

AVALIAÇÃO CINÉTICA DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PEQUI

R. C. M. Santos^a, P. C. Gurgel^a,

R. V. V. Lopes^a e M. J. Sales^b

^a Faculdade do Gama (FGA) - Universidade de Brasília, Gama, Distrito Federal - Brasil

^b Instituto de Química (IQ) – Universidade de Brasília, Distrito Federal - Brasil

Informações de contato

raflem.christian@gmail.com

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível obtido a partir da reação de transesterificação, onde os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais são convertidos em ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e separados da glicerina contida na matéria prima. Esta reação acontece na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático e um agente transesterificante, como o álcool metílico ou etílico. Este biocombustível é renovável, biodegradável, essencialmente livre de impurezas e possui uma grande capacidade de queima limpa. Por esses motivos, várias espécies oleaginosas estão sendo estudadas para o seu aproveitamento na conversão dos seus óleos em biodiesel como, por exemplo, o pequi. Esta fruta nativa do cerrado brasileiro pode ser encontrada em quase toda a região do Centro-Oeste do Brasil e sua maior ocorrência é no estado de Goiás, onde é possível encontrar todas as variedades deste fruto. Do pequi é extraído um óleo que apresenta em sua composição majoritária os ácidos graxos palmítico e oléico. O presente trabalho tem por objetivo principal, a obtenção de biodiesel, via catálise homogênea ácida, observando o efeito do tempo de reação no rendimento final. Foram feitas reações nos tempos de 4, 8, 12 e 24h a fim de avaliar a cinética de obtenção do biodiesel do óleo em estudo. Os resultados mostraram que com o aumento do tempo de reação de 4 para 24h, o rendimento aumentou cerca de 45%.

Palavras chaves: Biodiesel, biocombustível, biomassa, óleo de pequi, transesterificação.

NOMENCLATURA

AOCS	American Oil Chemists's Society
CH ₂	Metileno
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potássio
MeOH	Metanol
NaCl	Cloreto de Sódio
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente aumenta a demanda por novas fontes de energia que não sejam de origem fóssil. No Brasil, existe a predominância da hidroeletricidade e devido a atual crise hídrica do país, outras fontes de energias renováveis estão ganhando mais destaque. Em 2017, no Brasil, aproximadamente 40% de sua energia interna é advinda de recursos renováveis e uma das opções de aumento dessa porcentagem se da por estudos de uso

de biomassas para gerar energia, como por exemplo, a produção de biocombustíveis [1].

Um dos grandes destaques na utilização de biocombustíveis e na expansão desta área de produção de energia é a possibilidade de utilização de recursos naturais abundantes no planeta, como materiais lignocelulósicos para a produção de etanol ou fontes de lipídios, como espécies oleaginosas, para a produção de biodiesel [2].

Os biocombustíveis são produzidos principalmente a partir da conversão da biomassa em algum tipo de derivado como o etanol, biodiesel, biogás, bio-óleo, a fim de utilizar a energia disponível que a biomassa pode oferecer. Os recursos oferecidos pela biomassa são abundantes e sua energia consegue fornecer em qualquer lugar, cerca de 4% a 25% da energia necessária para abastecer os Estados Unidos, um dos maiores consumidores de energia, além de que, a biomassa disponível fornece uma quantidade maior de energia do que a energia convertida de fontes solares e eólicas, apresentando como uma grande vantagem, seu baixo custo [3].

Uma das formas de utilização da biomassa para a produção de biocombustíveis acontece pela

conversão dos lipídios presentes nas espécies oleaginosas em biodiesel. O biodiesel é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ricos em diferentes tipos de ácidos graxos, na presença de catalisadores [4]. Este biocombustível atua principalmente como forma de substituição do diesel oriundo do petróleo, evitando, principalmente, a descarga de gases poluentes após sua combustão e também diminuindo a dependência do Brasil sobre os países exportadores de petróleo, estimulando o desenvolvimento de produções rurais [5].

