois podem possuir propriedades não ideais que tornam o biodiesel produzido impróprio para motores movidos à diesel. Ou seja, algumas espécies acabam não sendo uma boa opção de matéria-prima.

A viabilidade de uma matéria-prima deve ser avaliada com base em fatores como a produtividade por unidade de área cultivada; o teor de óleo extraído e a complexidade do processo de extração; o equilíbrio agrônômico de um cultivo de determinada espécie a longo prazo; a sazonalidade e o ciclo de vida da planta ou animal; adaptação do território do cultivo; o impacto socioambiental e econômico do desenvolvimento de determinada cultura (Akoh *et al.*, 2005 *apud* Marques, 2022).

No contexto mundial, tem sido utilizada uma gama de matérias-primas para produzir biodiesel: amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco do dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre outros. Nos últimos anos, tem se investigado também o potencial do óleo oriundo de fungos e algas para a obtenção de biodiesel. De acordo com Santos (2007 *apud* Tapanes *et al.*, 2013), as algas apresentam um bom rendimento de óleo, crescem rapidamente e possuem a capacidade de converter grandes quantidades de dióxido de carbono em oxigênio.

O biodiesel brasileiro é produzido a partir de diversas matérias-primas: soja, mamona, dendê, girassol, pinhão-mansão, babaçu, macaúba, amendoim, algodão, sebo bovino, gorduras de suínos e frango e óleos de vísceras de peixe. Em menor incidência, também tem se utilizado óleos de fritura e de descarte.

A principal matéria-prima utilizada no Brasil para a obtenção de biodiesel é a soja. De acordo com dados oficiais do Ministério de Minas e Energia, no ano de 2020, cerca de 71,4% da produção total foi obtida através dela. O óleo de palma, o óleo de amendoim, o óleo de nabo-forrageiro, o óleo de girassol, o óleo de canola, o óleo de milho, o óleo de palmiste, o óleo de fritura usado e outros materiais graxos corresponderam à segunda maior quantidade de matérias-primas utilizadas para produzir biodiesel, o equivalente à 15,6% do total. A gordura animal correspondeu a 11,3% e o óleo de algodão correspondeu a 1,7% da produção nacional. A Figura 2 demonstra as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no período de 2011 a 2020.

Figura 2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel entre 2011 e 2020



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2021).

O óleo de soja foi a principal base para o desenvolvimento do PNPB, pois já existia um cultivo ostensivo dessa espécie voltado para a indústria alimentícia. Contudo, nos últimos anos, um dos produtos que mais tem sofrido inflação no Brasil e no mundo é justamente o óleo vegetal.

Segundo o Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo, medidor da inflação no Brasil, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o preço do óleo de soja subiu 20,37% apenas entre janeiro e abril de 2022. Considerando o ano de 2021, o aumento foi de 31,53%. No que diz respeito ao cenário global, de acordo com o Índice de Preços de Alimentos da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, o preço dos óleos vegetais sofreu um aumento de 46,5% em 2021. A explicação para isso está nas consequências econômicas da pandemia de Covid-19 e na guerra entre a Ucrânia e a Rússia, que culminam nesta alta inflação (BBC News, 2022).

A questão da conservação ambiental tem sido um assunto de interesse mundial, e ao longo dos anos vêm sendo constatados as consequências e os prejuízos causados pelas atividades industriais e urbanas sobre a natureza, em especial pela grande quantidade de resíduos gerada. Os resíduos alimentícios e urbanos representam matérias-primas de baixo custo, sendo o seu uso vantajoso do ponto de vista ambiental e econômico. Neste contexto, iniciativas como a reciclagem têm crescido no Brasil, visando o reaproveitamento de materiais

como plásticos, metais, papel, óleos lubrificantes industriais e automotivos, bagaço de cana e soro de leite. No caso dos resíduos alimentícios, eles têm sido utilizados como matéria-prima para compostagem e para o uso de biomassa como biofertilizante e/ou biocombustíveis, com a conveniência de estarem disponíveis imediatamente. Os óleos oriundos de fritura, por exemplo, são um tipo de material residual com grande potencial na produção de biocombustíveis, conforme citado anteriormente, no entanto a sua utilização para este fim ainda é incipiente no Brasil (Castellanelli e Cunha, 2015; Silva, 2022).

Uma outra fonte alternativa que vem sendo explorada é o óleo presente na borra de café. Na composição química do café, em sua fase ainda verde, encontra-se grande quantidade de polissacarídeos e lipídios - fosfolipídios, triglicerídeos, éteres, ácidos graxos, di e triterpenos - que não possuem grande solubilidade em água, ficando retidos na borra após o preparo do café (Zanella e Donaduzzi, 2015).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e, em consequência disso, uma quantidade expressiva de resíduos tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente é produzida pelo setor. A borra de café vem sendo objeto de pesquisa e de preocupação em diversos países.

Devido à falta de um sistema de coleta adequado, boa parte desse resíduo é destinado a aterros. Cerca de 34 toneladas de borra de café são geradas por dia, representando um potencial para produção de 1,5 toneladas de óleo a ser empregado como biocombustível. A indústria de café solúvel possui grande potencial de aproveitamento, pois a borra é o principal subproduto de seu processamento e o seu consumo está em crescente expansão (Silva *et al.*, 2019).

Diante disso, evidencia-se a necessidade de diversificação de matéria-prima e o uso de material residual aparece como uma solução sustentável e vantajosa, uma vez que não apresenta concorrência com a indústria alimentícia.

2.3 CAFÉ

2.3.1 Histórico, Produção e Consumo

De acordo com Neves (1974) a origem do consumo de café ocorreu há cerca de 1.000 anos, na região da Abissínia, atual Etiópia. Um pastor etíope Kaldi observou que as cabras apresentavam um comportamento excitado ao ingerir grãos vermelhos de arbustos nativos da região; tais grãos eram grãos de café. A partir de 1615, o café passou a ser consumido também na Europa, trazido por viajantes vindos do oriente. Os primeiros europeus a cultivarem café em

solo próprio foram os holandeses. No Brasil, o café chegou primeiro na região norte, em Belém, no ano de 1727. O sargento-mor Francisco de Mello Palheto trouxe da Guiana Francesa a pedido do governador do Maranhão e Grão Pará, pois à época, o café já possuía valor comercial considerável. A cultura cafeeira consolidou-se principalmente no eixo Rio de Janeiro-São Paulo, especialmente no Vale do Paraíba, devido ao clima propício e a grande extensão de terra (Santos, 2010).

Por um período de quase 100 anos a economia brasileira girou em torno do café, e boa parte do desenvolvimento do país deve-se à indústria cafeeira, como: o surgimento de cidades, a construção de ferrovias, a chegada de imigrantes e a expansão da classe média foram frutos da mesma, de modo que tornou-se impossível dissociar o povo brasileiro do café (ABIC, 2021; Santos, 2010).

O Brasil ocupa o posto de maior produtor de café mundial há mais de 150 anos, sendo responsável por um terço da produção total. O estado de Minas Gerais é o principal produtor no país, respondendo a 50% da produção nacional. É também um dos estados que mais produz cafés especiais em território brasileiro. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a cafeicultura brasileira tem alto nível de exigência no que diz respeito aos aspectos sociais e ambientais, seguindo rigidamente as legislações trabalhistas e ambientais que privilegiam a biodiversidade e protegem os trabalhadores do setor (ABIC, 2021).

Segundo dados de 2022 divulgados pela ABIC, foram consumidas 21,3 milhões de sacas de café no Brasil entre novembro de 2021 e outubro de 2022. O país mantém a posição de segundo maior consumidor de café do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos.

O Relatório sobre o Mercado de Café (2023), da Organização Internacional do Café, aponta que entre 2021 e 2022 a produção mundial de café foi de 168,5 milhões de sacas. A previsão para o período de 2022-2023 é que este número suba para 171,3 milhões, ou seja, espera-se um aumento de 1,7%. Com relação ao consumo, foram consumidas 175,6 milhões de sacas de café no mundo no período de 2021 a 2022.

Recentemente, vem sendo constatado o crescimento da indústria de café solúvel. Em abril de 2023, o Brasil exportou 324.265 sacas de 60 kg de café solúvel, um aumento de 28,7% em comparação a abril de 2022. Em relação ao consumo interno, os brasileiros consumiram 296.696 sacas de 60 kg entre janeiro e abril deste ano, representando um aumento de 3,9% em comparação ao mesmo período do ano passado (ABICS, 2023).

2.3.2 Caracterização química do café

A composição química do café cru depende de fatores como a variedade genética da espécie, altitude, temperatura e umidade dos locais de plantação e as técnicas de processamento pós-colheita. O sabor e o aroma peculiares do café estão intimamente relacionados aos compostos químicos presentes no grão. Os principais constituintes são: lipídios, água, proteínas, ácidos clorogênicos, cafeína, açúcares, minerais e celulose. A Tabela 2 abaixo demonstra os principais componentes da composição química do café.

Tabela 2 – Composição química do grão de café

COMPONENTES QUÍMICOS	TEOR (%)
Lipídios	13 a 20
Água	8 a 11
Proteínas	6 a 12
Ácidos clorogênicos	6 a 9
Cafeína	1 a 2,5
Açúcares	7 a 30
Minerais	3 a 4
Celulose	15 a 20

Fonte: Hoffmann, 2001.

A cafeína é uma metilxantina, a principal purina na composição do café. Pode ser encontrada na polpa, no citoplasma e na parede celular do grão. Quando o grão é submetido ao processo de torrefação ocorre a perda de uma quantidade pequena de cafeína. Já os compostos fenólicos, em especial os ácidos clorogênicos, interferem diretamente no sabor e no aroma do café após a torrefação. Eles agem como protetores, antioxidantes do aldeído, de modo que as polifenoloxidasas agem sobre os polifenóis, controlando a sua ação e facilitando a sua oxidação (El Halal, 2008).

Conforme Salva e Lima (2007 *apud* El Halal, 2008), quando se trata dos lipídeos, sua quantidade e a composição da fração presente no grão relacionam-se à qualidade do café

enquanto bebida, à coloração do café cru e ao potencial de exploração pela indústria visando outros fins além da comercialização do café moído e solúvel. O café também possui diversos tipos de minerais, como: potássio, cálcio, magnésio, sódio, cloro, ferro, zinco e estrôncio (Zanella e Donaduzzi, 2015).

2.3.3 Óleo residual da borra de café

O café gera resíduo a partir do seu uso como bebida (borra), e gera o resíduo agroindustrial como resultado de sua produção de café comum e de café solúvel (borra industrial). O teor de óleo vegetal presente na borra depende do tipo de café e é considerado uma matéria-prima de alta qualidade e economicamente viável quando comparada a outros resíduos (Moitinho *et al.*, 2018).

Segundo Boligon (2015) cerca de 48% do café utilizado é transformado em borra, que pode impactar negativamente ao meio ambiente se não receber o tratamento adequado, uma vez que possui grande concentração de material orgânico em sua composição, carboidratos (celulose, hemicelulose, açúcares), proteínas, taninos, polifenóis, óleo e cafeína. A borra de café é bastante utilizada como adubo, alimento para animais e combustível, contudo o processo de queima causa a contaminação da atmosfera por conta da emissão de material particulado. A forma de reutilização mais indicada, portanto, é a extração da fração lipídica presente no resíduo, que o caracteriza como matéria-prima elegível para a produção de biodiesel.

A borra de café apresenta propriedades funcionais interessantes como a capacidade de formação de emulsões, retenção de óleo e de água, atividade antioxidante e estabilidade. A sua composição química varia de acordo com o tipo de café utilizado, com as condições de torrefação e com as formas de preparo.

