

# ESTUDO DE VIABILIDADE DE CONVERSÃO DE ÓLEO DE GRÃOS DE CAFÉ DEFEITUOSOS E SADIOS EM BIODIESEL

Rodrigo Ribeiro da Silva CAMARGOS<sup>1</sup> E-mail: rodrigocamargos@terra.com.br, Adriana S. FRANCA<sup>1</sup>, Leandro S. OLIVEIRA<sup>1</sup> e Vany P. FERRAZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Café, DEQ/UFMG, R. Espírito Santo, 35, 6º andar, 30160-030, Belo Horizonte, MG

<sup>2</sup>Laboratório de Cromatografia, Dep. Química/UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG.

## Resumo:

O objetivo do presente estudo foi o de efetuar uma avaliação preliminar da viabilidade de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo extraído de grãos de café defeituosos e sadios. Efetuou-se a transesterificação direta de triglicerídeos presentes em óleos de soja refinado e de café provenientes de grãos sadios e de grãos defeituosos (PVA). Os produtos das reações utilizando óleo de café sadio e de soja apresentaram uma boa separação de fases após a reação, o que não foi observado para o óleo obtido a partir dos grãos defeituosos, provavelmente devido à saponificação de ácidos graxos livres durante a reação. A maior conversão (~90 %) foi alcançada para a reação com óleo de café sadio a 55 °C durante 1 hora. Para todos os óleos, o aumento da temperatura provocou um aumento na conversão. As conversões para óleo de café PVA foram as mais baixas, fato esse explicado pela presença de ácidos graxos saponificados, que provavelmente impediram um contato efetivo entre os reagentes da reação.

Palavras-chave: transesterificação de óleos vegetais; cromatografia a gás; óleo de café

## *STUDY OF THE FEASIBILITY OF CONVERTING OIL FROM DEFECTIVE AND HEALTHY COFFEE BEANS IN BIODIESEL*

### Abstract:

This study aimed at a preliminary evaluation of the feasibility of producing biodiesel using oil extracted from healthy and defective coffee beans. Direct transesterification of triglycerides from refined soybean oil and from oils extracted from healthy and defective (PVA) coffee beans was performed. There was good phase separation after reactions using oils from both soybean and healthy coffee beans. This was not observed when using PVA oil, probably due to saponification of free fatty acids during reaction. The highest conversion value (~90%) was attained for transesterification of oil from healthy coffee beans at 55°C during 1 hour. An increase in reaction temperature resulted in an increase in biodiesel conversion. Lower conversion values were obtained when using PVA oil, as a consequence of the presence of saponified free fatty acids, which hindered an effective contact among reagents.

Key-words: transesterification of vegetable oils; gas chromatography; coffee oil

### Introdução

O Brasil é o maior produtor de café do mundo. Entretanto, aproximadamente 20 % da produção consiste de grãos defeituosos, que são conhecidos afetarem negativamente a qualidade da bebida quando empregados na torrefação (Carvalho et al., 1997; Mazzafera, 1999). Independentemente dos procedimentos adotados para cultivo, colheita e beneficiamento pós-colheita, grãos de café defeituosos estarão sempre presentes, por serem gerados, em sua maior parte, por fatores de natureza intrínseca, não controláveis. Defeitos tais como grãos pretos, verdes e ardidos (popularmente designados como PVA) são considerados os que contribuem de forma mais significativa para a depreciação da qualidade de bebida dos cafés (Mazzafera, 1999). Os grãos de café defeituosos são mecanicamente separados dos não defeituosos nas próprias fazendas produtoras, ou cooperativas, por máquinas que empregam diferentes princípios físicos de separação (pneumático, gravimétrico, colorimétrico, etc). Entretanto, uma vez que para os produtores estes grãos representam investimentos em cultivo, colheita e beneficiamento, os grãos defeituosos separados são ensacados e comercializados para as indústrias de torrefação no Brasil, que os utilizam em misturas com grãos não defeituosos na torrefação, gerando produtos finais de consumo de qualidade inferior.