O processo de transesterificação é uma reação em que as moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um tipo de álcool para formar ésteres de ácidos graxos, o biodiesel, além do glicerol, produto utilizado em outros processos industriais [5,6]. O método industrial mais utilizado para a produção deste tipo de biocombustível é a catálise básica, utilizando KOH ou NaOH como catalisador homogêneo e MeOH como o agente transesterificante [7]. Além deste tipo de catálise, também se utiliza a rota ácida etanoica, tendo como principal catalisador o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e como agente transesterificante o etanol, esta rota foi estudada neste trabalho. A escolha do melhor catalisador se dá pelo estudo do óleo bruto, aplicando-se análises de índice de acidez e índice de saponificação [8,9].

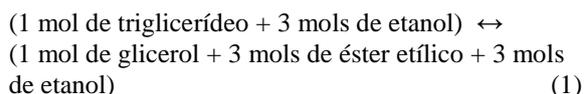
Para a obtenção de biodiesel, diversos tipos de óleos vegetais são utilizados, como os de soja, girassol, milho, amendoim, oliva, canola e do pequi, objeto de estudo deste trabalho. O pequi é um fruto oriundo da árvore da família cariocaráceas, mais conhecida como piquizeiro. Sua maior ocorrência se dá em vegetações com características de campos, cerrado e cerradão, encontrados principalmente na Bahia, Distrito Federal, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso e São Paulo. Os frutos jovens possuem um caroço que é removido e utilizado para alimentação ou para extração de óleos, onde de sua polpa é extraído o óleo rico em ácidos graxos utilizados para conversão em biodiesel [10]. Em sua composição principal, o pequi apresenta cerca de 25% de ácido palmítico e de 20% de ácido graxo oléico.

Este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel a partir do óleo de pequi, utilizando catálise homogênea ácida por rota etanoica. A obtenção foi feita em diferentes tempos de reação, 4, 8, 12 e 24h, com o intuito de avaliar a cinética de obtenção deste biocombustível assim como os rendimentos da reação por meio da análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H).

MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de pequi utilizado foi adquirido da empresa Mundo dos Óleos, com pureza de 99%. O ácido sulfúrico, álcool etílico e o álcool isopropílico foram adquiridos da Isofar.

A reação padrão para obtenção do biodiesel é apresentada na Equação 1.



No entanto, óleo e álcool foram utilizados na proporção 1:30, os quais estão descritos na Tabela 1. Esta proporção foi utilizada devido ao caráter reversível deste tipo de reação, o excesso do agente transesterificante permite melhor conversão em ésteres e aumenta a taxa de separação do glicerol presente no óleo [11]. O ácido sulfúrico foi utilizado na proporção de 10% p/p do óleo.

Tabela 1. Quantidade dos reagentes utilizados na reação.

Reação (horas)	Óleo (gramas)	Etanol (gramas)	H ₂ SO ₄ (gramas)
4	40,02	61,71	4,04
8	30,01	46,44	3,18
12	30,17	46,36	3,15
24	30,08	46,32	3,15

As reações foram realizadas sob agitação magnética, aquecimento, balão volumétrico, refluxo de água, termômetro e condensador. Todas as reações foram mantidas a 80 °C, em banho de óleo mineral. O aparato utilizado para realizar as reações é mostrado na Figura 1.

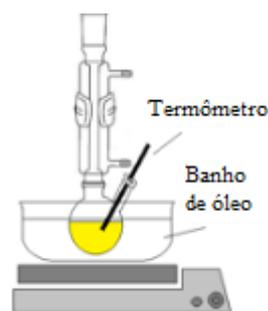


Figura 1. Aparato utilizado para realização das reações [12].

Para determinar o índice de acidez da amostra, foi utilizado o método de titulação da American Oil Chemists' Society (AOCS) Cd 3d-63 [13], onde a amostra foi titulada com solução padrão 0,1 mol L⁻¹ de KOH em álcool isopropílico, utilizando 1 g de óleo de pequi dissolvido em 125 mL de solvente em proporção 1:1 v/v de mistura de tolueno e álcool isopropílico. A solução padrão de KOH é titulada primeiramente utilizando a fenolftaleína como indicador, até o aparecimento de uma cor rosada. O índice de acidez é dado pela Equação 2, onde A é o volume da solução titulante gasta na titulação da amostra em mL, B é o volume da solução titulante gasta na titulação do branco em mL e C é a concentração da solução titulante em mol L⁻¹. A

Equação 2 mostra como o cálculo do índice de acidez (IA) é feito.

$$IA = \frac{(A-B) \cdot C \cdot 56,1}{m} \cdot \text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \text{ de amostra} \quad (2)$$

Depois de finalizadas, as reações foram lavadas com solução 15% NaCl aquosa, em duplicata, para a certificação de que todas as impurezas e os outros componentes presentes na reação fossem separados do biodiesel. Neste caso pesou-se 7,5 g de NaCl para 500 mL de água destilada.