Um estudo realizado por Santos e Haraguchi (2016) aferiu que os grãos de café são compostos de 10 a 15% de lipídios, sendo 80 a 95% de glicerídeos, e que, quando o óleo é exposto à presença de álcool e de um catalisador, em um processo de transesterificação, há formação de éster e glicerol, os quais possuem características similares às do diesel convencional. Com relação ao processo de extração dos lipídios da borra que serão empregados na transesterificação, Page, Arruda e Freitas (2017) identificaram em sua pesquisa que o rendimento do extrato etanólico bruto obtido a partir da borra de café foi superior ao rendimento do éter. O estudo de Figini *et al.* (2017) averiguou que a quantidade de óleo presente na borra

de café (de 12% a 20%) aproxima-se da quantidade observada em fontes convencionais como a soja (20%).

O conhecimento da composição química da borra de café possibilita o melhor direcionamento para sua utilização. A partir de diferentes estudos, Mata, Martins e Caetano (2018) apresentaram uma síntese dos componentes da borra, conforme ilustra a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química da borra de café

PARÂMETROS	VALOR (%)
Umidade	1,18-65,7
Nitrogênio total	1,9-2,3
Carbono total	47,8-69,5
Celulose	8,6-15,3
Hemicelulose	31,7-41,7
Proteína	6,7-13,7
Lipídios	5-10
Açúcares totais	7,3-9,7
Polifenóis	0,5-2,5
Lignina	32,5-33,6
Taninos	0,02-0,12
Ácidos clorogênicos	0,48-3,3
Cafeína	0,02-0,45
Grupos acetil	2,2
Cinzas	0,43-2,2

Fonte: Mata, Martins e Caetano (2018).

A borra de café também possui em sua composição alguns tipos de açúcares - arabinose, glicose, galactose e manose -, lipídios, carboidratos, nitrogênio não proteico e outros compostos ricos em carbono (Vaz, 2019).

O óleo obtido a partir da borra de café é uma matéria-prima de alta qualidade e vantajosa economicamente, além de apresentar boa estabilidade e possuir odor agradável. Dos ácidos graxos presentes no óleo da borra, os ácidos linoleico, palmítico e oleico se destacam porque

podem ser submetidos ao processo de esterificação para produção de biodiesel. A técnica mais utilizada para extração de óleos vegetais é a extração com Soxhlet, apesar de exigir grande consumo de solvente e do longo tempo de extração. Há outras técnicas como a extração com ultrassom, com fluido supercrítico e com uso de solventes orgânicos (Moitinho *et al.*, 2018).

Na Tabela 4, observa-se a composição química dos ácidos graxos da fração lipídica obtida por Zanella e Donaduzzi (2015), na extração do óleo da borra de café por meio do método Soxhlet.

Tabela 4 – Ácidos graxos presentes na fração lipídica da borra de café

ÁCIDOS GRAXOS	TEOR (%)
Palmítico	31,12
Estearico	11,05
Oleico	11,47
Linoleico	40,71
Linolênico	1,72
Araquidônico	3,73

Fonte: Zanella e Donaduzzi (2015).

2.4 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BODIESEL

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes rotas tecnológicas, como a transesterificação, esterificação e a hidroesterificação. Quando há a utilização de triglicerídeos, ocorre a transesterificação; quando há o processamento de ácidos graxos, ocorre a esterificação. Os produtos obtidos a partir da transesterificação são o éster (biodiesel) e o glicerol, já os obtidos a partir da esterificação são o biodiesel e a água.

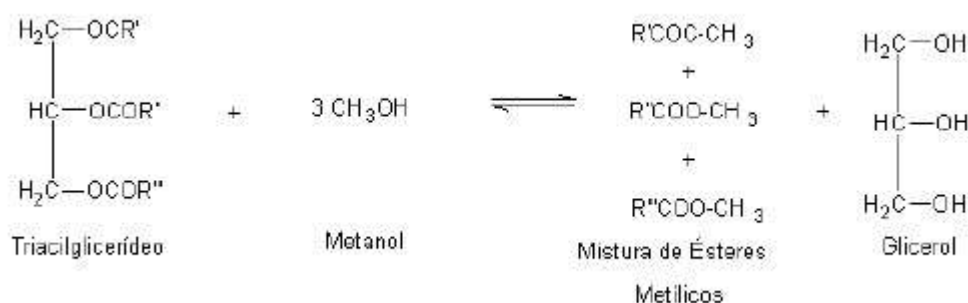
2.4.1 Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gordura animal. Trata-se de uma reação química entre o triglicerídeo (óleo ou gordura, vegetal ou animal) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador. Tal reação resulta na formação de ésteres (metílico ou etílico) que

constituem o biodiesel, e glicerol. A adição de álcool deve ser feita em grande quantidade, para ocasionar a formação de uma fase separada de glicerol e o deslocamento do equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, levando em conta a reversibilidade da reação (Tapanes *et al.*, 2013; Zanella e Donaduzzi, 2015).

Para que ocorra a reação de transesterificação, é necessária a utilização de catalisadores como o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e o hidróxido de sódio (NaOH). A função dos catalisadores consiste na diminuição da energia de ativação da reação, de modo a oferecer uma via reacional que evita a etapa lenta, a etapa determinante da velocidade da reação na ausência de catalisador (Pereira, 2012). A Figura 3 ilustra o processo:

Figura 3 – Transesterificação metílica



Fonte: Zanella e Donaduzzi (2015).

Na indústria a transesterificação pode ser feita por meio de processos contínuos ou em bateladas, sendo o volume de produção da planta utilizada o fator determinante. No processo em batelada, o óleo é colocado no reator, seguido do álcool e do catalisador. O sistema sofre agitação e aquecimento durante o tempo de reação. Em alguns processos, a mistura descansa no reator possibilitando uma divisão entre os ésteres e a glicerina, sendo em seguida bombeada para um tanque de decantação ou separada por meio de uma centrífuga. A evaporação separa a glicerina dos ésteres e ambos passam por neutralização. Os ésteres são lavados com água ácida e um pouco aquecida, a fim de remover resíduos de álcool e sais e, por fim, passam por uma secagem. A glicerina, já neutralizada, é lavada com água. É possível adicionar aditivos ao éster resultante, ou seja, ao biodiesel, com o objetivo de regular as características do produto de modo que ele atenda às especificações exigidas. A diferença do processo contínuo para o processo por batelada é a configuração de reatores em série com volumes variáveis, que permite que a mistura permaneça por um longo período na primeira fase, culminando numa grande escala de reação. A glicerina produzida passa por decantação e a mistura segue para as fases

subsequentes, nas quais mais álcool é adicionado. A quantidade de fases é determinada pelo volume de produção almejado e o período que a mistura permanece em cada fase é decrescente na medida em que se avança no processo. A partir da segunda fase, o incremento da velocidade do processo é significativo, de modo que o processo contínuo é mais adequado para plantas com grandes volumes de produção. Os procedimentos para separar a glicerina, o álcool e os resíduos são os mesmos empregados no processo por batelada (Tapanes *et al.*, 2013).

2.4.1.1 Transesterificação por catálise alcalina

A rota mais empregada mundialmente para a produção de biodiesel é a transesterificação por catálise alcalina, que ocorre nas seguintes etapas: mistura, reação de transesterificação, decantação do glicerol, recuperação do álcool em excesso e separação do glicerol. Os reagentes mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, pois possibilitam uma reação mais rápida e executável em temperatura ambiente (Rosset, 2011).

Uma das vantagens desta rota é que os catalisadores alcalinos são de fácil manipulação e possuem menor potencial corrosivo que os catalisadores ácidos. No entanto, o uso de catalisadores alcalinos combinado ao uso de matéria-prima de baixa qualidade pode ocasionar a formação de glicerol, devido a porcentagem elevada de ácidos graxos livres e água, o que requer um pré-tratamento da matéria-prima. Para que a catálise alcalina ocorra de maneira satisfatória, é necessário que a composição do óleo utilizado contenha menos que 3% de ácidos graxos livres. Essas reações secundárias trazem prejuízo ao processo, pois acarretam o consumo de parte do catalisador e, conseqüentemente, diminuem o rendimento da transesterificação, dificultando a separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Duarte *et al.*, 2022; Rosset, 2011).

2.4.1.2 Transesterificação por catálise ácida

Na transesterificação via catálise ácida, os catalisadores mais utilizados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e os ácidos sulfônicos. Quando a matéria-prima utilizada possui alta concentração de ácidos graxos livre, a catálise ácida torna-se a melhor opção. A sua vantagem em relação à catálise alcalina está no fato de não permitir a formação de glicerol, porém exige temperatura elevada e a sua taxa de reação é mais lenta (superior a 3 horas) e o seu rendimento é menor (Duarte *et al.*, 2022; Moura, 2016).

2.4.2 Esterificação

A esterificação consiste na reação entre um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, preferencialmente etanol ou metanol, e um catalisador ácido, produzindo éster (biodiesel) e água. O ácido mais utilizado nesta reação é o ácido sulfúrico. A rota vem sendo estudada por apresentar características como facilidade de separação entre as fases geradas, elevada conversão, seletividade e especificidade do biocatalisador (enzima) com condições mais brandas de temperatura e pressão, o que impede a desnaturação da enzima, favorecendo a recuperação do glicerol e possibilitando a reutilização do catalisador. No entanto, o uso de catalisadores ácidos ocasiona problemas como efluentes prejudiciais ao ambiente, dificuldade de reciclagem do catalisador, corrosão ou outros problemas de natureza química como reações secundárias (Gomes, 2023).

As vantagens do método são: o fato de não produzir glicerol, a simplicidade da cinética química (etapa única) e a menor limitação à acidez da matéria-prima, possibilitando a utilização de óleos residuais e de fritura, borra ácida e sebo (Gomes, 2023).

2.4.3 Hidroesterificação

A alternativa mais moderna para a produção de biodiesel é a hidroesterificação, que possibilita a utilização de qualquer matéria-prima graxa, mesmo as de baixa qualidade e com altos índices de acidez e umidade, como gordura animal, óleo vegetal (macaúba, dendê, babaçu), óleo de microalgas, borras ácidas de refino de óleos vegetais, óleo de fritura usado entre outras. Na hidroesterificação, essas matérias-primas passam por uma transformação completa, gerando como produto final um biodiesel com alto percentual de pureza (Tapanes *et al.*, 2013).

Primeiramente, ocorre a etapa de hidrólise, ou seja, uma reação química entre o óleo e a água, cujos produtos são a glicerina e os ácidos graxos. Em seguida, ocorre a etapa de esterificação, que consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, com formação de água como coproduto. A glicerina não entra em contato com o biodiesel, pois é removida já na etapa da hidrólise (Ramos *et al.*, 2011; Tapanes *et al.*, 2013).

A rota ganha vantagem sobre a transesterificação, visto que a última exige o uso de grandes quantidades de ácido para quebra de emulsão, devido à necessidade de separar o

biodiesel do glicerol gerado como subproduto da reação, ocasionando um custo operacional elevado (Tapanes *et al.*, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos aplicados no presente trabalho se subdividem em:

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matéria-prima

A borra gerada no preparo do café solúvel, coletada nos quiosques do Centro de Tecnologia da UFRJ, foi utilizada para obtenção de seu óleo bruto residual, sendo este a matéria prima do presente estudo. Este óleo apresentou coloração castanho escuro.

Figura 4 – Óleo extraído da borra de café



Fonte: a autora.

3.1.2 Catalisadores

Foi utilizado hidróxido de sódio como catalisador na etapa de transesterificação.

3.1.3 Outros reagentes

Para extração do óleo, utilizou-se éter de petróleo e etanol 99%.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Quantificação do teor de óleo na borra de café

3.2.1.1 Obtenção da borra de café

A borra de café utilizada neste trabalho foi coletada nos quiosques do Centro de Tecnologia da UFRJ. Após a coleta, a borra de café foi seca em estufa de circulação de ar a 60 °C até atingir o menor teor de umidade possível, quando os valores encontrados de umidade são constantes. Para uma quantidade de 4 kg de borra de café coletada, foram necessárias de 3 a 4 semanas na estufa até atingir o teor de umidade constante.

