

SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE AMÊNDOAS DE TUCUMÃ PELO PROCESSO DE HIDRÓLISE-ESTERIFICAÇÃO

Autores : Kethellin Batista Miranda GALENO; Sergio Massayoshi NUNOMURA, Roberto FIGLIUOLO.

Identificação autores: Bolsista PIBIC/FAPEAM; Orientador INPA/CPPN, Co-orientador INPA/CPPN.

1. Introdução

Na região Amazônica, a maior parte da população reside no interior do estado, onde o abastecimento de energia elétrica acontece pela geração local por grupos geradores do ciclo diesel (Correia, 2005). O diesel normalmente tem que ser transportado por milhares de quilômetros, o que encarece significativamente o seu custo. Conseqüentemente, o acesso a energia elétrica nessas comunidades é restrito o que impõe uma grande limitação para o desenvolvimento humano das populações ali residentes.

Além disso, o diesel é um combustível de origem fóssil, não renovável, que contribui para o aumento do efeito de estufa no planeta. Por outro lado, o biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis que pode substituir completamente o diesel com amplas vantagens, inclusive com o impacto nas emissões de gases para o efeito estufa. O biodiesel é composto de uma mistura de ésteres de ácidos graxos oriundos de reações catalíticas de triacilgliceróis (óleo/gordura) com um álcool de cadeia curta (Marques *et al.*, 2008).

A principal forma de obtenção industrial de biodiesel nos dias de hoje ocorre pela transesterificação pela catálise básica homogênea, utilizando o metanol (via metílica) como álcool. Para que a transesterificação ocorra de forma satisfatória, os óleos devem possuir baixos teores de ácidos graxos livres, pois esses, durante o processo de transesterificação, podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos de saponificação, o que diminui a eficiência de conversão e dificulta a separação do biodiesel (Ferrari *et al.*, 2005).

Dentre as espécies oleaginosas nativas amazônicas existentes na vasta biodiversidade que são potenciais fontes de óleos para a produção de biodiesel, destaca-se o tucumã do Amazonas (*Astrocaryum aculeatum* G. F. W. Meyer), uma palmeira que é encontrada em grande abundância em áreas abertas. De suas amêndoas, pode ser extraído um óleo em alto rendimento. Contudo o óleo, normalmente é obtido com teores elevados de ácidos graxos livres, impossibilitando a produção de biodiesel pelo método mais comumente utilizado.

Devido à dificuldade de se obter óleos ou gorduras com baixo índice de acidez, faz-se necessário estudar métodos alternativos para a produção de biodiesel. A catálise ácida é aquela empregada com mais frequência nesses casos, porém existem vários inconvenientes do seu emprego como a temperatura e tempo mais elevados e uso de reagentes corrosivos e tóxicos.

Neste trabalho, avaliou-se o emprego de reações não convencionais na produção de biodiesel, envolvendo uma combinação de reações de hidrólise seguida de esterificação, empregando uma amostra de gordura de tucumã obtida com alto índice de acidez.

2. Material e Métodos

Obtenção dos óleos e gorduras

Os óleos analisados foram cedidos pelo pesquisador Roberto Figliuolo (CPPN) e obtidos a partir de amêndoas de tucumã, que passaram por diferentes tipos de conservação e tratamento. Os óleos foram extraídos por extração por solvente (hexano) num sistema piloto do tipo Soxhlet com capacidade para até 20 L. O hexano foi removido em rotaevaporadores (Fisatom modelo 802), sob vácuo, com aquecimento de até 50° C. Não foi realizado qualquer tratamento de refino (degomagem ou neutralização) nas amostras.

Caracterização físico-química dos óleos

As caracterizações físico-químicas aqui descritas foram realizadas no PIBIC anterior "Síntese do biodiesel etílico de óleo de amêndoas de tucumã com alto índice de acidez", executado no ano de 2009 pela mesma bolsista do projeto atual, "Síntese do biodiesel etílico de óleo de amêndoas de tucumã pelo processo de hidrólise-esterificação". Os óleos estudados foram caracterizados física e quimicamente, através da obtenção dos índices de acidez (IA), percentagem de ácidos graxos livres (AGL), iodo (II), peróxidos (IP), saponificação (IS) e determinação da matéria insaponificável (MI) utilizando as metodologias descritas por Moretto e Fett (1989) e pela AOAC (American Association of Analytical Chemist's, 2000).

