

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE BABAÇU USANDO ÓXIDO DE CÁLCIO COMO CATALISADOR

B. R. FREITAS¹, P. C. ALMEIDA¹, C. C. A. PEREIRA², P. H. FIDÊNCIO², J. D. FABRIS³,
V. P. FERRAZ³

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Pós-graduação em Biocombustíveis

³ Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, Departamento de Química, Belo Horizonte-MG

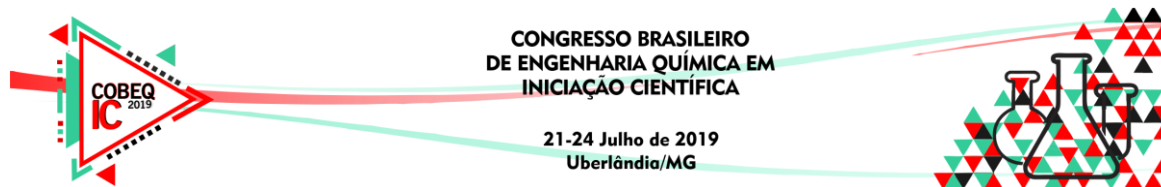
E-mail para contato: barbara.rodrigues95@hotmail.com

RESUMO – Biodiesel é constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, produzidos por transesterificação de triacilgliceróis, na reação com álcoois de cadeias moleculares curtas em presença de um catalisador. O Brasil apresenta em sua extensão várias espécies vegetais oleaginosas tanto nativas quanto exóticas que possuem grande potencial para extração de óleo para produção de biodiesel. Neste trabalho serão avaliadas as propriedades do óleo de Babaçu, palmeira nativa do cerrado brasileiro, para otimizar a síntese de biodiesel empregando a catálise heterogênea. A reação de transesterificação para a produção de biodiesel foi realizada sob refluxo, evitando assim perdas, com agitação magnética e temperatura do meio reacional de 60°C. Os catalisadores, CaO, foram calcinados por 4 horas nas temperaturas de 200, 600, 800 e 1000°C e utilizados juntamente com óleo de babaçu vegetal e metanol PA, com as relações óleo:metanol de 1:100, 1:30 e 1:20 com tempo reacional de 180 min. As melhores condições reacionais foram encontradas com o catalisador calcinado por 4 horas a 800°C e razão molar óleo:álcool de 1:100. Obteve-se aproximadamente 99,9% de conversão de ésteres.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da necessidade de combustíveis e o surgimento da preocupação com maior intensidade de pautas críticas de temas ambientais, além da instabilidade política e econômica do mercado de combustíveis fósseis, surge a necessidade de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para geração de novos combustíveis de fontes renováveis, dentre eles destacam-se os biocombustíveis. Principalmente, o biodiesel, um biocombustível que apresenta características físico-químicas semelhantes ao diesel e atualmente já se faz presente no diesel comercial (Colombo *et al.* 2016).

Quimicamente, o biodiesel constitui-se de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, produzidos por transesterificação de triacilgliceróis, na reação com álcoois de



cadeias moleculares curtas. O processo leva à coprodução de glicerina. A reação de transesterificação é realizada na presença de um catalisador (Bevilaqua, 2011).

A catálise heterogênea tem sido alvo de pesquisas no meio acadêmico e industrial, pois facilita a purificação dos monoésteres, o que resulta em processos mais limpos, devido à direta remoção do material do meio pós-reacional. Permite também a reciclagem e a reutilização do catalisador em etapas de ciclos subsequentes de transesterificação (Macedo, 2015). Recentemente, estudos em que se utiliza o óxido de cálcio (CaO) como catalisador têm ganhado destaque, devido ao baixo custo de produção e alta basicidade, a conversão de óleo vegetal em biodiesel através da reação de transesterificação, com o CaO como catalisador fornece uma conversão máxima de 95% (Colombo *et al.* 2016). Assim, oleaginosas como a palmeira de babaçu, pode ser usada para o emprego da catálise heterogênea, na obtenção de biodiesel.