Figura 5 – Borra de café coletada



Fonte: a autora.

3.2.1.2 Extração do óleo bruto

3.2.1.2.1 Extração com Etanol

A etapa de extração da fração lipídica da borra de café foi realizada seguindo a metodologia descrita por Freitas, Monteiro e Lago (2000). Utilizando os parâmetros mais promissores encontrados pelos autores, a extração foi realizada a 75 °C, com razão borra:álcool 1:7 pelo período de uma hora. A borra de café seca foi incubada com etanol comercial (99,2%) utilizando banho de óleo, em constante agitação e à pressão atmosférica. Em seguida, a solução foi filtrada à vácuo, obtendo-se uma fase líquida óleo-etanol. A seguir, o etanol foi destilado sob vácuo em rota-evaporador, obtendo-se a fração de óleo da borra de café separada. O óleo foi colocado em estufa a 60 °C para garantir a remoção completa do etanol. Avaliou-se a pureza

do etanol destilado em alcoômetro, obtendo uma pureza de ainda 99%, sendo este etanol destilado reutilizado para outras extrações.

Figura 6 – Sistema utilizado para a extração do óleo

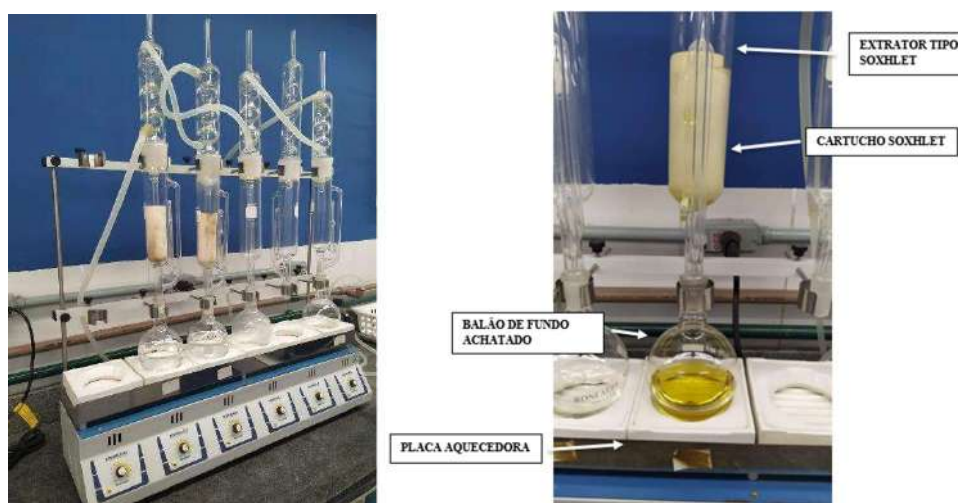


Fonte: a autora.

3.2.1.2.2 Extração com éter de petróleo

Em paralelo às extrações utilizando etanol, foi realizada uma extração utilizando éter de petróleo como solvente, para fins comparativos quanto ao rendimento do processo. A fração lipídica da borra de café foi extraída em sistema adaptando o método Soxhlet, proposto pelo Zenebon, Pascuet e Tiglea (2008). A borra de café foi pesada em cartucho Soxhlet. O material foi colocado no extrator tipo Soxhlet, adaptado a um balão de fundo achatado, anteriormente pesado em balança analítica, sob aquecimento em chapa elétrica, utilizando como solvente 350 mL de éter de petróleo (razão molar 1:6), deixando o sistema em refluxo a cerca de 60 °C durante 6 h. Posteriormente, o éter de petróleo foi recuperado em equipamento rotaevaporador e o rendimento do processo foi calculado.

Figura 7 - Sistema de extração via método Soxhlet e detalhe do sistema, indicando itens utilizados



Fonte: a autora. À esquerda: sistema de extração via método Soxhlet; à direita: detalhe do sistema, indicando itens utilizados.

Realizando os procedimentos acima descritos, o rendimento do processo foi determinado conforme equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa do óleo presente no balão}}{\text{Massa inicial de borra de café}} \times 100 \quad (1)$$

3.2.2 Caracterização físico-química do óleo da borra de café

A caracterização físico-química do óleo da borra de café foi fundamental para definir a rota tecnológica a ser escolhida para a produção de um biodiesel dentro das especificações de qualidade estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo - ANP. Para tanto, foram realizadas as seguintes análises:

3.2.2.1 Teor de água (mg/kg)

Uma amostra do óleo foi utilizada para a quantificação do teor de água via método ASTM D-6304/20 de determinação padrão de água em petroquímicos, lubrificantes e aditivos por titulação coulométrica de Karl Fisher (Schott, modelo Tritoline KF), a fim de determinar a condição do óleo para as reações de obtenção do biodiesel. Este método é aplicável a concentração de água acima de 2 mg/kg, em líquidos que tenham viscosidade inferior a 100 mm²/s a 40 °C.

3.2.2.2 Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)

O índice de acidez foi determinado conforme a norma D664-11a, utilizando o titulador automático Karl Fisher Titrino Plus. Em um béquer, pesou-se 1 g da amostra a ser analisada. Em seguida, adicionou-se 50 mL de isopropanol. Com o auxílio de um agitador magnético, a solução contida no béquer foi homogeneizada e analisada no titulador automático com o uso de uma solução de KOH padronizada.

3.2.2.3 Identificação das classes lipídicas por CCD

Na identificação das classes lipídicas de interesse, presentes na borra de café, e para verificar a conversão do óleo em éster metílico utilizou-se o método modificado de cromatografia em camada delgada (CCD) (inglês: Thin Layer Chromatography, TLC). Nessa análise 0,01 g do extrato de café foi dissolvida em 600 µl de clorofórmio. O equivalente a 0,03 µl da solução foi aplicada em uma placa de sílica gel 60 TLC (Merck) com auxílio de uma pipeta automática. Além das amostras que serão analisadas de óleo da borra de café extraído com etanol e extraído com éter de petróleo, quantidades iguais do padrão de monooleína foram aplicadas na placa para comparação e quantificação. Para garantir uma separação eficiente e obter bandas agudas de lipídios apolares, a separação foi realizada conforme descrito a seguir. Primeiro, utilizou-se na separação dos lipídios a mistura de solventes composta por éter de petróleo / éter dietílico / ácido acético (70:30:2) (v/v), até atingir 2/3 da altura da placa de sílica (7 cm). Depois de secar a placa, a separação continua na mesma direção usando a mistura de solventes composta por éter de petróleo / éter dietílico (100:2) (v/v) até atingir o topo da placa (9 cm). Posteriormente, as amostras foram analisadas com auxílio do programa TotalLab1® para determinar o percentual de cada componente presente em cada amostra.

3.2.2.4 Perfil de ácidos graxos

A cromatografia gasosa (CG) é a técnica mais comumente usada para analisar o perfil em ácidos graxos dos lipídios. Os ácidos graxos estão presentes em alimentos na forma de triglicerídeos e em quantidades menores como ácidos graxos livres. Para obter melhores resultados na separação de compostos, é necessário convertê-los em substâncias mais voláteis a fim de diminuir a adsorção de solutos na superfície e suporte da coluna. Os derivados preferenciais para as análises por cromatografia gasosa são os ésteres metílicos. Para tal, optou-se pelo método proposto por Lee *et al.* (2010), com modificações.

O método envolve duas etapas: a hidrólise (saponificação) com KOH (0,5 mol/L) em metanol, seguida pela metanólise. Nesta técnica foi empregado o seguinte processo: cerca de 600 mg de óleo foram pesados e, em seguida, adicionou-se 2,0 mL de uma solução de KOH a 0,50 mol/L em metanol. A mistura foi aquecida a 75° C sob agitação em Banho Maria (Nova Ética) durante 15 minutos. Posteriormente, a amostra foi submetida à metanólise com 4 mL da solução de metanol com 5% HCl a 75° C sob agitação em Banho Maria durante 15 minutos. Estas etapas foram realizadas em frasco fechado para evitar evaporação. Em seguida, a fase contendo ácidos graxos foi separada com a adição de 4 mL de água destilada e 4 mL de hexano P.A. A partir deste passo, a fase orgânica apolar é separada e injetada no cromatógrafo.

A análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo residual da borra de café foi realizada no cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2010, com detector de ionização em chama (DIC), injetor do tipo split/splitless (injeção com ou sem divisão de fluxo) e uma coluna capilar DB-23 (composição polar: 50% cianopropil-metilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0.25mm e espessura do filme de 0,25µm, marca Agilent. As injeções foram realizadas em duplicata.

Para identificar os ésteres metílicos de ácidos graxos, foi realizada a comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura contendo 37 padrões externos de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma (C_{4:0}-C_{24:0}). A composição foi determinada pelo percentual de área relativa de cada pico característico de éster metílico de ácido graxo (EMAG) em relação à área total de picos do cromatograma, utilizando o método de normalização de área. Os tempos de retenção dos analitos e as porcentagens de área dos picos correspondentes foram obtidos por meio do software GC-solution versão 2.2 (Shimadzu).

3.2.3 Definição da Rota Tecnológica

Durante a análise físico-química do óleo extraído da borra de café, esta matéria-prima apresentou valores de acidez e teor de água apropriados para a rota convencional utilizada nas indústrias de biodiesel, que utilizam a transesterificação, isto é, acidez menor que 1,5% de ácidos graxos livres e teor de água menor que 0,1%. Assim, foi definida a rota tecnológica de transesterificação para a sequência deste projeto.

- **Transesterificação**

Os ésteres metílicos (biodiesel) foram produzidos por transesterificação alcalina de 20 g do óleo extraído ($MM= 897,19 \text{ g/mol}$), empregando metanol e catalisador homogêneo de hidróxido de sódio (NaOH). O sistema reacional foi mantido sob agitação durante 120 minutos à temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8).

Figura 8 – Sistema reacional utilizado nas reações de transesterificação



Fonte: a autora.

Após a reação, em um funil de decantação, a fase inferior, que seria a fase rica em glicerol, metanol e catalisador, foi separada da fase superior, que seria a fase rica em ésteres metílicos e esta foi submetida a etapas de lavagem com água destilada à temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ até resultar em uma água com pH neutro.

Na primeira etapa de lavagem utilizou-se uma solução de água quente com 0,05% em volume de ácido fosfórico, para neutralização do catalisador e remoção do álcool não reagido.

Por último, na etapa de secagem o produto da reação foi aquecido até $110 \text{ }^\circ\text{C}$ para remoção da água.

3.2.4 Planejamento de experimentos

Com o objetivo de determinar as melhores condições na etapa de transesterificação que forneçam o melhor rendimento, realizou-se um planejamento fatorial (2^2) com o intuito de estudar o efeito conjunto, assim como as interações entre as variáveis independentes: razão molar óleo/metanol e concentração de catalisador (%) em relação à massa de óleo. Para a razão molar óleo/metanol foram definidos os níveis 1:5 e 1:7. Já para a concentração de catalisador

(%) foram definidos 1% e 5% de catalisador em relação à massa de óleo, sendo valores intermediários utilizados para os pontos centrais, isto é, razão molar 1:6 e 3% de catalisador. Estas condições foram selecionadas com base nos resultados obtidos por Urribarrí *et al.* (2014). Tendo em vista a escala industrial, definiu-se para o percentual de catalisador valores dentro do que é utilizado atualmente na indústria para o processo de transesterificação (até 5% de catalisador). Já para a razão óleo/metanol, os níveis foram definidos em torno da melhor condição obtida por Urribarrí *et al.* (2014), de 1:6. Com relação à temperatura e ao tempo de reação, foram fixadas as melhores condições obtidas por Urribarrí *et al.* (2014), de 70 °C e 2 h.