Determinação da gravidade específica (densidade) do óleo e biodiesel

Foi realizada pela determinação do peso de um volume bem definido de óleo ou biodiesel, utilizando balões volumétricos de 5 mL e pesagem em balança analítica. Foram realizadas pelo menos três medições para uma determinada temperatura.

Cinética da reação de hidrólise

Num balão de fundo redondo de 250 mL, foram transferidos cerca de 10 g de amostra de gordura de tucumã e colocado sob aquecimento a 90 °C, sob agitação. Em seguida, foi feita a adição de etanol (anidro ou hidratado), catalisador e deixado sob refluxo para reagir. Em alguns casos, não foi utilizado etanol para a etapa de hidrólise. Alíquotas de 100 µL foram retiradas de tempos em tempos e submetidas a um tratamento pós-reacional com a adição de 100 µL HCl 1 M e extração com 600 µL de hexano. A fase superior, contendo biodiesel, foi então lavada pelo menos 3 vezes com água destilada e em seguida centrifugada por 20 min a 15.557 RCFs para eliminação de água residual. A conversão da amostra analisada em biodiesel foi realizada por cromatografia em camada delgada. A fase inferior foi descartada.

Processo de hidrólise-esterificação

A Etapa de hidrólise foi realizada empregando 60 g de amostra de gordura de tucumã a 90° C. Foi empregado etanol (anidro ou hidratado) e diferentes concentrações de catalisador ácido (H₂SO₄). O tempo de reação também foi variável. Ao final da reação, a fase inferior (contendo glicerina) foi descartada e a fase superior (contendo biodiesel) foi submetida à etapa de esterificação também a 90° C, empregando como catalisadores H₂SO₄ ou Fe₂(SO₄)₃, também por tempos variáveis. Ao final da etapa de esterificação, a fase superior foi lavada 3 vezes com água destilada, centrifugada a 15.557 RCFs para a remoção de água residual. O biodiesel obtido foi pesado para determinação do rendimento e a sua pureza e conversão foram analisadas pela análise da densidade e por cromatografia em camada delgada (CCD).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química dos óleos e gorduras

A caracterização físico-química da amostra disponível foi realizada no PIBIC anterior (2009), mas são aqui apresentadas (tabela 1), porque constituem parâmetros fundamentais na identificação do óleo. Pode-se observar que o índice de acidez da amostra é elevado, principalmente se comparado ao obtido de uma amostra de óleo de soja refinado que possui índice de 2,01 mg KOH/g óleo (pelo menos vinte vezes superior).

Tabela 1. Caracterização físico-química da amostra de gordura de tucumã

Índice de acidez	% de ácidos graxos livres	Índice de iodo	Índice de peróxido	Matéria insaponificável
43,77 mg KOH/g	22,14	10,43 g I ₂ /100 g	12,29 meq/kg	1,15 %

A densidade média da gordura de tucumã foi de 0,9134 g/mL. Desta forma um dos parâmetros fundamentais para avaliar a qualidade do biodiesel é a densidade, onde este deve possuir densidade inferior ao óleo de origem.

Cinética de hidrólise por catálise ácida com adição de 1 mL de água

No estudo cinético da reação de hidrólise, empregando 1 mL de água, foram avaliadas três concentrações diferentes de H_2SO_4 , 1, 2 e 5 M. Em nenhuma dessas concentrações, foi possível observar a hidrólise completa da gordura por CCD.

Cinética de reação de hidrólise - "etanol hidratado vs etanol anidro"

Foi comparado o emprego de etanol absoluto (anidro) e etanol hidratado (96 GL), onde foram realizados um estudo comparativo para verificar com qual álcool em que seria possível obter melhores conversões de ésteres etílicos. As condições utilizadas foram: concentração de catalisador H_2SO_4 1 M, proporção molar óleo/ álcool 1:12, a 90° C, por 6 h.