Segundo Lima et al. (2007), o óleo de babaçu pode gerar uma produção de biodiesel com características físico-química adequadas, devido a sua alta porcentagem de ácido láurico, cerca de 44%. Pelo fato destes ésteres apresentarem cadeias moleculares curtas, assim facilita a interação com o catalisador. Assim, o óleo de babaçu se mostra promissor para a produção de biodiesel, pois, possui boa estabilidade à oxidação, devido à grande quantidade de ésteres saturados no óleo vegetal, como o miristato, palmitato e, principalmente, o laureato (Santos, 2008), e outras características físico-químicas que o tornam altamente recomendável para utilização em motores de ciclo diesel, pois atendem as exigências da ANP. O óleo utilizado na pesquisa provém da região da Bacia do Rio Pandeiros, Norte de Minas gerais, envolvendo os municípios de Januária, Bonito de Minas e Cônego Marinho, região com problemas socioeconômicos e alto índice de pobreza. Com esse estudo busca-se ajudar pequenos produtores e populações de baixa renda, agregar valor aos produtos nativos e gerar uma energia alternativa.

2. METODOLOGIA

2.1 Obtenção do Óleo de Babaçu

O fruto de babaçu foi coletado na zona rural nos municípios de Januária e Bonito de Minas, Norte de Minas Gerais. As sementes para a retirada do óleo foram extraídas nas cooperativas dessas comunidades, essa atividade complementa a renda familiar de trabalhadoras rurais, denominadas as quebradeiras de coco, grupo comum em regiões de babaçuais. Extraíu-se o óleo pelo método de extração a frio por meio de prensagem com auxílio de uma prensa mecânica e depois centrifugado por 15 minutos a 3.500 rpm para separação das impurezas.

2.2 Caracterização físico-química do óleo e biodiesel de babaçu

As propriedades físico-químicas analisadas estão entre as especificações exigidas pelos órgãos competentes para averiguar a qualidade do óleo e biodiesel. No Brasil ainda não há regulamentação para o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, contudo, a determinação de alguns parâmetros se mostram importantes para a qualidade do produto final.



Índice de acidez (IAC): O índice de acidez mostra a condição de conservação da amostra e se define como o nº de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres uma grama do óleo. Após a realização do procedimento em escala de bancada, observou-se o volume de NaOH gasto e posteriormente realizado os cálculos de acordo com a Equação 1 (Instituto Adolfo Lutz, 1985):

$$IAC = \frac{v * f * 5,61}{P} \quad (1)$$

Onde, v = volume (em ml) da solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação, f= o fator de correção da solução de hidróxido de sódio e P = peso da amostra (em g).

Índice de peróxido (IPer): mostra o grau de oxidação do óleo, o procedimento é realizado em escala de bancada. A Equação 3 a seguir mostra como ocorreu a realização dos cálculos, de com acordo Instituto Adolfo Lutz (1985) temos:

$$IPer = \frac{(A - B) * M * f * 1000}{P} \quad (2)$$

Em que A = volume (em ml) da solução de Na₂S₂O₃ 0,05 M gasto na titulação da amostra; B= volume (em ml) da solução de Na₂S₂O₃ 0,05 M gasto na titulação do branco; M = molaridade da solução de Na₂S₂O₃; n = carga do cátion ou ânion, hidrogênio ionizáveis, etc; f= fator de correção de Na₂S₂O₃; P = massa (em g) da amostra.

Viscosidade dinâmica e cinemática: A viscosidade dinâmica foi obtida usando um viscosímetro, marca Brookfield, modelo DVIII, sob temperatura de 40°C. A viscosidade cinemática foi determinada a partir da seguinte equação:

$$\text{Viscosidade cinemática} = \frac{\mu}{\rho} \quad (3)$$

Em que μ = viscosidade dinâmica a 40°C e ρ = densidade.