O planejamento experimental fatorial foi realizado através do software Statistica, utilizando uma matriz do tipo 2², que consiste em quatro experimentos com a adição de um ponto central (para o cálculo de erro experimental), totalizando cinco experimentos, como representado na Tabela 6. Pela quantidade de óleo disponível, optou-se por fazer um planejamento reduzido para este projeto, de modo que não foi possível adicionar mais pontos centrais.

Tabela 5 – Níveis do Planejamento Experimental Fracionário 2²

NÍVEIS	RAZÃO MOLAR	CATALISADOR (%)
-1	1:5	1
0	1:6	3
+1	1:7	5

Fonte: a autora.

Tabela 6 – Matriz de Planejamento fatorial 2² com um ponto central

REAÇÃO	RAZÃO MOLAR	CATALISADOR (%)
R1	-1	-1
R2	+1	-1
R3	-1	+1
R4	+1	+1
R5	0	0

Fonte: a autora.

3.2.5 Caracterização do produto da reação

Os produtos obtidos foram caracterizados considerando alguns parâmetros físico-químicos estabelecidos na Resolução ANP nº45 de 25/08/2014. Todos os testes foram realizados em duplicata.

3.2.5.1 Etapa de Transesterificação

O produto da reação foi caracterizado, avaliando-se o teor de água, teor de ésteres, glicerídeos e perfil lipídico em cromatografia em camada delgada, conforme metodologias descritas anteriormente no tópico 3.2.2.

Figura 9 – Produto da reação de transesterificação



Fonte: autora.

3.2.5.2 Elaboração do Fluxograma de produção de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café

Depois de finalizados os testes experimentais preparou-se um fluxograma que resume as etapas da rota tecnológica de produção de ésteres metílicos a partir do óleo residual da borra de café.

4 RESULTADOS

A discussão dos resultados obtidos a partir deste trabalho será dividida da seguinte forma: em relação à quantificação e caracterização do óleo da borra de café e em relação à produção de ésteres metílicos.

4.1 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO NA BORRA DE CAFÉ

Após as etapas de geração da borra e extração da fração lipídica, o teor de óleo para a borra de café pelos dois métodos descritos anteriormente foi determinado conforme equação 1. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Quantificação do teor de óleo na borra de café

Ensaio	Teor de óleo %(m/m)	
	Extração com éter	Extração com etanol
A	12,62	10,35
B	12,56	10,40
Média	12,59	10,38

Fonte: a autora.

Os resultados da Tabela 7 para extração via método Soxhlet, de 12,59% são semelhantes ao que foi descrito por Marín (2012), de 13,87%, e por Zanella e Donaduzzi (2015), de 12,04%, utilizando o mesmo procedimento de extração. Considerando que a partir do solvente orgânico éter de petróleo é possível extrair toda a fração lipídica presente na borra de café, o rendimento obtido utilizando etanol foi de 82,45%, sendo equivalente ao que foi encontrado por Freitas, Monteiro e Lago (2000).

Além de ter demonstrado alto rendimento (82,45%), o etanol foi escolhido por ser de origem renovável, atóxico e de baixo custo, contribuindo assim para a obtenção de um processo mais verde.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ

4.2.1 Teor de água (mg/kg)

Os resultados do teor de água são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Teor de água

Ensaio	Teor de água	
	mg/kg	% m/m
A	773	0,08
B	769	0,08
C	728	0,07
Média	756	0,08

Fonte: a autora.

Como observado, o óleo extraído da borra residual de café apresentou um teor médio de água de 0,08% (m/m), o que corresponde a 756 mg/kg.

4.2.2 Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)

Os resultados do índice de acidez são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Índice de acidez

Ensaio	Índice de acidez	
	mg KOH/g	% ácidos graxos
A	1,28	0,70
B	1,24	0,69
Média	1,26	0,70

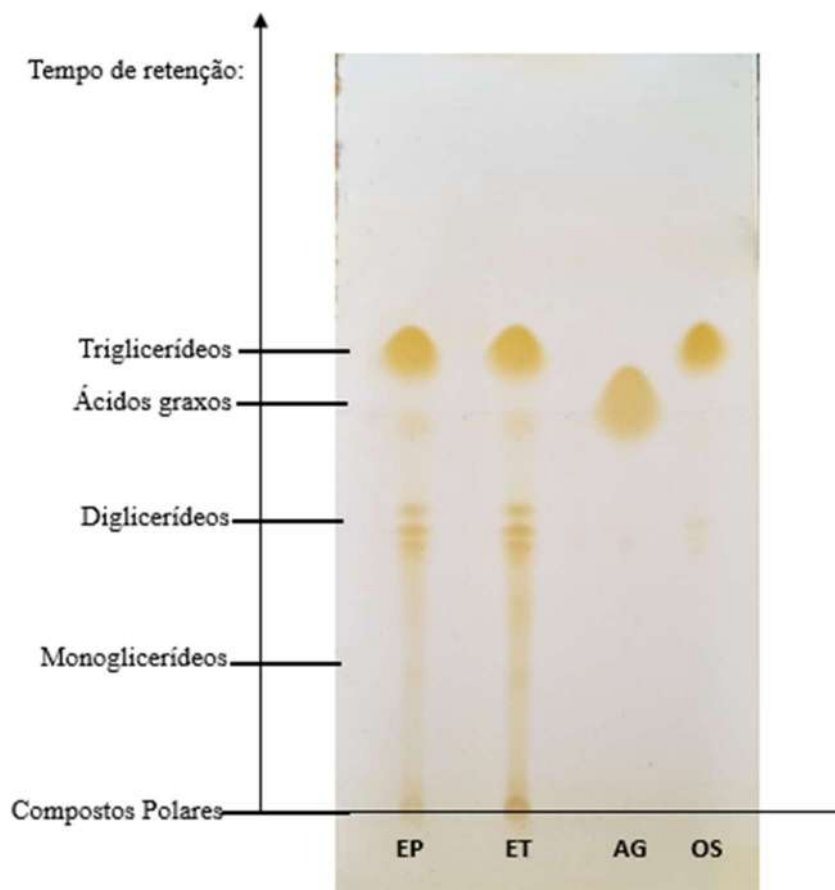
Fonte: a autora.

Como observado, o óleo extraído da borra residual de café apresentou um índice médio de acidez de 0,7% (m/m), o que corresponde a 1,26 mg KOH/g.

4.2.3 Identificação das classes lipídicas por CCD

Por meio da cromatografia em camada delgada foi caracterizado o perfil lipídico do óleo da borra de café. Foi adicionado o padrão de oleína e óleo de soja (triglicerídeos) bem como as amostras de óleo extraído com etanol e óleo extraído com éter de petróleo.

Figura 10 – Placa de cromatografia em camada delgada



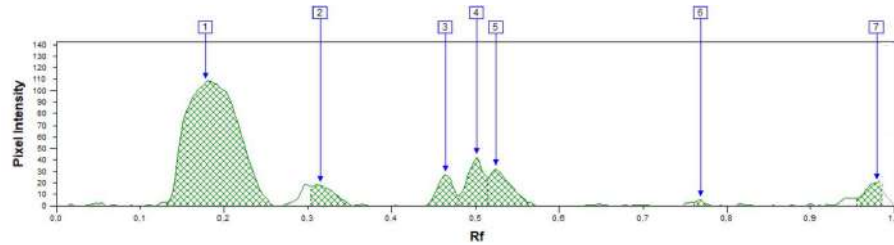
Fonte: a autora. Pontos: EP: óleo extraído com éter de petróleo; ET: óleo extraído com etanol; AG: padrão de ácido graxo (ácido oleico); OS: amostra de óleo de soja

Foi observado que, tanto o óleo extraído com etanol quanto o óleo extraído com éter apresentaram compostos nos tempos de retenção de mono, di e triglicerídeos, indicando qualitativamente a presença de lipídios. Ademais, é observado que, principalmente para extração com etanol, há compostos que não eluíram, permanecendo na linha de aplicação. Tais elementos são, portanto, compostos polares presentes na borra de café que o etanol foi capaz de extrair por conta de sua polaridade, diferentemente do éter de petróleo, que é apolar.

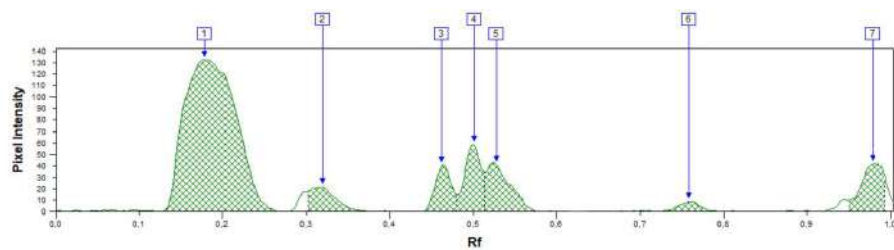
Os resultados obtidos com o auxílio do TotalLab1® são demonstrados na Figura 11.

Figura 11 – Cromatogramas obtido pelo TotalLab1® para o perfil lipídico do óleo da borra de café

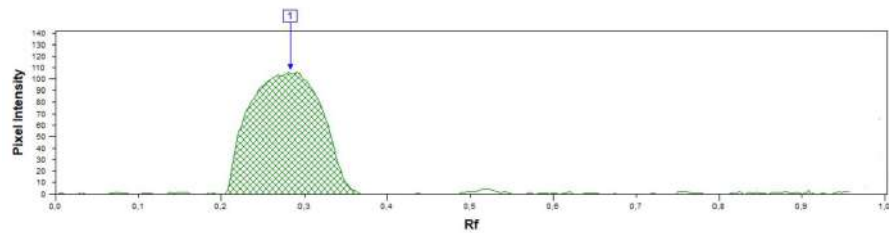
1) Óleo extraído com éter de petróleo



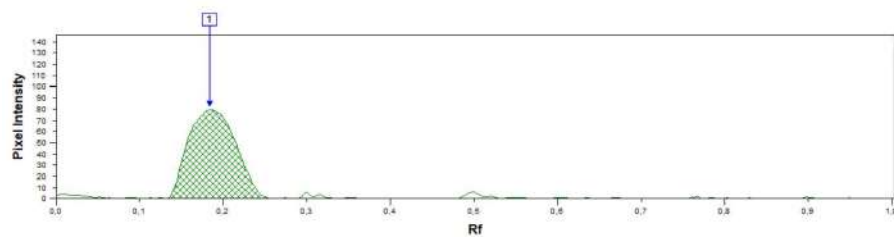
2) Óleo extraído com etanol



3) Padrão de ácido graxo (ácido oleico)



4) Amostra de óleo de soja



Fonte: a autora. Gráficos: 1) óleo extraído com éter de petróleo; 2) óleo extraído com etanol; 3) padrão de ácido graxo (ácido oleico); 4) amostra de óleo de soja

O percentual obtido de cada componente, bem como os tempos de retenção são demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do TotalLab1® para o perfil lipídico do óleo da borra de café

Componente	1) Óleo ext. com éter		2) Óleo ext. com etanol		3) Padrão ácido graxo		4) Óleo de soja (Triglicerídeos)	
	%	Rf	%	Rf	%	Rf	%	Rf
Triglicerídeo	69,23	0,178	60,49	0,178			100	0,184
Ácido graxo	4,87	0,315	4,93	0,320	100	0,283		
Diglicerídeo	21,6	0,497	22,87	0,497				
Monoglicerídeo	0,57	0,769	1,63	0,759				
Comp. Polares	3,72	0,979	10,09	0,979				

Fonte: a autora.