Tabela 2. Densidade do biodiesel obtido com etanol hidratado e absoluto.

	etanol hidratado	etanol absoluto
densidade (g/mL)	0,85742	0,85740

Observando os resultados obtidos com etanol hidratado (96 GL) e etanol absoluto (anidro), é possível verificar que não houve considerável diferença entre as duas densidades. Conseqüentemente, a qualidade das duas amostras de biodiesel obtida foi analisada por CCD e densidade, onde foi possível verificar semelhança entre as duas amostras.

Estudo cinético da síntese de biodiesel etílico pelo processo de hidrólise-esterificação

Esse estudo foi realizado para verificar o fenômeno da formação das fases na síntese de biodiesel. O estudo foi feito empregando as seguintes condições: concentração de catalisador H_2SO_4 1 M, proporção molar óleo/álcool 1:12, a 90° C. O monitoramento da reação foi realizado em intervalos de 5 minutos durante 60 minutos. Pela análise por CCD, foi observado que após 5 minutos de reação já havia presença de ésteres etílicos, justificando a rápida formação de fase.

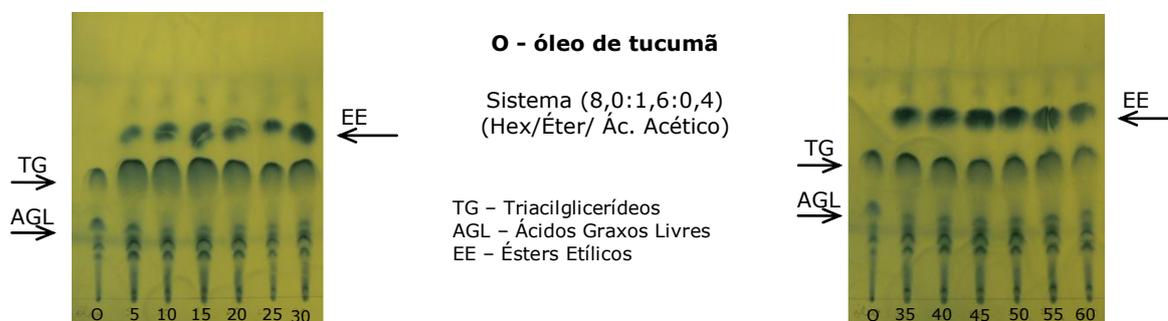


Figura 1. Análise do estudo cinético da primeira hora da reação de hidrólise-esterificação do óleo de tucumã em CCD.

Efeito da separação de fases na síntese de biodiesel etílico pelo processo de hidrólise-esterificação

Após o estudo cinético preliminar realizado anteriormente para determinar a formação dos primeiros ésteres etílicos, onde se verificou que nos primeiros 5 minutos de reação ocorria a formação de ésteres etílicos, decidiu-se pela realização de um novo experimento de síntese de biodiesel, com a remoção da fase inferior, antes da realização da etapa de esterificação. A reação iniciou com as seguintes condições: concentração de catalisador H_2SO_4 1 M na proporção molar óleo álcool 1:12, a 90° C. Após 20 minutos de síntese, a reação foi interrompida e a fase superior contendo material apolar foi transferido para outro balão. Em seguida, a este balão foi adicionado somente catalisador (1,80 mL) e a síntese prosseguiu totalizando o tempo reacional de 6 h. Obteve-se um biodiesel com bom rendimento, 80,4 % e qualidade (densidade 0,8591 g/mL).

Esterificação dos ácidos graxos utilizando catalisador heterogêneo

A fim de verificar o comportamento do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (catalisador heterogêneo) na etapa de esterificação, realizou-se uma esterificação direta da amostra de gordura de tucumã com as seguintes condições: quantidade de catalisador/óleo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (0,3420 g), proporção molar óleo/álcool 1:12, 90° C e tempo reacional de 6 h. Em seguida, a amostra esterificada obtida foi filtrada sob vácuo com objetivo de recuperar o catalisador utilizado. A análise por CCD (figura 2) permitiu confirmar que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi capaz apenas de esterificar apenas os ácidos graxos livres, e desta forma ainda estavam presentes em quantidades significativas triacilglicerídeos. Justificando o valor elevado de densidade (0,9014 g/mL) quando comparado com as sínteses anteriores.

