

BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS RESIDUAIS DE ESPÉCIES AMAZÔNICAS POR PROCESSOS ALTERNATIVOS

Gabriela da Costa RALPH¹; Roberto FIGLIUOLO²; Sergio Massayoshi NUNOMURA³

¹Bolsista PIBIC/CNPq-INPA; ²Pesquisador COTI/INPA; ³Orientador COTI/INPA

1. Introdução

A importância ambiental do emprego do biodiesel em substituição ao diesel de petróleo deve-se, entre outros, ao controle de emissões de gases que contribuem para o efeito estufa e está relacionada diretamente, com o ciclo de carbono. O ciclo de carbono é mantido em equilíbrio quando fontes orgânicas (fontes de carbono) presentes na face terrestre do planeta são utilizadas para a geração de energia, contudo quando utilizamos fontes derivadas do petróleo como é o caso do diesel estamos perturbando este ciclo, uma vez que o petróleo não faz mais parte dele. O petróleo está armazenado há milhares de anos em camadas profundas do subsolo. No caso do biodiesel, por ser oriundo de biomassa é possível obtê-lo sem que se altere o balanço na concentração de carbono do meio ambiente, uma vez que o carbono utilizado é reciclado pelo processo fotossintético (Goldemberg 2009).

Além do uso como combustível automotivo, o emprego do biodiesel no fornecimento de energia elétrica é outro emprego de grande importância e um desafio especialmente em comunidades rurais isoladas. Esse desafio se dá devido a três principais fatores: primeiro as grandes distâncias entre as cidades e comunidades rurais, segundo a baixa densidade demográfica em algumas regiões como, por exemplo, na região Norte; e terceiro pelas características geográficas de cada região que muitas vezes são acidentadas e cheias de obstáculos, que dificultam ou impossibilitam a extensão de redes elétricas (Mello 2002). Neste trabalho, o objetivo foi de produzir o biodiesel por métodos alternativos a partir de um óleo vegetal com baixa qualidade, isto é, com alto índice de acidez, que foi o óleo de andiroba obtido da torta residual bruto, sem passar por nenhum tipo de purificação.

2. Material e Métodos

2.1 Determinação do Índice de Acidez do Óleo de andiroba

Pesaram-se cerca de 2,0 g de óleo de andiroba. Em seguida, adicionaram-se 25 mL de solução neutra de éter etílico álcool (2:1), agitou-se e, depois, acrescentaram-se mais 2 gotas de indicador fenolftaleína. Logo depois, titulou-se com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N. Repetiu-se este procedimento em triplicata e com base nos resultados obtidos calculou-se o índice de acidez e retirou-se a média dos resultados (Moretto e Fett 1989).

2.2 Determinação do Índice de Peróxidos do Óleo de andiroba

Pesaram-se, aproximadamente, 5 g de óleo, adicionaram-se 30 mL da solução de ácido acético e clorofórmio (3:2), e agitou-se até a dissolução da amostra. Depois, adicionou-se, exatamente, 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e aguardou-se por um minuto com agitação ocasional. Logo após, adicionaram-se 30 mL de água destilada e titulou-se com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N. Quando se atingiu a coloração levemente amarelada, parou-se a titulação e adicionou-se 0,5 mL de solução aquosa de amido 1%. Continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração escura. Fez-se este procedimento em duplicata e um ensaio em branco e por fim retirou-se a média dos resultados. Por fim, calculou-se o índice de peróxidos (Moretto e Fett 1989).

2.3 Determinação do Índice de Material Insaponificável do Óleo de andiroba

Pesou-se cerca de 2,5 g da amostra de óleo, em seguida, adicionou-se 25 mL de hidróxido de potássio etanólico 0,5 N colocou-se em condensador de refluxo mantendo em ebulição por uma hora sob agitação constante. Após este período, transferiu-se o conteúdo para um funil de separação onde, adicionou-se 50 mL de água destilada e agitou-se. Logo após, adicionou-se 50 mL de éter etílico e agitou-se novamente. Após a separação das fases, removeu-se a fase aquosa e a fase etérea foi mantida em um erlenmeyer. Posteriormente retornou-se a fase aquosa para o funil de separação e repetiu-se a extração com éter por duas vezes. Por fim, descartou-se a fase aquosa e as fases etéreas foram transferidas para outro funil de separação. Lavou-se a fase etérea duas vezes com 20 mL de água destilada, e a fase aquosa foi descartada. Logo em seguida, lavou-se a fase etérea com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 N. A fase etérea foi lavada com água destilada para remoção de resíduo alcalino, até que não indicasse mais alcalinidade na fase etérea. A fase etérea foi transferida para um frasco que foi mantido em banho de areia até adquirir massa constante. Com base na massa inicial da amostra e na massa final de resíduo seco, calculou-se o teor de insaponificáveis (Moretto e Fett 1989).