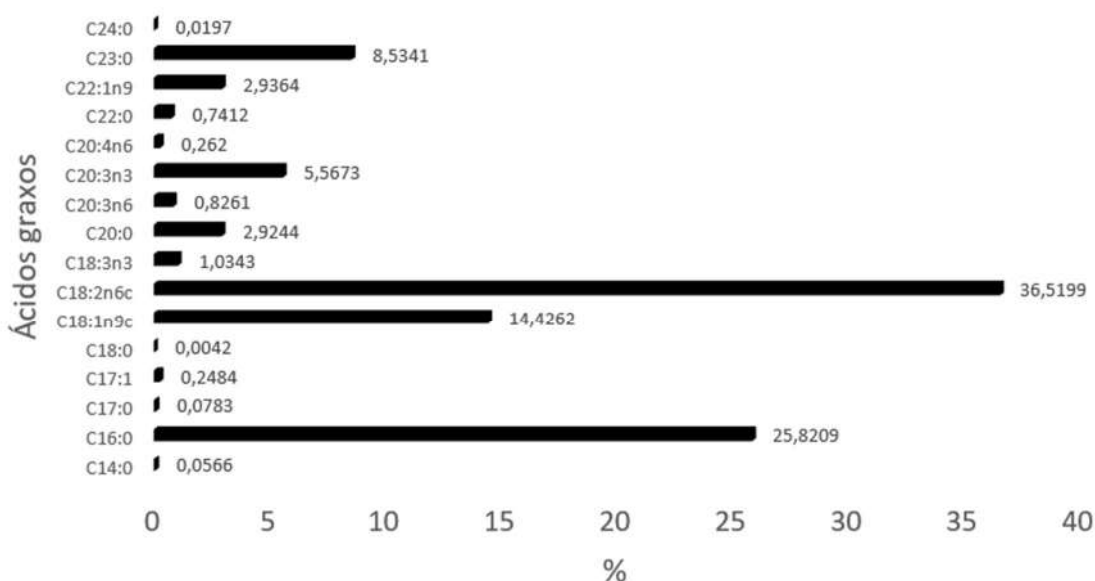
Os resultados obtidos pela análise do cromatograma demonstram considerável percentual de triglicerídeos presentes no óleo da borra de café, sendo 69,23% para a extração com éter de petróleo e 60,49% para a extração utilizando etanol. Com relação aos mono e diglicerídeos a extração com éter apresentou 0,57% e 21,6%, respectivamente, enquanto que a extração com etanol apresentou 1,63% e 22,9%, respectivamente.

Considerando que a partir do solvente orgânico éter de petróleo é possível extrair toda a fração lipídica presente na borra de café, o percentual de lipídios obtido pela extração utilizando o etanol corresponde a 87,38% dos lipídios presentes no óleo. Tais resultados condizem com o que foi obtido pelo rendimento mássico do óleo extraído com etanol em relação ao óleo extraído com éter. No entanto, observa-se que para a extração com etanol um percentual relevante de compostos polares são extraídos (10,09%) em conjunto com os lipídios, indicando a baixa seletividade deste solvente.

4.2.4 Perfil de ácidos graxos

Por meio da cromatografia em camada gasosa foi caracterizado o perfil de ácidos graxos, que segue-se abaixo.

Figura 12 – Perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café extraído com etanol



Fonte: a autora.

Na figura acima pode ser observado que o óleo extraído da borra de café apresenta majoritariamente os ácidos linoléico (C18:2n6c), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1n9c), com, respectivamente, 36,52%, 25,82% e 14,43%. Tais resultados condizem com a literatura, que relata grandes concentrações de ácidos graxos poliinsaturados, sobretudo ácido linoléico, monoinsaturados tais como o ácido oleico e saturado como o ácido palmítico (Berhe, Asfaw, Asfaw, 2013; Zanella e Donaduzzi, 2015).

De acordo com o perfil de ácidos graxos do óleo residual da borra de café, é possível identificar que apresenta a seguinte distribuição quanto à saturação de ácidos graxos: PUFA > SAFA > MUFA (44,21 > 38,18 > 17,61).

4.2.5 Planejamento de experimentos

Os rendimentos mássicos calculados para cada reação realizada são demonstrados na tabela abaixo.

Tabela 11 – Resultados do planejamento de experimentos

REAÇÃO	RAZÃO MOLAR	CATALISADOR (%)	RENDIMENTO (%)
--------	-------------	-----------------	----------------

R1	-1	-1	68,04%
R2	+1	-1	73,95%
R3	-1	+1	70,81%
R4	+1	+1	73,08%
R5	0	0	69,48%

Fonte: a autora.

Inicialmente foi preparado um planejamento de experimentos cujas superfícies de resposta seriam o teor de ésteres, avaliado por cromatografia, e o rendimento (%) em massa apolar, considerando a separação realizada entre a fase inferior, que seria de glicerol, e a fase superior, que seria de ésteres metílicos. Contudo, ao realizar as reações contidas no planejamento, muitos produtos formaram uma emulsão, sendo despendido tempo na tentativa de desfazer as emulsões formadas. Com isso, muito do produto obtido foi perdido nas tentativas de desfazer as emulsões, sendo possível apenas obter o rendimento (%) em massa apolar dessas reações. São elas: reações 3, 4 e 5.

Figura 13 – Reações com formação de emulsão



Fonte: autora.

O óleo da borra de café contém uma variedade de compostos que podem contribuir para a formação de emulsão, tais como compostos fenólicos, açúcares e compostos hidrossolúveis presentes no café. De acordo com Boligon (2015), a borra de café é rica em material orgânico, incluindo carboidratos como celulose, hemicelulose e açúcares, além de conter proteínas, taninos, polifenóis, óleo e cafeína em concentrações significativas.

Com relação ao planejamento de experimentos, observa-se que, as reações de maiores rendimentos mássicos obtidos foram as reações em que se empregou a maior razão molar óleo:metanol, de 1:7, demonstrando que este parâmetro foi um fator determinante para o rendimento da reação. Como citado anteriormente, a adição de álcool deve ser feita em grande quantidade, para levar ao deslocamento do equilíbrio para um máximo rendimento, levando em conta a reversibilidade da reação (Zanella e Donaduzzi, 2015). Contudo, é de se pontuar que a utilização exclusiva do rendimento mássico como superfície de resposta é desaconselhada devido às limitações inerentes desse parâmetro isoladamente, tal como a obtenção de valores superestimados, uma vez que não é conhecida a composição química da massa apolar do produto da reação, que pode conter outros componentes para além dos ésteres metílicos desejados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO

4.3.1 Transesterificação

Do produto obtido pela reação de transesterificação foram avaliados os seguintes parâmetros: teor de água, teor de ésteres, glicerídeos e perfil lipídico por cromatografia em camada delgada.

4.3.1.1 Teor de água (mg/kg)

Tabela 12 – Teor de água

Amostra	Teor de água	
	mg/kg	% m/m
Reação 1	1251	0,14
Reação 2	1407	0,13

Fonte: a autora.

Como visto na tabela acima, o teor de água demonstra-se acima do parâmetro estabelecido pela Resolução N°45/2014 da ANP, que determina que o máximo de umidade permitido para que o produto seja caracterizado como biodiesel é de 200 mg/kg.

Os elevados teores de água podem estar relacionados à: I) umidade da matéria-prima, descrita na seção 4.2.1.1., que já se mostrava acima da especificação da ANP; II) etapa de lavagem do produto da reação com água quente, para remoção de resíduos de álcool e catalisador. Contudo, é possível adicionar aditivos para regular as características do produto, como sulfato de sódio anidro para atingir o parâmetro de umidade estabelecido pela ANP (Tapanes *et al.*, 2013).

4.3.1.2 Teor de ésteres e glicerídeos

Seguindo o procedimento descrito no tópico 3.2.2.4, realizou-se a cromatografia em camada gasosa para as reações 1 e 2 (que não formaram emulsão), cujos resultados são descritos abaixo.

Tabela 13 – Resultados para teor de ésteres e glicerídeos da reação 1

Análise	Método	Resultado (% m/m)
Teor de ésteres	EM 14103	7,4
Glicerol Livre	ASTM D6584	0,0011
Monoacilglicerol	ASTM D6584	1,13
Diacilglicerol	ASTM D6584	26,2479
Triacilglicerol	ASTM D6584	46,01
Glicerol Total	ASTM D6584	73,389

Fonte: a autora.

Tabela 14 – Resultados para teor de ésteres e glicerídeos da reação 2

Análise	Método	Resultado (% m/m)
Teor de ésteres	EM 14103	7,2
Glicerol Livre	ASTM D6584	0,0007
Monoacilglicerol	ASTM D6584	1,23
Diacilglicerol	ASTM D6584	28,6011
Triacilglicerol	ASTM D6584	42,11
Glicerol Total	ASTM D6584	71,9418

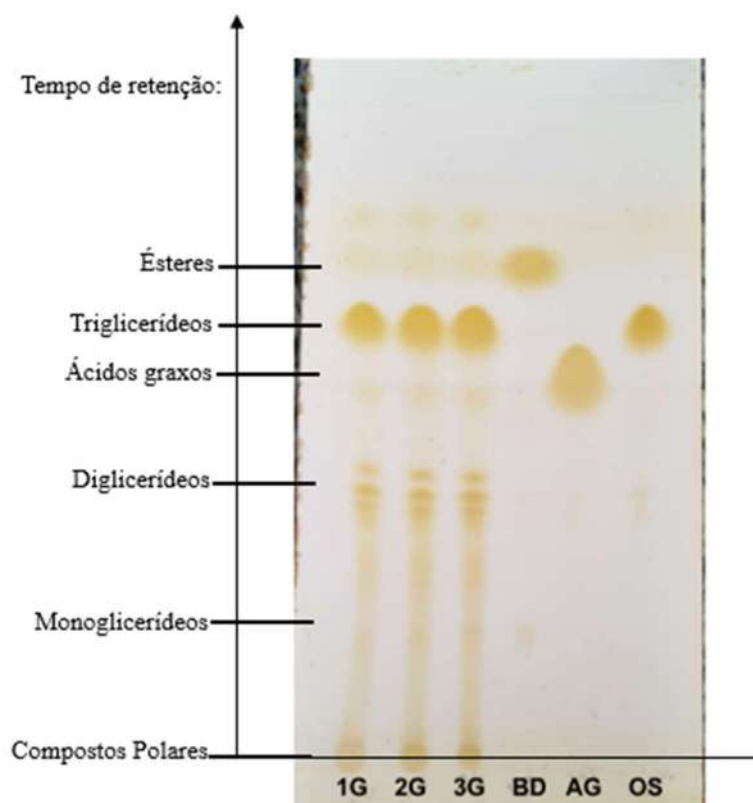
Fonte: a autora.

Observa-se que o teor de ésteres obtidos pelas reações foi mínimo, sendo 7,4% para a reação 1 e 7,2% para a reação 2. Além disso, observa-se o alto percentual de triglicerídeos ainda presentes nas amostras, demonstrando que a conversão foi mínima. Tal resultado identifica os resultados obtidos por rendimento mássico com o planejamento de experimentos como falsos positivos, demonstrando, como falado anteriormente, que a análise da conversão de reações não pode ser adequadamente avaliada apenas por meio do rendimento em massa apolar, uma vez que esta medida isolada não constitui uma superfície de resposta confiável.

4.3.1.3 Identificação das classes lipídicas por CCD

Seguindo o procedimento descrito no tópico 3.2.2.3, realizou-se a cromatografia em camada delgada, que se segue na Figura 14.