Em vista desta situação, diversos estudos estão sendo conduzidos atualmente no sentido de viabilizar propostas de uso alternativo para os grãos de café defeituosos. Uma das alternativas sendo consideradas é a produção de biodiesel a partir do óleo extraído destes grãos. Biodiesel é a denominação atribuída a

combustíveis manufacturados pela esterificação de óleos, gorduras e ácidos graxos, e que são renováveis. O biodiesel pode ser empregado como um combustível em motores a diesel fóssil de petróleo sem a necessidade de modificações nestes (Graboski and McCormick, 1998). Este tipo de combustível vem sendo produzido comercialmente na Europa desde o início da década de 1990 (Korbitz, 1999). Pesquisas indicam que, quando usado como um substituto ao diesel de petróleo, o biodiesel não causa danos a motores a diesel não modificados, promovendo, inclusive, a redução de emissões de poluentes (Siuru, 2001). Além disso, o biodiesel é completamente miscível com diesel de petróleo e pode ser empregado em misturas com o mesmo, sem alterar o desempenho do motor. Entretanto, o biodiesel ainda não é um combustível economicamente viável quando comparado ao diesel de petróleo. Os custos de produção de oleaginosas (soja, colza e girassol) são, em geral, responsáveis por aproximadamente 70 % dos custos totais para produção de biodiesel a partir destas matérias-primas (Van Dyne et al., 1996; Bender, 1999). Tal desvantagem poderia ser minimizada pelo uso de produtos “menos nobres” ou rejeitados, tais como os grãos de café defeituosos. Portanto, o objetivo do presente estudo foi o de efetuar uma avaliação preliminar da viabilidade de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo extraído de grãos de café defeituosos e sadios.

## Metodologia

**Reações de Transesterificação:** A transesterificação direta de triglicerídeos presentes em óleos vegetais foi realizada com a finalidade de se produzir ésteres alquila dos ácidos graxos de tais moléculas. As reações foram realizadas em amostras de óleos de soja, de óleo de café proveniente de grãos sadios e de óleo de grãos defeituosos de café (PVA). O óleo de café, tanto de grãos sadios quanto de grãos defeituosos, foi obtido por extração com hexano em soxhlet industrial (Sociedade Fabbe LTDA), com capacidade para 20 kg de grãos. O óleo de soja refinado utilizado é comercial e pode ser encontrado no mercado. As reações foram realizadas em reator encamisado com agitação mecânica. O reator foi conectado a um banho termostato para controle da temperatura de reação.

A massa de óleo utilizada foi definida como 80 gramas. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio, cuja quantidade foi estabelecida em 1 % da massa de óleo para óleo de soja e óleo de grãos de café sadio. Para óleo de grãos de café defeituosos, a quantidade de catalisador utilizada foi de 1 % da massa de óleo, mais o necessário para compensar a presença de ácidos graxos livres, determinada por titulação com hidróxido de sódio (IAL, 1985). O álcool utilizado nas transesterificações foi o metanol e a massa de álcool foi calculada para corresponder a um excesso de 100 % em mols (6:1) em relação ao óleo. Duas temperaturas de reação foram testadas, a temperatura ambiente e a temperatura de 10 °C abaixo da temperatura de ebulição da mistura óleo/álcool, ou seja, 55 °C. A agitação foi mantida em 500 rpm. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação no qual permaneceu em repouso durante 24 horas, de forma a permitir a separação de fases. A fase superior (ésteres metílicos de ácidos graxos) foi então analisada por cromatografia a gás para determinar o rendimento da reação. As quantidades de óleo, assim como os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições nas quais as reações de transesterificação foram realizadas.

Óleo	Temperatura (°C)	Álcool	Duração (horas)
Soja	25	Metanol	1,0
Soja	25	Metanol	2,0
Soja	55	Metanol	0,5
Soja	55	Metanol	1,0
Café Sadio	25	Metanol	1,0
Café Sadio	25	Metanol	2,0
Café Sadio	55	Metanol	0,5
Café Sadio	55	Metanol	1,0
Café PVA	25	Metanol	1,0
Café PVA	25	Metanol	2,0
Café PVA	55	Metanol	0,5
Café PVA	55	Metanol	1,0

**Cromatografia a Gás:** As amostras recolhidas durante a reação de transesterificação foram posteriormente injetadas em cromatógrafo a gás. 25 µL da amostra foram secos em nitrogênio para remoção do excesso de solvente, pesados e diluídos em 1 mL de metanol. Os metil-ésteres dos ácidos graxos foram injetados através de uma seringa de 10 µL no Cromatógrafo a gás Varian 3380, equipado com detector de ionização de chamas (FID), nas seguintes condições de análise: temperatura inicial de 200 °C, aumento de temperatura à taxa de 10

°C por minuto até 240 °C, utilizando-se coluna capilar Carbon Wax 20M. O tempo de duração da análise foi de 10 minutos. A identificação dos picos, nos cromatogramas, foi efetuada por comparação dos tempos de retenção obtidos com aqueles para padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos injetados no cromatógrafo. Todas as amostras tiveram uma alíquota de 2 µL injetadas no cromatógrafo.