2.4 Determinação da Densidade do Óleo de andiroba

Pesaram-se dois balões volumétricos de 5 mL previamente identificados. Depois, encheram-se até o menisco os balões com óleo de andiroba e pesaram-se novamente ambos. Por fim, calculou-se a

diferença entre as massas dos balões vazios com as dos balões cheios e determinou-se a densidade sabendo que esta é dada pela massa dividida pelo volume correspondente.

2.5 Determinação da Cadeia Graxa do Óleo de andiroba

A determinação da cadeia graxa do óleo de andiroba foi obtida através da técnica de cromatografia gasosa de alta resolução com detector de espectrômetro de massas (CG - EM). A princípio, realizou-se a preparação da amostra, isto é, foi feita a derivatização em ésteres metílicos. As amostras derivatizadas foram analisadas em CG-EM.

2.6 Sínteses de Biodiesel por Métodos Alternativos

Realizaram-se sínteses de biodiesel partindo de 60 gramas iniciais de óleo de andiroba e ainda utilizou-se como álcool em todas as reações o metanol (MeOH). Os demais parâmetros reacionais utilizados seguem na tabela abaixo.

TABELA 1 – Parâmetros Reacionais do Primeiro Método.

Primeiro Método: Transesterificação/Esterificação				
Síntese	Relação Molar (óleo/MeOH)	Tempo de Reação	Temperatura	Catalisador
1	1:12	6 horas	90° C	HCl
2	1:6	6 horas	90° C	HCl
3	1:6	18 horas	90° C	HCl

TABELA 2 – Parâmetros Reacionais do Segundo Método.

Segundo Método: Esterificação/Transesterificação								
Síntese	Relação Molar (óleo/MeOH)		Tempo de Reação		Temperatura		Catalisador	
	R-1	R-2	R-1	R-2	R-1	R-2	R-1	R-2
4	1:2	1:4	6 horas	2 horas	90° C	50° C	1% Fe ₂ (SO ₄) ₃	1% KOH
5	1:6	1:6	6 horas	4 horas	90° C	50° C	1% Fe ₂ (SO ₄) ₃	1% KOH
6	1:6	1:6	6 horas	4 horas	90° C	30° C	3% Fe ₂ (SO ₄) ₃	1% KOH

* Onde, R-1 representa a reação de esterificação e R-2 representa a reação de transesterificação.

2.7. Análise de Conversão por Cromatografia em Camada Delgada – Fase Normal

Utilizou-se uma placa cromatográfica de sílica gel 60 em alumínio da Merck (F254) com indicador de fluorescência. As amostras foram aplicadas com capilares de volume calibrado (2µL). A eluição foi feita com o sistema hexano: éter etílico: ácido acético (80: 16: 4), em uma cuba cromatográfica. Após a eluição, revelou-se a placa com uma solução etanólica de 20% de ácido fosfomolibdico, que foi aquecida a 150° C.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação dos Índices Físico-Químicos do Óleo de andiroba

Os índices físico-químicos foram determinados com o objetivo de mostrar o grau de conservação em que o óleo se encontra. Portanto, obtiveram-se os resultados conforme expostos na tabela 3.

TABELA 3 – Resultados Obtidos nas Determinações dos Índices Físico-químicos do Óleo de andiroba.

Índices Físico-Químicos				
Repetições	1	2	3	Média
Índice de Acidez (mg NaOH/ g óleo)	59,95	59,25	59,26	59,48
Índice de Peróxidos (meq/ kg óleo)	2,71	3,00	—	2,87
Material Insaponificável	1,13 %	1,20 %	—	1,16 %
Densidade (g/mL)	0,8784	0,8777	—	0,87805

Os índices de acidez e de peróxidos indicam o estado de conservação do óleo (Moretto e Fett 1998 apud Ferreira *et al.*), portanto vemos que este óleo em questão já se encontra em estágio de degradação bem elevado pois apresenta altíssimo índice de acidez. Deve-se levar em consideração que este estado de conservação está diretamente ligado ao método de armazenamento das sementes, ao período em que essas sementes passaram expostas ao ar e a umidade e também a forma de extração do óleo (Silveira *et al.* 2003).