Para avaliar a conversão reacional da transesterificação, foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN ¹H. As amostras foram analisadas em um espectrômetro Brunker Avancer III HD, 14 T e frequência de 600 MHz, utilizando o clorofórmio deuterado como solvente e referência dos espectros.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O índice de acidez foi verificado para analisar a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo de pequi. Os óleos que apresentam índice de acidez maior que 2 mg de KOH por grama de amostra são considerados óleos que possuem alto índice de ácidos graxos livres, impossibilitando uma boa conversão na reação de transesterificação [14]. O óleo de pequi utilizado neste trabalho apresentou índice de acidez de 1,7 mg KOH/g, então, sua composição apresenta um valor razoável de ácidos graxos livres, mas que se encontram dentro do limite para uma boa conversão.

Para a análise da conversão do biodiesel, foi empregado o método descrito por Guesti *et al* (2007), que utilizou duas faixas do espectro do biodiesel obtido através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para fazer o cálculo do rendimento da reação. Neste método o sinal entre 4,10 e 4,20 ppm indica os prótons metílicos do glicerol e o agrupamento de CH₂ pertencente ao grupo etóxi formado, o biodiesel (I_{TAG+FAEE}), e entre 4,25 e 4,35 ppm encontram-se os prótons metílicos de glicerol (I_{TAG}) [15]. Quando se analisa um espectro gerado por RMN ¹H de um biodiesel etílico, é possível definir sua completa conversão quando o espectro apresentar apenas sinais dos prótons etoxila, em 4,12 ppm [16]. Na Figura 2, é possível observar a conversão em biodiesel com a mudança dos picos entre 4,0 e 4,5 ppm do óleo de pequi antes da reação (a) para o óleo transesterificado (b), onde o pico presente neste intervalo sofre um aumento, representando os ésteres etílicos formados.

Para o cálculo do rendimento das amostras (%C_{EE}), foi utilizada a Equação 3:

$$\%C_{EE} = \frac{4(I_{TAG+FAEE} - I_{TAG})}{4(I_{TAG+FAEE} - I_{TAG}) + 12I_{TAG}} \quad (3)$$

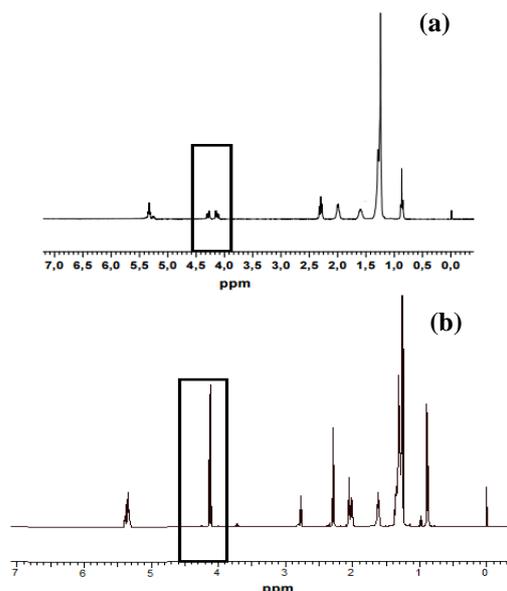


Figura 2. (a) Espectro do óleo de pequi [17] e (b) Espectro do biodiesel etílico de pequi.

A ampliação dos espectros, como mostrada na Figura 3, exemplifica como é analisada a cinética de obtenção do biodiesel. O quarteto que está entre 4,25 e 4,35 ppm (picos do lado esquerdo da figura) sofre uma diminuição da sua área de acordo com o aumento da conversão, isso implica que o glicerol que estava ligado aos ésteres do óleo estão sendo separados, permitindo a conversão em biodiesel. A área dos picos entre 4,10 e 4,20 ppm (picos do lado direito da figura) sofre um aumento, pois essa faixa compreende o grupo etóxi formado, que são os ésteres etílicos, indicando o aumento da presença de biodiesel no espectro de acordo com o aumento da conversão. O quadripleto inicial (lado direito da figura) sofre modificações enquanto ainda houver sinais de glicerol ligado ao grupo etóxi, como observado no espectro de 50% de conversão, onde ao lado do quarteto aparecem outros picos.