2.3 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação para a produção de biodiesel foi realizada sob refluxo, evitando assim perdas, com agitação magnética e temperatura do meio reacional de 60°C. Os catalisadores, CaO, foram calcinados por 4 horas nas temperaturas de 200, 600, 800 e 1000°C, foram utilizados juntamente com óleo de babaçu vegetal e metanol PA, com as relações óleo: metanol de 1:100, 1:30, 1:20 com tempo reacional de 180 min. O biodiesel sintetizado foi analisado por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG/EM). As medidas foram realizadas em um cromatógrafo HP7820A equipado com detector por ionização em chama.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do óleo e biodiesel de babaçu

O óleo utilizado no estudo apresentou uma boa qualidade, uma vez que o índice de

acidez e de peróxido se encontram dentro do limite estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que determina alguns parâmetros para óleos e gorduras vegetais. Alguns desses parâmetros estabelecidos são importantes para a qualidade do produto de interesse, os ésteres metílicos. O Biodiesel analisado foi o de maior rendimento reacional, condições com o catalisador calcinado por 4 horas a 800°C e razão molar óleo:álcool de 1:100 (Tabela 2), como podemos observar na Tabela 1 o biodiesel encontra-se dentro das especificações estabelecidas pelo ANP **07/2008**. Essas especificações são para dimensionar a qualidade do produto final.

.Tabela 1: Caracterização físico-química do óleo e biodiesel de babaçu

Parâmetros	Óleo	ANVISA	Biodiesel	ANP,2008
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	2,61	Máximo 4,0	0,49	0,5
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	1,89	Máximo de 15	2,05	-
Viscosidade dinâmica, 40°C (mPa.s)	37,0	-	3,0	2,5 a 5,5
Viscosidade cinemática, 40°C (mm²/s)	40,22	-	3,42	3,0-6,0

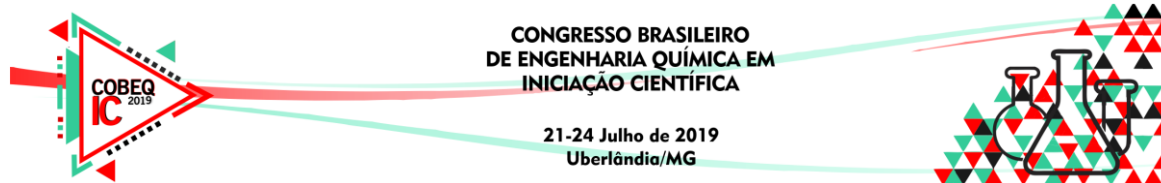
3.2 Produção do biodiesel de babaçu

Os resultados de porcentagens de ésteres metílicos em todas as condições reacionais testadas encontram-se na Tabela 2, a seguir:

Tabela 2 - Parâmetros reacionais da reação de transesterificação utilizando 8% de catalisador, tempo de reação de 3 h e temperatura de reação 60°C.

Amostras	Parâmetros		
	Temperatura de calcinação do CaO	Razão molar óleo:metanol	Porcentagem de ésteres (%)
1	1000°C	1:100	83,22
2	1000°C	1:30	92,58
3	1000°C	1:20	94,43
4	800°C	1:100	99,89
5	800°C	1:30	93,93
6	800°C	1:20	87,3
7	600°C	1:100	84,97
8	600°C	1:30	90,1
9	600°C	1:20	79,99
10	200°C	1:100	87,76
11	200°C	1:30	80,75
12	200°C	1:20	73,69

As melhores condições reacionais foram encontradas com o catalisador calcinado por 4 horas a 800°C e razão molar óleo:álcool de 1:100. As reações foram conduzidas 8% de catalisador, em relação ao óleo, sob uma temperatura do meio reacional de 60°C, com tempo de reação de 180 min. Obteve-se aproximadamente 99,9% de conversão de ésteres.



Escolha do óleo: Comprovando informações da bibliografia, o óleo de babaçu apresenta potencial para produção de biodiesel. As propriedades físico químicas e o teor de ésteres de 99,86% estão dentro das normas da ANP, sendo que a conversão exigida é de 96,5% de ésteres.

Ação químico- catalítico: Liu (2008), obteve uma conversão maior que 95 % de ésteres, utilizando como catalisador o CaO, reação com duração de 180 minutos. Comparando com os resultados obtidos nesse estudo com os da literatura, obtivemos resultados satisfatórios, de forma que foi verificada a eficiência químico-catalítica desse catalisador.