3.2. Determinação da Cadeia Graxa do Óleo de andiroba

Foram identificados 99,65% dos ésteres metílicos de ácidos graxos contidos na amostra (conforme se observa na tabela 4). Dentre estes ésteres de ácidos graxos identificados pode-se observar que há uma predominância de ésteres de ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico (C18:1) apresentando 55,27 % da composição do óleo e o linoleico (C18:2) com 7,73 % . O óleo de andiroba analisado possui uma cadeia graxa de cadeia mais longa e insaturada, semelhante a observada para os óleos comestíveis como de soja.

TABELA 4 - Determinação da Cadeia Graxa do Óleo de andiroba

Ácidos graxos	Numeração	% Área
Palmitico	C16:0	28,32
Esteárico	C18:0	7,66
Oleico	C18:1 (cis 9)	55,27
Linoleico	C18:2 (cis,cis 9,12)	7,73
Araquídico	C20:0	0,83
Behênico	C22:0	0,18
Total	—	99,65

Com base nos ácidos graxos identificados e quantificados no óleo de andiroba calculou-se a massa molecular do óleo de andiroba levando em consideração que esses ácidos graxos são predominantes no óleo fazendo com que cerca de 99,6 % da massa do óleo seja devido a estes ácidos graxos determinados (Moretto e Fett 1989). Portanto determinou-se a massa molecular de cada ácido graxo ponderando a sua ocorrência resultando na massa molecular do óleo igual a 866,90 g/mol.

3.3. Sínteses de Biodiesel por Métodos Alternativos

3.3.1. Primeiro Método: Transesterificação/Esterificação

Realizaram-se as três primeiras sínteses de biodiesel de acordo com os parâmetros já citados e ao final de cada uma delas realizaram-se as análises de cromatografia em camada delgada - fase normal para verificação da conversão da reação e determinação da densidade como método alternativo de verificar se o biodiesel obtido é de boa qualidade e assim obtiveram-se os resultados conforme se segue.

✓ *Análise de Conversão por Cromatografia em Camada Delgada – Fase Normal*

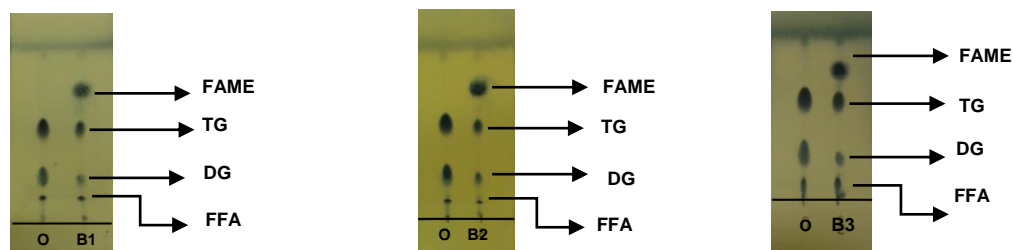


FIGURA 1 – Placas de CCD realizadas para as sínteses de biodiesel 1,2 e 3 do primeiro método. O: óleo de andiroba; B: biodiesel analisado

Conforme se observa na figura 1, tem-se que coexistem no biodiesel 1,2 e 3 os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) obtidos na reação; os triacilglicerídeos (TG); diacilglicerídeos (DG) e os ácidos graxos (FFA) que não foram completamente convertidos. Portanto qualitativamente pode-se afirmar que nenhuma das três sínteses se deu de forma completa e satisfatória, todavia sabe-se que boa parte da conversão ocorreu, pois se comprova a presença dos ésteres metílicos.

3.3.2. Segundo Método: Esterificação/Transesterificação

No segundo método de síntese de biodiesel seguiram-se os parâmetros já abordados; as reações ocorreram em etapas diferentes e desta forma fez-se a análise por CCD para cada reação de cada síntese para avaliar a conversão de cada reação e também, determinou-se a densidade no final das duas reações.

Análise de Conversão por Cromatografia em Camada Delgada – Fase Normal

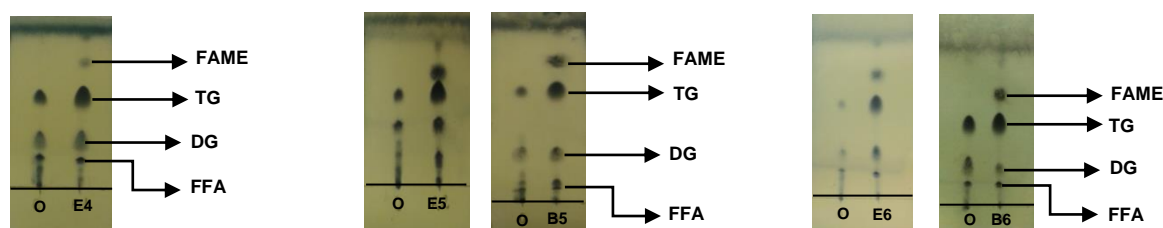


FIGURA 2 – Placas de CCD realizadas para as sínteses de biodiesel 4, 5 e 6 do segundo método. O: óleo de andiroba; E: produto da esterificação analisado; B: biodiesel analisado.