Síntese de biodiesel etílico pelo processo de hidrólise-esterificação, com separação de fases e utilizando catalisadores homogêneo e heterogêneo

Considerando os resultados alcançados, decidiu-se pela síntese de biodiesel, combinando a reação de hidrólise, seguida de esterificação, empregando catalisadores homogêneo (H_2SO_4) e heterogêneos [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] para a etapa de hidrólise e esterificação, respectivamente. A síntese foi iniciada utilizando as seguintes condições: concentração de catalisador H_2SO_4 1 M, proporção molar óleo/álcool 1:12, a 90° C. Após 20 minutos de síntese, a reação foi interrompida e a fase superior contendo material polar foi transferida para outro balão de fundo redondo. Em seguida, a esse balão, foi adicionado somente catalisador 0,3420 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ e a síntese prosseguiu totalizando um tempo reacional de 6 h. Obteve-se um rendimento global de 86,2% e um biodiesel de baixa qualidade com densidade de 0,8774 g/mL, indicando que a conversão não foi completa (figura 2).

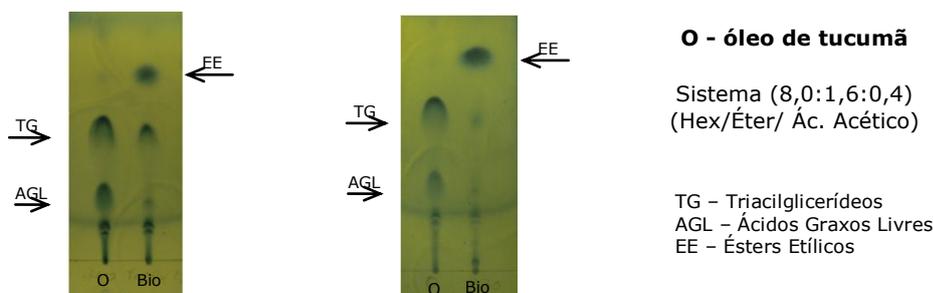


Figura 2. À esquerda, CCD do produto da reação da esterificação e à direita, CCD produto da reação de hidrólise-esterificação empregando catalisador homogêneo e heterogêneo.

Para melhorar a qualidade do biodiesel e conseqüentemente a conversão em biodiesel, o procedimento foi repetido, porém ao invés de aguardar 20 minutos para a etapa de hidrólise, interrompeu-se a etapa de hidrólise após 1 hora. Após concluir a etapa de esterificação, com as mesmas condições acima e o tratamento pós-reacional, o biodiesel obtido possuía um qualidade superior com densidade de 0,8670 g/mL, indicando uma melhor conversão em biodiesel.

4. CONCLUSÃO

Com o trabalho realizado, foi possível observar que é possível converter óleos das amêndoas de tucumã em biodiesel, a partir de amostras que possuem alto índice de acidez na produção de biodiesel, associando reações de hidrólise e esterificação. Contudo as condições ainda precisam ser otimizadas para obter um biodiesel de melhor qualidade, que corresponda a uma conversão completa em biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

- Correia, J.C. 2005. Atendimento energético a pequenas comunidades isoladas: barreiras e possibilidades. *T&C Amazônia* 6: 30-35.
- Barbosa, B.S., Koolen, H.H.F., Barreto, A.C., Silva, J.D., Figliuolo, F., Nunomura, S.M. 2009. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. *Acta Amazônica* 39: 371-376.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. 2005. Biodiesel de Soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova* 28(1): 19-23.

- Froehner, S.; Leithold, J. e Lima Jr., L. F. 2007. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova* 30(8): 2016-2019.
- Horwitz, W. 2000. Official Methods of Analysis of AOAC International. Editor Horwitz, W. AOAC International, Maryland, EUA, 17 edição, volume 2.
- Marques, M.V.; Silva, C.F.G.; Naciuk, F.F. *et al* 2008. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. *Revista Analytica* 33: 72-86.
- Moretto, E.; Fett, R. 1989. *Óleos e gorduras vegetais - Processamento de análises*. Ed. da UFSC, 2ª edição. Florianópolis, Santa Catarina, 179 pp.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9(1): 199-210.