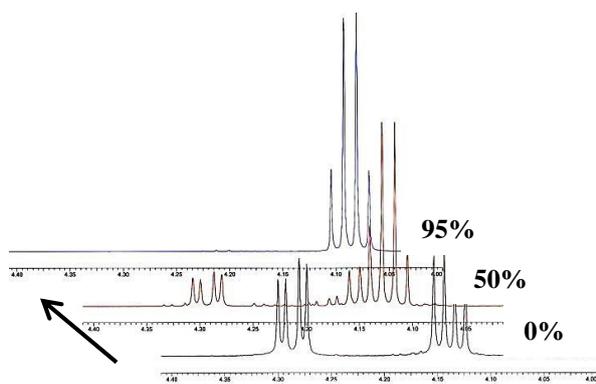


Figura 3. Acompanhamento da cinética de obtenção do biodiesel por RMN ^1H .

Na análise do rendimento da conversão foram utilizadas somente duas reações como parâmetros, 4h e 24h, pois os resultados obtidos com as reações de 8h e 12h se assemelham ao de 24h.

Para quantificar os ésteres etílicos utilizando os espectros obtidos pela técnica de RMN ^1H , vários estudos e rotas foram propostas desde 2004 por Neto e colaboradores. Em suas análises, a área estudada do espectro compreendia a região entre 4,0 a 4,5 ppm [18]. As conversões do biodiesel foram calculadas utilizando a área referente aos picos citados anteriormente segundo o método proposto por Guesti *et al* (2007), empregando como resposta analítica a razão entre a área do grupo dos prótons metílicos do glicerol e a área da soma entre os prótons metílicos de glicerol e dos prótons de CH_2 do grupo etóxi [12]. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Conversão em biodiesel em tempos de reação diferentes.

Tempo de reação (h)	C_{EE} (%)
4	50,0
24	95,0

Para a análise da cinética de obtenção do biodiesel, foi investigado o efeito do tempo de reação nas amostras, variando entre 4h e 24h. A conversão do biodiesel aumentou com o aumento do tempo de reação, como visto na Tabela 2. Foi verificado que com 4h de reação, aproximadamente 50% de biodiesel foi produzido e com 24h de reação, a conversão aumentou cerca de 45%. As reações de 8h, 12h e 24h apresentaram a mesma faixa de rendimento, entre 94-95%. A técnica utilizada para analisar a cinética de obtenção também pode identificar os intermediários formados durante o processo, como os prótons ligados a carbonos insaturados (5,3-5,5 ppm), grupo metilênico com carbono α (2,3 ppm), entre outros [19]. Essa análise se mostrou mais rápida e mais eficaz para a quantificação dos parâmetros do biodiesel.

As Figuras 4 e 5 apresentam as áreas integradas utilizadas no cálculo da conversão, referentes aos tempos de reação de 4 e 24h.

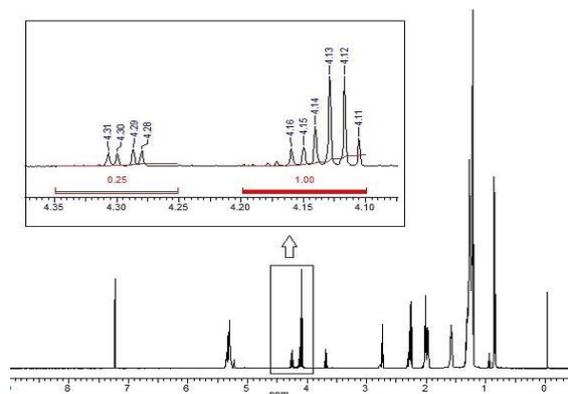


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do biodiesel obtido em 4h, com 50,0% de conversão.