Conforme se observa na figura 2, novamente como nas sínteses do primeiro método tem-se que coexistem os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) obtidos nas reações e os triacilglicerídeos (TG); diacilglicerídeos (DG) e os ácidos graxos (FFA) que não foram completamente convertidos. Portanto qualitativamente pode-se afirmar que nenhuma das três sínteses se deu de forma completa e satisfatória, todavia sabe-se que boa parte da conversão ocorreu, pois foi possível observar a formação de ésteres metílicos. É possível salientar que na quarta síntese não foi possível fazer a análise por CCD e pela densidade, pois não foi possível ao fim da reação de transesterificação recuperar o biodiesel após a fase de tratamento.

Como citado anteriormente, determinou-se ainda a densidade de cada biodiesel obtido nas reações sobre diferentes condições para verificar a conversão em ésteres metílicos. Os resultados foram os contidos na tabela 5.

TABELA 5 – Densidade dos Produtos Reacionais das Sínteses do Primeiro e Segundo Método.

Primeiro Método: Transesterificação/Esterificação		Segundo Método: Esterificação/Transesterificação	
Síntese	Densidade	Síntese	Densidade
1	0,89059 g/mL	4	—
2	0,88953 g/mL	5	0,90401 g/mL
3	0,89194 g/mL	6	0,90356 g/mL

Pela análise da densidade, foi possível comprovar que o biodiesel obtido nas reações não possui boa qualidade, pois como se observa na tabela 5, a densidade está bem elevada quando comparada com a densidade do óleo e acrescenta-se ainda que para o segundo método claramente se observa que a densidade é bem maior, o que permite ainda afirmar que o primeiro método, além de ter maior reprodutibilidade possui maior desempenho na conversão.

4. Conclusão

Conclui-se do ponto de vista reacional que o primeiro método ganha destaque por apresentar produtos com maior grau de conversão e, portanto com maior eficiência. Outra vantagem que se observa no primeiro método é que este possui um número menor de etapas tendo em vista que as reações de transesterificação e esterificação sobre catalise ácida ocorrem simultaneamente exigindo apenas uma etapa de tratamento. Todavia o primeiro método necessita de temperatura muito mais elevada quando comparada ao segundo método que pode ser feita a transesterificação até a temperatura ambiente. Do ponto de vista econômico o segundo método não é indicado uma vez que as reações ocorrem separadamente precisa-se de etapas extras de tratamento e de reagentes diferentes nas reações o que simboliza um custo a mais. De modo geral, não se conseguiu obter um biodiesel com boa qualidade como se esperava e isso se deve provavelmente por utilizar um óleo bruto, sem passar por um refino prévio. No caso, o óleo de andiroba residual possui um teor de insaponificáveis (limonóides) bastante elevado, o que pode resultar em reações secundárias.

5. Referências Bibliográficas

- Ferreira, E.S.; Lucien, V.G.; Silveira, C.S. 2001. Estudo Físico-químico do Óleo Fixo Extraído da Semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.). pp. 558-560. In: *Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Lavras, Minas Gerais.
- Goldemberg, J. 2009. Biomassa e Energia. *Química Nova*, 32: 582-587.
- Mello, A.F. 2002. O Futuro da Amazônia. Dilemas, oportunidades e desafios no limiar do século XXI. Editora da UFPA, Belém, 178 pp.
- Moretto, E.; Fett, R. 1989. *Óleos e Gorduras Vegetais – processamento e análises*. Ed. da UFSC, 2ª edição. Florianópolis, Santa Catarina, 179 pp.
- Moretto, E.; Fett, R. 1998. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. 1 ed. São Paulo: Livraria Varela, 149 pp.
- Silveira, B.I.; Carioca, C.R.F. 2003. Estudos da Hidrólise de Óleo de Andiroba com Enzimas Imobilizadas. In: *Anais do XIV Simpósio Nacional de Fermentação*. Florianópolis, 7 pp.