Razão molar: A razão molar mínima encontrada na literatura científica é 1:6, óleo: álcool. Entretanto, razões molares menores podem influenciar na separação das fases do produto final (Meher et al., 2006). Logo, deve-se encontrar uma razão equilibrada, para se ter alto rendimento e fácil separação do éster e do glicerol. Dentre as razões escolhidas para esse estudo, a melhor foi a 1:100, alta comparada ao valor mínimo da bibliografia. Mas o biodiesel final dessa condição operacional apresentou qualidade, de acordo com as especificações da ANP.

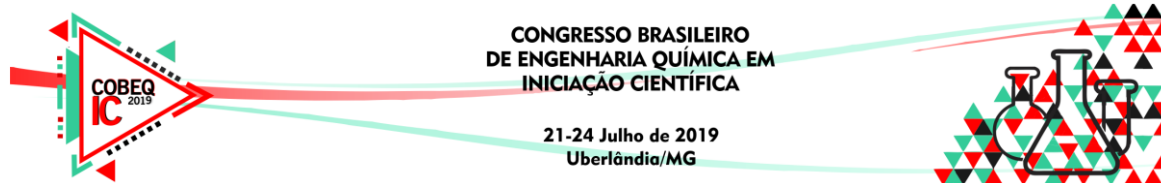
Temperatura de calcinação: De acordo com Almerindo (2010), o aumento na conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos é proporcional ao aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores, a maior temperatura testada foi de 1000°C. O autor correlaciona essa proporcionalidade com o diâmetro dos poros do catalisador, que também é proporcional a temperatura. Neste estudo nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorreu também alta no teor de ésteres, tal fator provavelmente está ligado a mudanças na estrutura e na morfologia do CaO. Na temperatura de 1000°C, por ser muito elevada, ocorreu a diminuição do teor de ésteres, uma vez que quanto maior a temperatura mais profundas as mudanças no calcinado, o que deve ter afetado a atividade catalítica do óxido de cálcio. A média das reações em que o CaO foi calcinado a 800°C apresentou um maior teor de ésteres do que as outras temperaturas estudadas.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o óleo de Babaçu apresenta potencial químico na reação de transesterificação para produção de biodiesel, apresentando características físico-químicas dentro do padrão exigido. O óxido de cálcio como catalisador heterogêneo é quimicamente eficiente. O tempo reacional de 180 min e o rendimento químico superior a 99% em monoésteres confirmam a capacidade de conversão do óleo e a efetividade da ação químico-catalítica real desse catalisador. Em relação a movimentação econômica que pode ser gerada nas comunidades da bacia do Rio Pandeiros, local de vulnerabilidade econômica e social, temos essa pesquisa como vantajosa nos aspectos socioeconômicos.

5. REFERÊNCIAS

ALMERINDO, G. I. Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel etílico. Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.



- ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº. 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008). Regulamento Técnico nº 01/ 2008. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2008a.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, 2019. Resolução RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/> >. Acesso em: 19/03/2019.
- BEVILAQUA, G. Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea. Dissertação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- COLOMBO, K., ENDER, L., BARROS, A. A. C. The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 26, p 341-349, 2016.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B. da.; SILVA, C. C. M. da; SANTOS, L. S. S. dos; SANTOS JR, J. R. dos; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. de. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.
- LIU, X., ELE, H., WANG, Y., ZHU, S., PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, v. 87, ed. 2, p. 216-221, 2008.
- MACEDO, A. L. Novos catalisadores heterogêneos magnéticos para reação de transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais para produção de biodiesel. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. 2015.
- MEHER, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.
- SANTOS, J. R. J. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias. João Pessoa, 2008. Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2008.

6. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, especialmente ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis pelo apoio. À Fapemig (incluindo o processo: APQ-04337-16) pelo financiamento da pesquisa. Agradecimento especialmente a Vany Ferraz, José Domingo Fabris e ICEX, Departamento de Química- UFMG, pelo auxílio das análises.