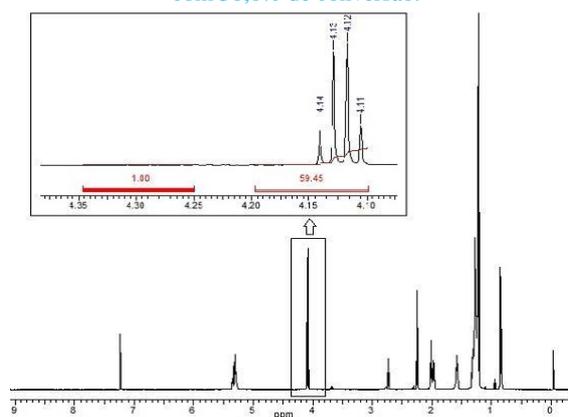


Figura 5. Espectro de RMN ^1H do biodiesel obtido em 24h, com 95,0% de conversão.

A principal diferença entre os dois espectros é a presença de picos entre 4,25 e 4,35 ppm, indicando a presença de prótons metílicos do glicerol que não foram convertidos em ésteres. Na Figura 4, observa-se um sinal entre 4,15 e 4,20 ppm do lado do quadrupeto, este sinal indica a presença do glicerol não convertido em biodiesel [18].

Com as Figuras 4 e 5 também é possível identificar outros compostos que estão presentes no espectro de um biodiesel como hidrogênios metilênicos no multipeto em 1,3 ppm além do multipeto que indica a presença de CH_3 terminal da cadeia graxa em 0,9 ppm, mostrando a versatilidade da técnica de ressonância para análises de estruturas moleculares de biocombustíveis.

CONCLUSÕES

A produção de biodiesel obtido a partir do óleo de pequi mostrou-se viável, pois seu índice de acidez está dentro do valor dito como confiável para a transesterificação ácida. A cinética de obtenção deste biocombustível indicou aumento de conversão mediante o aumento do tempo de reação, porém a conversão não foi considerável nos tempos de 8 e 12h de reação, obtendo-se resultados semelhantes a

conversão para reação de 24h, mostrando que para este tipo de reação, a partir de 8h a reação já está finalizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/Pibic pelo apoio e incentivo à pesquisa, disponibilizando o auxílio necessário para a continuidade do experimento, à Universidade de Brasília pela utilização dos laboratórios e aparelhos necessários para as análises e às professoras Andréia Costa Alves e Patrícia Regina Sobral Braga pelo auxílio na realização das reações.

REFERÊNCIAS

1. Ruffato-Ferreira, V. *et al.* A foundation for the strategic long-term planning of the renewable energy sector in Brazil: Hydroelectricity and wind energy in the face of climate change scenarios. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016.
2. Energy Information Administration; International Energy Outlook 2007, US Department of Energy, 2007.
3. Hinrichs, R. A.; Kleinbach, M.; Reis, L. B. *Energia e Meio Ambiente*. 2007, Brasil. 347 p.
4. Dabdoub, M. J.; Bronzel J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009. 3 p.
5. Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Techno.* 1999. 70 p.
6. Oliveira, D. M.; *et al.* Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratórios de química orgânica. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 5, 734-737, 2013.
7. Rinaldi, R.; *et al.* *Quim. Nova* 2007, 30, 1374 p.
8. Santos, A. P. B.; Pinto, A. C. *Química Nova na Escola*. 2009, 31, 58 p.
9. Miller, T. A.; Leadbeater, N. E. *Chem. Educator*. 2009, 14, 98 p.
10. Almeida, S. P. de; Silva, J.A. da. *Piqui e Buriti: Importância alimentar para a população dos Cerrados*. Embrapa, 1994. ISSN 0102-0021.
11. Geris, R.; *et al.* Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369, 2007.
12. Santos, K. N. Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*). 2016.
13. Aricetti, J. A.; Tubino, M. A visual titration method for the determination of the acid number of oils and fats: a green alternative. Instituto de Química, Universidade de Campinas. Brasil, 2012.
14. Felizardo, P.; *et al.* Production of biodiesel from waste frying oils. *Science Direct – Waste Management*. Junho, 2005. 487-494 p.
15. Ghesti, G. F.; *et al.* FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 5, p. 2475-2480, 2007.
16. Neto, P. R. C.; *et al.* Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
17. Schlemmer, D. Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita utilizando óleos vegetais como plastificantes. 2011.
18. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
19. Silva, T. A.; *et al.* Methyl and ethyl biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense Camb.*): Production and thermogravimetric studies. *Fuel*, v. 136, p. 10-18, 2014.