Figura 14 – Placa de cromatografia em camada delgada



Fonte: a autora. Pontos: 1G: Uma gota do produto da reação; 2G: Duas gotas do produto da reação; 3G: Três gotas do produto da reação; BD: Amostra padrão de biodiesel; AG: Amostra padrão de ácido graxo (ácido oleico); OS: Amostra de óleo de soja

Observa-se, pelos tempos de retenção obtidos, que a conversão a ésteres metílicos do óleo da borra de café foi mínima, estando os compostos do produto da reação de

transesterificação majoritariamente no tempo de retenção de triglicerídeos, onde o composto do óleo de soja também se encontra. Tais resultados condizem com o que foi obtido para o teor de ésteres por cromatografia a gás, de 7,4% e 7,2% para as reações 1 e 2, respectivamente. Considerando que as reações de transesterificação foram feitas com medidas estequiométricas de metanol e catalisador em relação ao óleo, foi levantada a hipótese de que o catalisador alcalino estava sendo consumido por outros componentes presentes no óleo da borra de café extraído com etanol.

Como citado anteriormente, Boligon (2015) relata que a borra de café possui grande concentração de material orgânico em sua composição, como carboidratos (celulose, hemicelulose, açúcares), proteínas, taninos, polifenóis, óleo e cafeína. Toda e Rodrigues (2017) relatam a composição em base seca (%) da borra de café sendo: fibras totais (68 ± 1), cinzas ($0,37 \pm 0,07$), fibras solúveis ($0,43 \pm 0,04$), lipídeos (19 ± 1), proteínas ($15,3 \pm 0,2$), fibras insolúveis (67 ± 1), lignina (46 ± 3), hemicelulose ($35,7 \pm 0,7$), celulose ($23,72 \pm 0,05$) e ácidos clorogênicos totais ($0,5 \pm 0,1$).

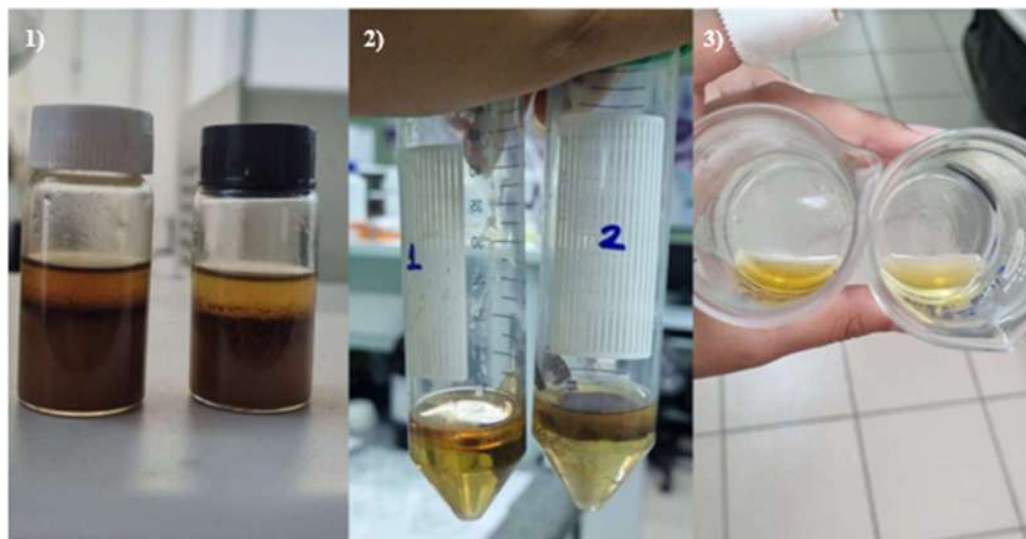
Por exemplo, na presença de água, quando o hidróxido de sódio reage com carboidratos, ocorre uma reação conhecida como hidrólise alcalina. Nessa reação, o hidróxido de sódio reage com as ligações glicosídicas que mantêm os monossacarídeos unidos nas moléculas de carboidratos. Tal reação quebra as ligações glicosídicas, resultando na quebra dos carboidratos em monossacarídeos (Ribeiro e Seravalli, 2007).

Desse modo, é razoável inferir que o catalisador alcalino, NaOH, utilizado nas reações de transesterificação, foi consumido por carboidratos presentes na composição do óleo da borra de café, que foram extraídos por etanol juntamente com a fração lipídica, devido a sua polaridade.

4.3.1.4 Teor de ésteres

Assim, para avaliar o potencial de obtenção de ésteres metílicos a partir da borra residual de café, os produtos das reações 1 e 2 de transesterificação foram submetidos à reação de metanólise, aplicando-se a metodologia proposta por Lee *et al.* (2010) com modificações. A metodologia é descrita na seção 3.2.2.4.

Figura 15 – Produtos da reação de metanólise



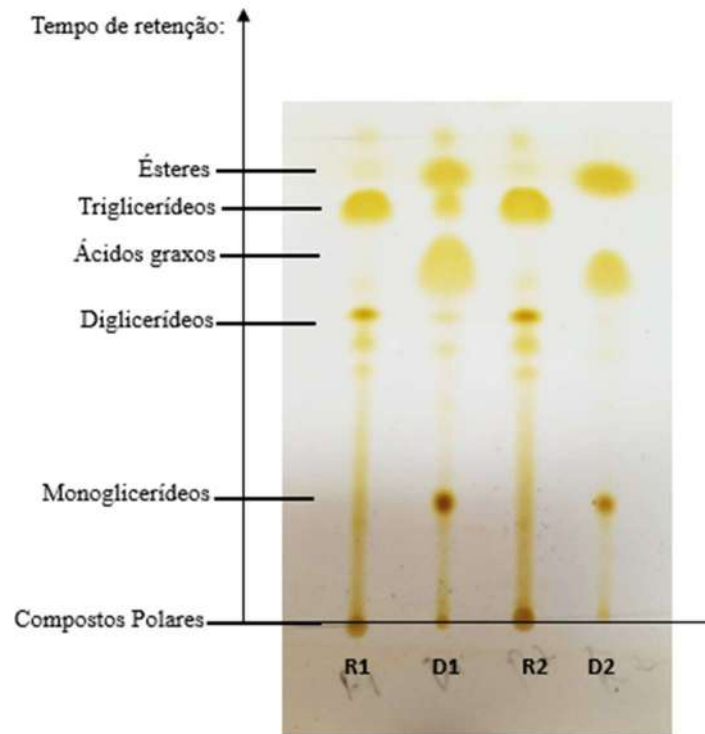
Fonte: a autora. Da esquerda para a direita: 1) reação de metanólise; 2) Produto pós centrifuga; 3) Fase superior apolar pós secagem

Observa-se também, pela figura acima, o depósito na parede dos tubos falcon dos componentes polares que conferiam a cor marrom escura característica do óleo da borra de café. No produto da metanólise pós secagem fica evidente a diferença de coloração.

4.3.1.5 Nova Identificação das classes lipídicas por CCD

Com os ésteres metílicos obtidos, realizou-se uma nova análise das classes lipídicas, como segue-se na Figura 16.

Figura 16 – Placa de cromatografia em camada delgada

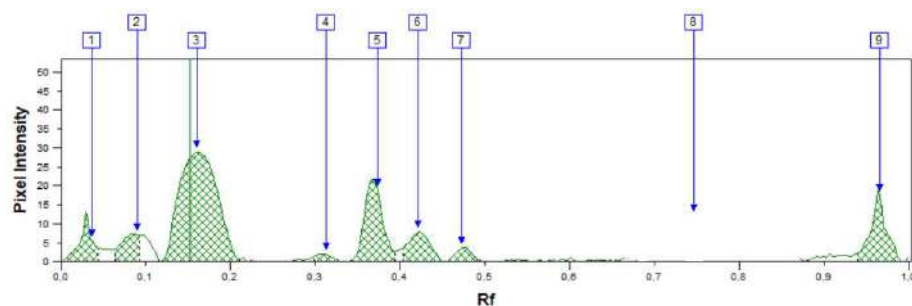


Fonte: a autora. Pontos: R1: Reação 1 de transesterificação; D1: Metanólise da reação 1; R2: Reação 2 de transesterificação; D2: Metanólise da reação 2

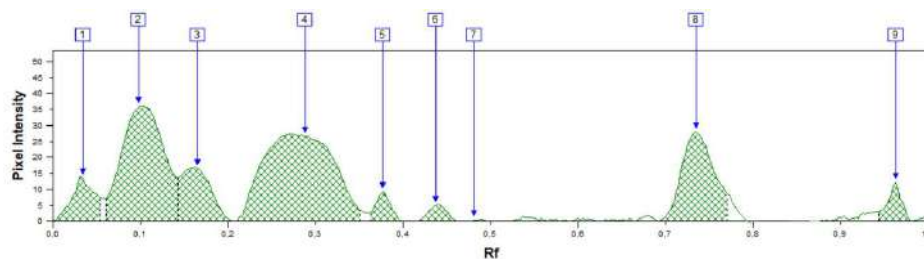
Os resultados obtidos com o auxílio do TotalLab1® são demonstrados na Figura 17.

Figura 17 – Cromatogramas obtidos pelo TotalLab1® para o produto da metanólise

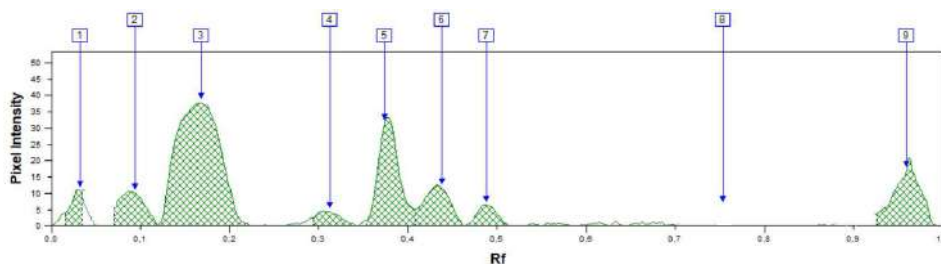
1) Reação 1 de transesterificação



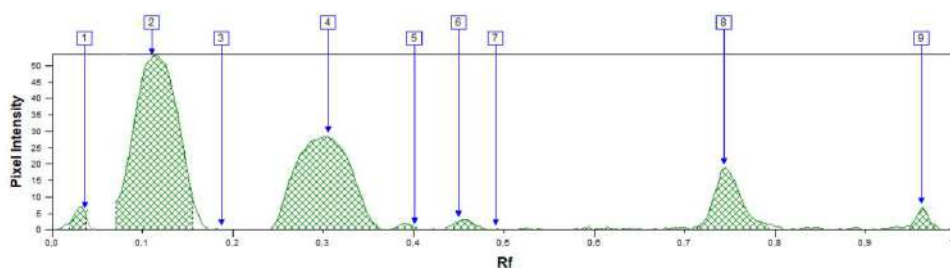
2) Metanólise da reação 1



3) Reação 2 de transesterificação



4) Metanólise da reação 2



Fonte: a autora. Gráficos: 1) Reação 1 de transesterificação; 2) Metanólise da reação 1; 3) Reação 2 de transesterificação; 4) Metanólise da reação 2

O percentual obtido de cada componente, bem como os tempos de retenção são demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados do TotalLab1® para o produto da metanólise

Componente	1) R1		2) D1		3) R2		4) D2	
	%	Rf	%	Rf	%	Rf	%	Rf
Esterol Éster	5,88	0,036	5,36	0,034	6,31	0,033	1,56	0,036
Éster metílico	7,80	0,090	27,46	0,098	6,92	0,094	49,69	0,110
Triglicerídeo	45,89	0,160	9,01	0,165	41,69	0,168	0,04	0,187
Ácido graxo	1,32	0,313	35,16	0,288	2,95	0,312	34,24	0,306
Diglicerídeo	26,4	0,422	4,19	0,432	28,45	0,435	1,76	0,448

Monoglicerídeo	1,10	0,747	15,84	0,735	1,28	0,754	10,89	0,743
Comp. Polares	11,61	0,966	2,97	0,963	12,41	0,959	1,83	0,962