## Resultados e Discussão

Os produtos das reações utilizando óleo de café sadio e de soja apresentaram uma boa separação de fases após a reação. Para todos os experimentos com óleo de café PVA houve dificuldade na separação de fases, provavelmente devido à presença de ácidos graxos livres do óleo que foram saponificados durante a reação. Todos os cromatogramas obtidos apresentaram picos bem definidos e podem ser observados nas Figuras de 1 a 3. Os quatro picos identificados correspondem aos ésteres palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e linoleato de metila. O perfil em ácidos graxos do óleo de soja difere do óleo de café, por isso a diferença na magnitude dos picos. A concentração dos ésteres foi utilizada para determinar a conversão das reações realizadas.

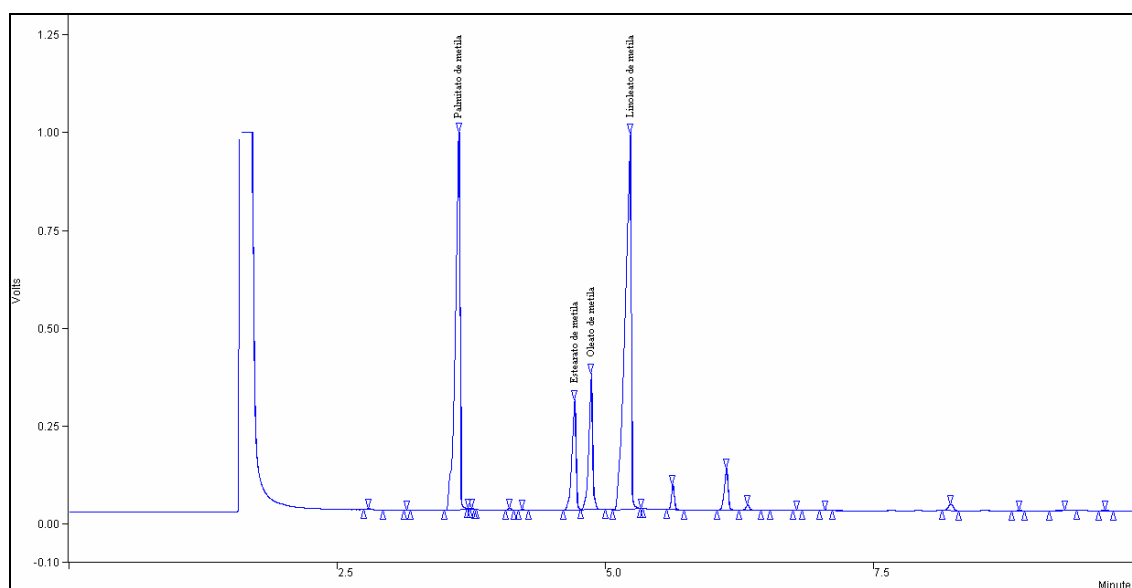


Figura 1 - Cromatograma obtido para óleo de café sadio transesterificado durante uma 1 hora a 55°C.

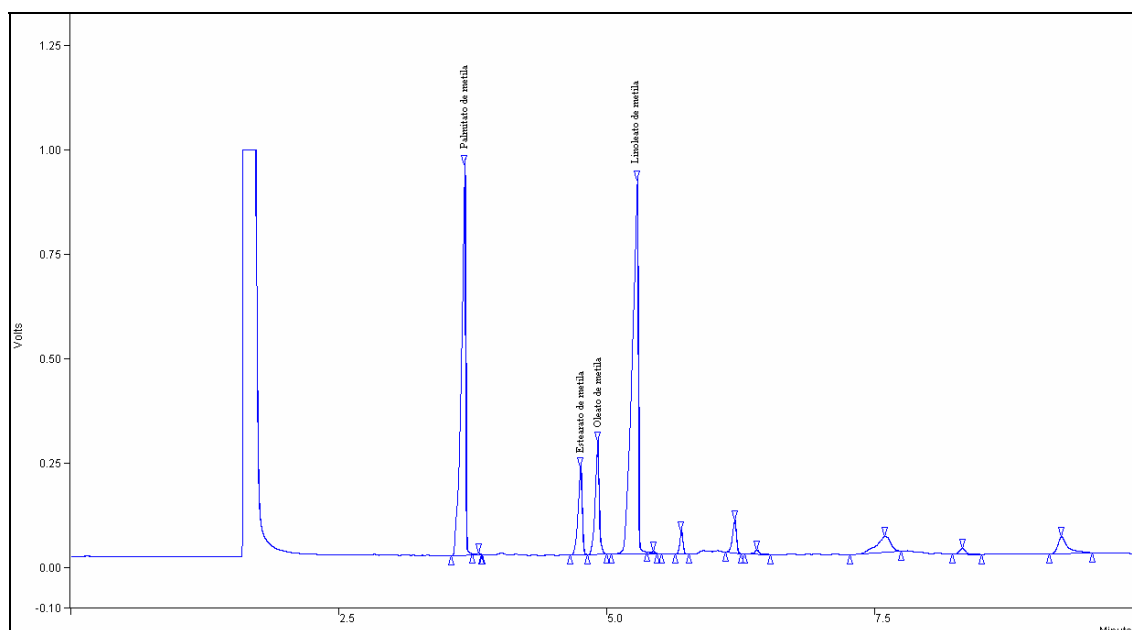


Figura 2 - Cromatograma obtido para óleo de café PVA transesterificado durante uma 1 hora a 55°C.

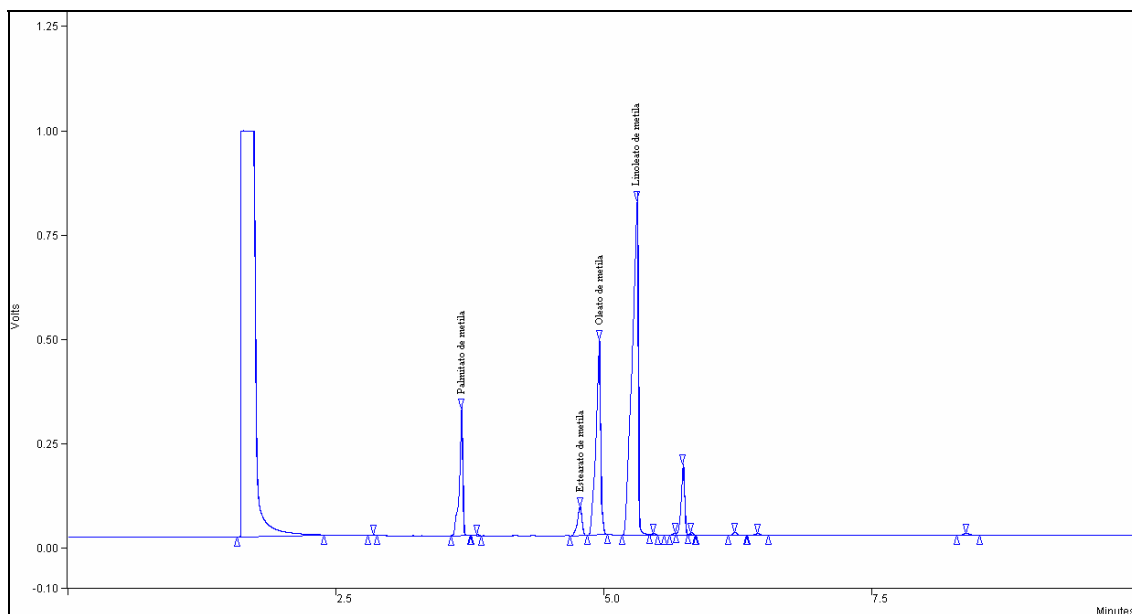


Figura 3 - Cromatograma obtido para óleo de soja transesterificado durante uma 1 hora a 55°C.

As conversões obtidas para as reações de transesterificação realizadas podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Conversão das reações de transesterificação.