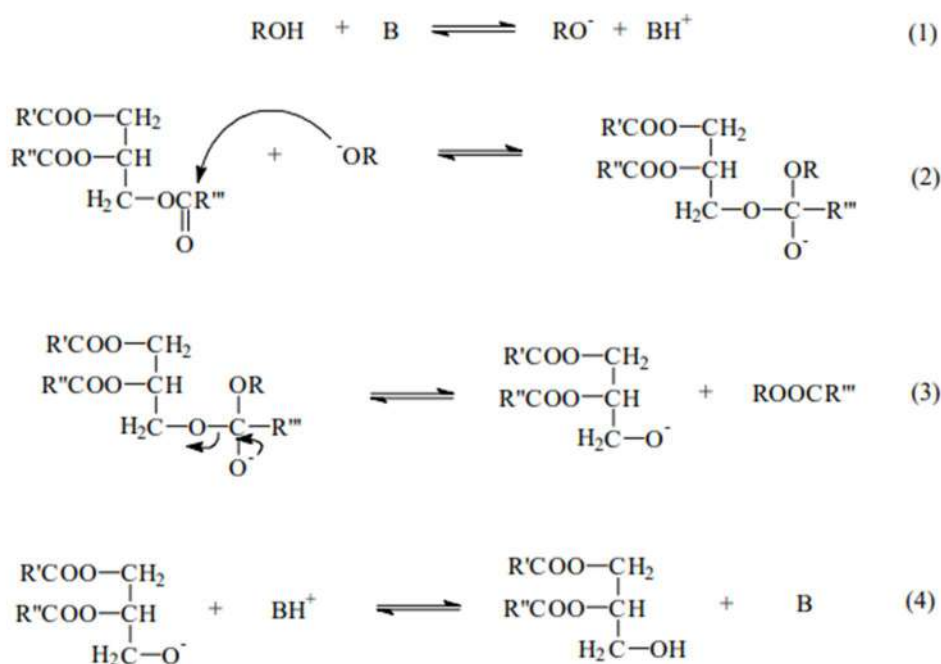
Fonte: a autora.

Observa-se pelos resultados obtidos a conversão em ésteres metílicos de 27,46% para a reação 1 pós metanólise (D1) e de 49,69% para a reação 2 pós metanólise (D2), sendo esta a reação de maior rendimento.

Com relação ao percentual de ácidos graxos após a etapa de metanólise, observa-se que houve um aumento tanto para a metanólise da reação 1 (D1), com 35,16% de ácidos graxos, quanto para a metanólise da reação 2 (D2), com 34,24% de ácidos graxos. Tal fato pode ser explicado pela presença de uma expressiva quantidade de umidade nas reações, como demonstrado na seção 4.3.1.1. Segundo Gerpen *et al.* (2004), na reação de transesterificação, quando a água está presente, especialmente em altas temperaturas, ela pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar o ácido graxo livre.

Quimicamente, o mecanismo de transesterificação básica ocorre nas seguintes etapas: (1) o álcool reage com a base produzindo um nucleófilo alcóxido e catalisador protonado. (2) o nucleófilo alcóxido ataca o grupamento carbonila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico, a partir do qual são formados os ésteres alquílicos e o ânion correspondente do diglicerídeo (3). Este, por sua vez, desprotona o catalisador, regenerando, desse modo, a espécie ativa (4) que será capaz de reagir com uma segunda molécula de álcool, gerando um novo ciclo catalítico (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998). Na Figura 18 é possível observar o mecanismo da reação de transesterificação.

Figura 18 – Mecanismo da reação de transesterificação



Fonte: (Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998).

Segundo Atkins, De Paula e Keeler (2019), a hidrólise da água é um processo químico em que a água age como um reagente, sendo quebrada em seus componentes, íons hidrogênio (H⁺) e hidróxido (OH⁻). Essa reação pode ocorrer espontaneamente ou ser catalisada por ácidos ou bases. O hidróxido gerado por esta reação é capaz de competir como nucleófilo para a carbonila, gerando uma reação paralela à transesterificação, que é formadora de ácidos graxos e diglicerídeos.

Pelos resultados obtidos do cromatograma, observa-se também o aumento percentual de monoglicerídeos em ambas as reações de metanólise, sendo 15,84% para a metanólise da reação 1 (D1) e 10,89% para a metanólise da reação 2 (D2). Tal ocorrência pode ser justificada pela reação de hidrólise dos diglicerídeos, que também ocorre pela presença de umidade, formando monoglicerídeos. A diminuição no percentual de diglicerídeos, especialmente para a metanólise da reação 1, contribui para esta conclusão.

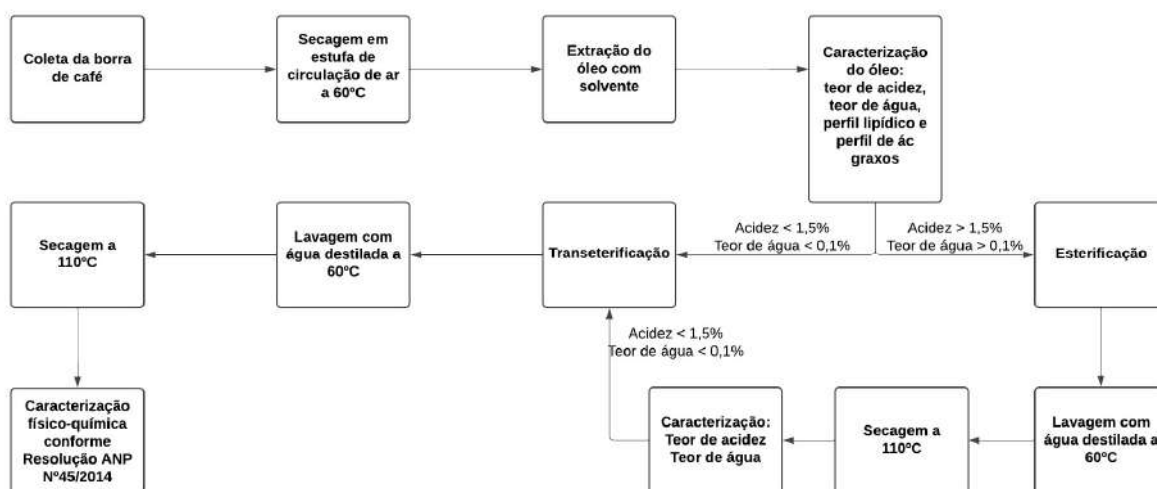
Observa-se também que houve a formação de ésteres de esteroil metílico no produto das reações 1 e 2. Tais ésteres são formados quando, em condições de transesterificação, há a presença de esteróis. Os esteróis são encontrados em muitos alimentos de origem vegetal, incluindo o óleo da borra de café, sendo constituintes minoritários (Hartman *et al.*, 1968).

Ademais, pelo cromatograma, observa-se a diminuição do percentual de compostos polares após a metanólise para ambas as reações, o que condiz com o que foi observado em relação à coloração do produto da metanólise, como citado anteriormente.

4.3.2 Elaboração do Fluxograma de produção de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café

Finalizados os testes experimentais, elaborou-se um fluxograma (Figura 19) que resume as etapas da rota tecnológica proposta para a obtenção de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café. Considerando que a caracterização do óleo resultou em um teor de acidez menor que 1,5% de ácidos graxos e um teor de água menor que 0,1%, seguiu-se diretamente para a etapa de transesterificação. Contudo, caso os resultados obtidos fossem diferentes, seria proposta uma etapa de esterificação prévia à etapa de transesterificação, para conversão dos ácidos graxos em ésteres de ácidos graxos e consequente redução da acidez.

Figura 19 – Fluxograma da rota tecnológica proposta



Fonte: a autora.

5 CONCLUSÕES

O etanol apresentou-se como um solvente verde, alternativo aos derivados de petróleo, eficaz na extração do óleo da borra de café, obtendo-se um rendimento de 82,45% em relação à extração com éter de petróleo.

Foi encontrada uma fração lipídica de 12,59% (m/m) na borra de café.

O óleo residual da borra de café apresentou índice de acidez (1,26 mg KOH/g) e teor de água (756 mg/kg) dentro dos critérios para a reação de transesterificação.

O perfil de ácidos graxos do óleo da borra de café apresentou majoritariamente os ácidos linoléico (C18:2n6c), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1n9c), com, respectivamente, 36,52%, 25,82% e 14,43%. Quanto à saturação de ácidos graxos, apresentou-se a seguinte distribuição: PUFA > SAFA > MUFA (44,21 > 38,18 > 17,61).

O perfil das classes lipídicas demonstrou considerável percentual de triglicerídeos presentes no óleo da borra de café, sendo 69,23% para a extração com éter de petróleo e 60,49% para a extração utilizando etanol. No entanto, observa-se que para a extração com etanol um percentual relevante de compostos polares é extraído (10,09%) em conjunto com os lipídios, indicando a baixa seletividade deste solvente.

Optou-se pela rota de transesterificação considerando índice de acidez (1,26 mg KOH/g) e teor de água (756 mg/kg) encontrados menores que 1,5% de ácidos graxos e 0,1% de água.

Não foi possível concluir o planejamento de experimentos pela formação de emulsão no produto das reações 3, 4 e 5.

O teor de ésteres metílicos obtidos pelas reações de transesterificação foi mínimo, sendo 7,4% para a reação 1 e 7,2% para a reação 2.

No produto da reação de transesterificação foi encontrado um alto teor de água (1329 mg/kg), estando acima do parâmetro estabelecido pela Resolução N°45/2014 da ANP.

5.1 TEOR DE ÉSTERES

A cromatografia em camada delgada do produto da reação de transesterificação demonstrou que a conversão a ésteres metílicos do óleo da borra de café foi mínima, havendo majoritariamente triglicerídeos no produto da reação.

Concluiu-se que o catalisador alcalino, NaOH, utilizado nas reações de transesterificação, foi consumido na reação paralela de hidrólise alcalina, por conta da presença de carboidratos na composição do óleo da borra de café, que foram extraídos pelo etanol, solvente polar, juntamente com a fração lipídica, por serem compostos polares.

Pela reação de metanólise obteve-se o maior rendimento de 49,69% de ésteres metílicos a partir do óleo da borra de café.

5.2 NOVA IDENTIFICAÇÃO DAS CLASSES LIPÍDICAS POR CCD

O óleo da borra de café mostrou-se uma potencial matéria-prima para ser utilizada na produção de biodiesel (ésteres metílicos), apresentando uma considerável fração lipídica de 12,59% (m/m). Contudo, o refino do óleo prévio à etapa de transesterificação faz-se necessário, uma vez que, considerando uma extração com etanol, muitos compostos polares estão presentes no óleo extraído em conjunto com a fração lipídica e dentre eles está presente uma significativa fração de carboidratos que são capazes de reagir com o catalisador alcalino da reação de transesterificação, gerando uma reação paralela de hidrólise alcalina, dificultando a obtenção de ésteres metílicos. Devido à pouca quantidade de óleo disponível para as análises, não foi possível realizar a etapa de refino no presente trabalho.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Extração do óleo da borra de café com etanol e adição de uma etapa de branqueamento do óleo prévia à etapa de transesterificação utilizando argilas ativadas ou carvão ativado;
- Extração do óleo da borra de café com éter de petróleo, solvente apolar;
- Avaliação de outras rotas tecnológicas de produção de biodiesel a partir do óleo da borra de café, tais como hidroesterificação ou a combinação de pré-esterificação seguida de transesterificação.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2021**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021>. Acesso em: 10 jul. 2022.

AIELLO-MAZZARRI, C. et al. Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café: esterificación con H₂SO₄ y transesterificación con KOH. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v. 29, n. 1, p. 53-66, 2019. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0124-81702019000100053&script=sci_arttext. Acesso em: 15 jun. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). **O café brasileiro na atualidade**. 28 jun. 2021. Disponível em: <https://www.abic.com.br/tudo-de-caffe/o-caffe-brasileiro-na-atualidade/>. Acesso em: 10 jul. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). **Economia cafeeira e a industrialização do Brasil**. 28 jun. 2021. Disponível em: <https://www.abic.com.br/tudo-de-caffe/economia-cafeeira-e-industrializacao-do-brasil/>. Acesso em: 10 jul. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL (ABICS). **Exportação de café solúvel do Brasil cresce 29% em abril e 1% no ano**. 12 maio 2023. Disponível em: <https://www.abics.com.br/exportacao-de-caffe-soluv-el-do-brasil-cresce-29-em-abril-e-1-no-ano/>. Acesso em: 13 ago. 2023.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 11. ed. Oxford: Oxford University Press, 2019.

BERHE, M. H.; ASFAW, A.; ASFAW, N. Investigation of Waste Coffee Ground as a Potential Raw Material for Biodiesel Production. **International Journal Of Renewable Energy Research**, v. 3, n. 4, p. 854-860, 2013. Disponível em: https://dergipark.org.tr/en/pub/ijrer/issue/16077/168173#article_cite. Acesso em: 20 out. 2022.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1386>. Acesso em: 21 jan. 2023.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO (BNDES). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1 ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cartilha do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mda/biodiesel/arquivos/cartilha-do-programa-nacional-de-producao-e-uso-de-biodiesel-pnpb.pdf/view>. Acesso em: 10 jul. 2022.

CALOIERO, C. T.; DEISTER, J. P. **Estudo preliminar de viabilidade econômica para a produção de biodiesel a partir da borra de café**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/14521>. Acesso em: 21 jan. 2023.

CASEIRO, C. A produção e o consumo de biocombustíveis no mundo atual: questões-chave para analisar a sua sustentabilidade. **Campo-Território: Revista de Geografia Agrária**, v. 6, n. 12, p. 6-31, ago. 2011. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/campoterritorio/article/download/12071/7690>. Acesso em: 24 abr. 2022.

CASTELLANELLI, C. A.; C, L. M. Consciência e comportamento pró-ambiental sobre a destinação e aproveitamento de resíduos urbanos: o óleo de fritura usado e seu possível aproveitamento para a fabricação de bicomcombustíveis. **Revista Delos**, v. 8, n. 24, 2015. Disponível em: <https://www.eumed.net/rev/delos/24/oleo-usado.zip>. Acesso em: 10 jul. 2022.

COSTA, A. O. **A inserção do biodiesel na matriz energética nacional: aspectos socioeconômicos, ambientais e institucionais**. 2017. Tese (Doutorado em Planejamento Estratégico) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/8016?mode=full>. Acesso em 24 abr. 2022.

COUTO, L. C. et al. Biodiesel: uma revisão. **Biomassa & Energia**, v. 3, n. 2, p. 137-183, 2006.

DUARTE, V. et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 4, n.2, p. 50-68, 2022. Disponível em: <https://www.meioambientebrasil.com.br/index.php/MABRA/article/view/185>. Acesso em: 24 abr. 2022.

EL HALAL, S. L. M. **Composição, processamento e qualidade do café**. 2008. Trabalho acadêmico (Bacharelado em Química de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008. Disponível em: https://blog.ucoffee.com.br/ucoffee_blog/wp-content/uploads/2018/06/cafeina-e-quimica-do-cafe.pdf. Acesso em: 10 nov. 2023.

FERRÉS, D. H. S. **Competitividade dos biocombustíveis no Brasil**: uma comparação entre os principais biocombustíveis etanol e biodiesel. 2010. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Fundação Getúlio Vargas, Escola de Economia de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/handle/10438/7783>. Acesso em: 18 jul. 2023.

FIGINI, H. R. et al. Produção e caracterização do biodiesel obtido a partir do óleo da borra residual de café. In: **ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL**, 24., 2017. **Anais [...]**. Florianópolis, 2017.

FREITAS, S. P.; MONTEIRO, P. L.; LAGO, R. C. A. Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial. In: **SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL**, 1., 2000, Poços de Caldas. **Resumos [...]**. Poços de Caldas: Embrapa Café,

2000. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/882>. Acesso em: 18 abr. 2023.

GERPEN, J. et al. **Biodiesel Production Technology**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004. Disponível em: <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2023.

GOMES, R. C. S. **Biodiesel x Diesel: Uma revisão sobre a produção e aplicações**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal de São Paulo, Santos, 2023. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/handle/11600/66501>. Acesso em: 23 abr. 2023.

HARTMAN, L. et al. The effect of unsaponifiable matter on the properties of coffee seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 45, n. 8, p. 577-579, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02667175>. Acesso em: 10 dez. 2023.

HOFFMANN, C. E. **Resfriamento no processo de torra nas características de qualidade tecnológica e sensorial do café**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2001.

INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS (IPEA). **Biocombustíveis no Brasil: etanol e biodiesel**. Comunicados do IPEA - Série Eixos do Desenvolvimento Brasileiro, n. 53, 62 p., 2010. Disponível em: <https://bibliotecadigital.economia.gov.br/handle/123456789/245>. Acesso em: 23 abr 2022.

JEGANNATHAN, K. R. et al. Production of biodiesel using immobilized lipase: a critical review. **Critical reviews in biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 253-264, 2008. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07388550802428392>. Acesso em: 10 jul. 2022.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, v. 24, p. 223-253, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ea/a/MNFwMJCTstYyj3nKRSD5QJ/?format=html&lang=pt>. Acesso em: 10 jul. 2022.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 24, p. 11757-11760, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf802487s>. Acesso em: 10 jul. 2022.

KLUSENER, A. S. **Borra de café como biomassa para produção energética**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/24259/Klusener_Arthur_da_Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 30 jul. 2022.

LEE, J. Y. et al. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. S75-S77, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852409003149>. Acesso em: 19 nov. 2023.

MARÍN, A. R. Z. **Producción de biodiesel de residuos de café utilizando diferentes catalizadores**. 2012. Trabalho de Graduação – Facultad del Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 2012.

MARQUES, M. V. **Avaliação da rota saponificação-acidulação-esterificação na produção de biodiesel a partir do óleo bruto da microalga scenedesmus sp.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1077-1084, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852417316711>. Acesso em: 10 dez. 2023.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/389>. Acesso em: 11 abr. 2023.

MOITINHO, A. C. et al. Caracterização do óleo extraído da borra de café industrial para aplicação como biodiesel. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 3., 2018, Aracaju. **Anais [...]**. Aracaju: CONEPETRO, 2018. Disponível em: https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2018/TRABALHO_EV104_MD4_SA121_ID395_10072018210530.pdf. Acesso em: 11 abr. 2023.

MOURA, C. L. **Extração e caracterização da composição lipídica da borra de café e o estudo do potencial aproveitamento deste resíduo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2151>. Acesso em: 19 nov. 2022.

NEVES, C. A. **Estória do Café**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Café, 1974. 52 p.

NYKO, D. et al. A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada. **BNDES Setorial**, Biocombustíveis, n. 32, p. 5-48, 2010. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2406/2/BS%2032_A%20corrida%20tecnol%C3%B3gica%20pelos%20biocombust%C3%ADveis_P.pdf. Acesso em: 14 jul. 2022.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. **Relatório sobre o mercado de café: julho 2023**. Disponível em: <https://www.icocoffee.org/documents/cy2022-23/cmr-0723-p.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2022.

PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463-469, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17306219>. Acesso em 18 nov. 2023.

PEREIRA, P. P. **Biodiesel e agricultura familiar**: estudos do nabo forrageiro. 2012. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2012. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/378>. Acesso em: 10 jul. 2022.

POR QUE o preço do óleo de cozinha disparou no Brasil e no mundo. BBC News, 2022. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/internacional-61473651#:~:text=Segundo%20dados%20de%20abril%20do,%C3%A9%20de%2031%20C53%25>. Acesso em: 10 jul. 2022.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/LuizNoPrelo.pdf>. Acesso em 23 abr. 2023.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/190>. Acesso em: 23 abr. 2023.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-19052011-110440/pt-br.php>. Acesso em: 19 abr. 2022.

RIBEIRO, C. B.; Schirmer, W. N. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 2, n. 2, p. 16-22, 2017. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/biofix/article/viewFile/53539/33120>. Acesso em: 11 abr. 2023.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Instituto Mauá de Tecnologia Edgard Blücher, 2007.

SANTOS, D. M. **Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-11112010-082539/en.php>. Acesso em: 11 abr. 2023.

SANTOS, J. N.; HARAGUCHI, D. M. Obtenção do biodiesel a partir de resíduos de café. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES, 19., 2016. **Anais [...]**. Mogi das Cruzes: UMC, 2016. Disponível em: https://www.umc.br/_img/_diversos/pesquisa/pibic_pvvc/XIX_congresso/artigos/Jessica_Nascimento_Santos.pdf. Acesso em 11 abr. 2023.

SALLET, C. L.; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia & tecnologia**, v. 25, p. 1-13, abr./jun. 2011. Disponível em:

https://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/22092/2/Biocombustveis_uma_analise_da_evolucao_do_biodiesel_no_Brasil.pdf. Acesso em: 14 jul. 2022.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/bchs/a/NFpFXWp4jyZq9WPMZ8N8pWm/?lang=en>. Acesso em: 10 dez. 2023.

SILVA, M. A. L. A. **Características químicas da biodegradação aeróbica acelerada a partir do reaproveitamento de resíduos de alimentos**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, 2022. Disponível em:

<https://repositorio.ifg.edu.br/bitstream/prefix/1039/1/TCC%20-%20Marcos%20Aur%c3%a9lio%20final%20pronto.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2023.

SILVA, M. C. et al. Mapeamento de Informações Tecnológicas em Documentos de Patente: uso da borra de café na produção de biocombustíveis. **Cadernos de Prospecção**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 1403-1420, 2019. Disponível em:

<https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/32839>. Acesso em: 10 dez. 2023.

SILVA, R. C. P. Biocombustíveis. **Bolsista de Valor**: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e Instituto Federal Fluminense, v. 1, p. 365-370, 2010.

Disponível em:

<https://editoraessentia.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/1846>. Acesso em: 24 abr. 2023.

TAPANES, N. C. O. et al. Biodiesel no Brasil: matérias-primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae et Technicae**, v. 1, n. 1, 2013. Disponível em:

<http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/11>. Acesso em: 10 jul. 2022.

TODA, T. A.; RODRIGUES, C. E. C. Caracterização química e morfológica de resíduo da indústria do café solúvel. 2017. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS, 12., 2017, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: FEA Unicamp, 2017. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002868812>. Acesso em: 12 nov. 2023.

URRIBARRÍ, A. et al. Evaluación del potencial de la borra de café como materia prima para la producción de biodiesel. **Multiciencias**, Universidad del Zulia Punto Fijo, Punto Fijo, v. 14, n. 2, abr./jun. 2014, p. 129-139. Disponível em:

<https://www.redalyc.org/pdf/904/90432601006.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2023.

URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M. Produção de biocombustíveis: a questão do balanço energético. **Revista de Política Agrícola**, v. 14, n. 1, p. 42-46, 2005. Disponível em: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/viewFile/530/480>. Acesso em: 14 jul. 2022.

VAZ, P. M. **Proposta de desenvolvimento de bioprocesso integrado para a valorização da borra de café**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Bioprocessos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de

Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em:
<https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/12553>. Acesso em: 10 dez. 2023.

ZANELLA, E.; DONADUZZI, R. **Obtenção de ésteres metílicos a partir da borra de café**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015. Disponível em:
https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15316/4/PB_DAQUI_2015_2_9.pdf. Acesso em: 10 jul. 2022.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (coord.). **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ZINANI, B. M. **Proposta de implantação de estação de recolhimento e tratamento primário de óleos e gorduras residuais (OGR): tecnologias para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.