Óleo	Temperatura (°C)	Duração (horas)	Conversão (%)
Soja	25	1,0	72,39
Soja	25	2,0	83,16
Soja	55	0,5	74,98
Soja	55	1,0	81,30
Café Sadio	25	1,0	80,01
Café Sadio	25	2,0	87,48
Café Sadio	55	0,5	89,23
Café Sadio	55	1,0	90,37
Café PVA	25	1,0	59,21
Café PVA	25	2,0	50,82
Café PVA	55	0,5	49,89
Café PVA	55	1,0	51,32

A maior conversão (90 %) foi alcançada para a reação com óleo de café sadio a 55 °C com 1 hora de duração. Para todos os óleos, o aumento da temperatura provocou em média um aumento de 10 % na conversão para 1 hora de reação. A conversão da reação a 25 °C se aproximou do valor obtido a 55 °C apenas com uma hora a mais de reação. O aumento da duração da reação, de 30 minutos para 1 hora, a 55 °C, só influenciou a conversão para o óleo de soja.

É interessante notar que, apesar do óleo de soja ser refinado, as conversões obtidas para as diversas condições de reação foram inferiores às conversões obtidas para óleo de café sadio. Proporcionalmente, a quantidade de catalisador em relação a massa de triglicerídeos é maior no óleo de café, já que apenas em torno de 70 a 80 % do óleo de café é formado por triglicerídeos (Turatti, 2001). Essa diferença pode explicar as maiores conversões para óleo de café sadio.

As conversões para óleo de café PVA foram as mais baixas, fato esse explicado pela presença de ácidos graxos saponificados, que provavelmente impediram um contato efetivo entre os reagentes da reação. Apenas para óleo de café PVA, o aumento da duração da reação de 1 hora para duas horas a 25 °C não influenciou positivamente a conversão. A maior conversão para óleo de café PVA ocorreu para reação realizada a 25 °C por um período de 1 hora. Altas temperaturas favorecem a formação de produtos saponificados que interferem negativamente na reação de transesterificação (Ma and Hanna, 1999; Fukuda et al., 2001; Vicente et al., 2004; Usta, 2005).

## Conclusões

Os óleos extraídos de grãos de café defeituosos e sadios foram convertidos, com sucesso, em biodiesel, por meio de reações de transesterificação com metanol e metóxido de sódio como catalisador. Os rendimentos para conversão do óleo de grãos sadios foram melhores que para os de grãos defeituosos, demonstrando que há a necessidade de se intensificar os estudos para estes últimos, no sentido de identificar os fatores que influenciam na conversão e, desta forma, otimizar a produção de biodiesel a partir do óleo destes grãos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das seguintes agências de fomento: CAPES, CNPq, FAPEMIG e o apoio técnico do Sindicafé-MG.

## Referências Bibliográficas

- Bender, M. (1999). Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel, *Bioresource Technology*, 70: 81-87.
- Carvalho, V.D.; Chagas, S.R.J.; Souza, S.M.C. (1997) Fatores que afetam a qualidade do café. *Informe Agropecuário*, 18(187): 5-20.
- Fukuda, H.; Kondo A.; Noda H. (2001) Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5): 405-416.
- Graboski, M.S. and McCormick, R.L. (1998) Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24: 125-164.
- IAL. (1985) Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, vol. 1.
- Korbitz, W. (1999) Biodiesel production in Europe and North America, and encouraging prospect, *Renewable Energy*, 16: 1078-1083.
- Ma, F.; Hanna M. (1999) Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, 70: 1-15.
- Mazzafera, P. (1999) Chemical composition of defective coffee beans, *Food Chem.*, 64: 547-554.
- Siuru, B. (2001) Biodiesel remains an option in alternative fuel mix, *Diesel Progress*, North American Edition, 124-126, June 2001.
- Turatti, J.M. (2001) Extração e caracterização de óleo de café, Anais do II Simpósio de Pesquisa dos cafés do Brasil, 2, Vitória, ES, p. 1533-1539.
- Usta, N. (2004) Use of Tobacco Seed Oil Methyl Ester in a Turbocharged Indirect Injection Diesel Engine. *Biomass & Bioenergy*, 28: 77-86.
- Van Dyne, D.L., Weber, J.A.; Braschler, C.H. (1996) Macroeconomic effects of a community-based biodiesel production system, *Bioresource Technology*, 56: 1-6.
- Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. (2005) Integrated biodiesel production: a Comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92: 297-305.