

# OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA UTILIZANDO ONDAS ULTRASSÔNICAS

S. A. MACHADO<sup>1</sup> e D. S. GIORDANI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena – EEL

E-mail para contato: dsgiordani@usp.br

**RESUMO** – A tecnologia de ultrassom atualmente vem sendo investigada como uma ferramenta de otimização para produção de biodiesel e tem apresentado resultados bastante satisfatórios. Para este trabalho, inicialmente o óleo de amêndoa de macaúba foi submetido à etapa de esterificação nas condições de 2% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razão molar óleo:etanol de 1:9 e temperatura de 50°C por 2h. Nesta etapa o índice de acidez do óleo foi reduzido de 19 mgKOH/g para 1,82 mgKOH/g possibilitando a aplicação da etapa de transesterificação alcalina. Para o estudo da catálise básica foi utilizado o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com réplicas no ponto central, no processo foi avaliada a razão molar óleo:etanol e a concentração de catalisador. As reações foram processadas em banho ultrassônico 600 W e 20 kHz. Os resultados obtidos demonstram que as condições que maximizaram o processo de transesterificação em banho ultrassônico foram: 1,5% m/m de KOH e razão molar de 1:6 obtendo-se conversões em torno de 99%. Os resultados mostraram que a aplicação da sonoquímica apresentou como vantagem a alta conversão em ésteres etílicos em um tempo de apenas 10min o que pode gerar uma redução de custos de produção.

## 1. INTRODUÇÃO

O Biodiesel é uma fonte de energia renovável e ecologicamente correta obtida a partir de óleos e gorduras. As vantagens do uso do biodiesel são várias, entre elas o fato de ser produzido a partir de fontes renováveis de energia, de não requerer grandes adaptações nos motores a diesel existentes e emissão de um espectro de poluentes em quantidade e qualidade muito menos danosa à natureza (Ramos, 2003).

O processo comumente utilizado é o de transesterificação no qual os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador. Atualmente o biodiesel é predominantemente preparado utilizando catalisadores alcalinos, como metóxidos e hidróxidos de sódio e potássio. No entanto este processo não pode ser utilizado com matérias primas que apresentem um alto teor de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos em conjunto com catalisadores básicos leva à formação de sabão, dificultando a separação e diminuindo o rendimento da reação (El-Mashad; Zhang; Avena-Bustillos, 2008).

Neste sentido o processo de esterificação associado à transesterificação alcalina pode viabilizar

a utilização de matérias primas com altos teores de ácidos graxos livres, como óleo de macaúba, e com isso reduzir o custo de produção de biodiesel.

A utilização de ondas ultrassônicas é outra vertente nas pesquisas para melhorar o rendimento e viabilizar o custo de produção deste combustível. A sonoquímica pode ser aplicada a processos que são limitados pela transferência de massa como a transesterificação alcalina de óleos e com isso reduzir o tempo, melhorar a purificação e reduzir o gasto energético (Paiva *et al.*, 2013). Ultrassons referem-se à propagação de ondas mecânicas de pressão, em frequências superiores à faixa audível pelos ouvidos humanos. A energia ultrassônica é capaz de ativar vários mecanismos físicos e químicos do meio por onde se propaga.

Neste trabalho são apresentados os dados referentes ao processo em duas etapas para obtenção de biodiesel a partir de óleo de amêndoa de macaúba com alta acidez. Na primeira etapa foi aplicada a reação de esterificação para diminuição do índice de acidez, na segunda etapa, a reação de transesterificação alcalina foi conduzida em banho ultrassônico. O planejamento de experimentos foi utilizado como ferramenta para avaliar as melhores condições reacionais na etapa de transesterificação alcalina assistida por ultrassom.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Etapa de Esterificação Ácida**

Para a redução do índice de acidez o óleo de amêndoa de macaúba foi submetido à reação de esterificação ácida em reator de vidro encamisado de 3,5L equipado com um condensador de refluxo, banho termostático e um agitador mecânico. Inicialmente colocou-se 500 g de óleo de amêndoa com índice de acidez inicial de 19 mg KOH/g de óleo. As condições reacionais utilizadas neste ensaio foram 2% m/m de  $H_2SO_4$ , 1:9 razão molar óleo:etanol, temperatura de 50 °C, agitação de 400rpm e 2h de reação. Após o período reacional o meio foi levado a funil de separação e foram feitas sucessivas lavagens com água deionizada até pH neutro, posteriormente o meio foi seco com sulfato de magnésio anidro e filtrado a vácuo.

### **2.2. Reações de Transesterificação Alcalina em Banho Ultrassônico**

Para o estudo das reações de transesterificação assistidas por ondas ultrassônicas foi utilizada uma matriz experimental  $2^2$  com três réplicas no ponto central. Os níveis e fatores investigados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores e níveis adotados na etapa de transesterificação alcalina assistida por ondas ultrassônicas

Fatores	Unidade	Níveis		
		-1	0	1
Concentração de KOH (A)	% m/m	1,0	1,5	2,0
Razão molar óleo/etanol (B)	Molar	1:4	1:6	1:8

As reações de transesterificação alcalina assistidas por ondas ultrassônicas foram realizadas em banho ultrassônico (600W, 20kHz) utilizando 20 g de óleo de amêndoa de macaúba previamente submetido à etapa de esterificação ácida.

Em um erlenmeyer equipado com condensador foi preparada a solução de etóxido misturando quantidades adequadas de álcool etílico anidro e catalisador, de acordo com a matriz de planejamento experimental, sob agitação magnética moderada durante 20 min a 40°C. A cuba do banho ultrassônico foi preenchida com 300 mL de água destilada à temperatura ambiente, em seguida o erlenmeyer contendo os reagentes foi posicionado no seu interior e equipado com condensador de refluxo. Não houve controle de temperatura e o tempo reacional foi fixado em 20 min.

Concluída a reação os produtos reacionais foram colocados em funil de decantação e foram adicionados 100 mL de água deionizada para separação gravimétrica das fases contendo o glicerol (inferior) e fase contendo os ésteres etílicos (superior). Após a separação, a fase superior contendo os ésteres etílicos foi submetida a lavagens com alíquotas de 50 mL de água deionizada, sendo adicionados entre a primeira e a segunda lavagem 50 mL de hexano. Os ésteres isolados foram submetidos à secagem com sulfato de magnésio anidro, seguido de filtração a vácuo e para finalizar o meio reacional foi levado ao rotaevaporador por 1 h a temperatura de 75 °C.

As amostras foram então analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo MERCURY (300MHz). A metodologia de quantificação de conversão de ésteres etílicos foi a desenvolvida por Garcia (2006).

### **2.3. Caracterização dos Ésteres Etílicos Provenientes do Óleo de Amêndoa de Macaúba (EEAM)**

A caracterização dos ésteres etílicos foi realizada em termos das seguintes propriedades: índice de acidez, teor de glicerol livre e ligado, viscosidade absoluta e densidade.

O índice de acidez foi determinado por titrimetria segundo metodologia AOCS Ti 1c-64. Os teores de glicerol livre e ligado foram determinados pelo método Ca 14-56 da AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2004).

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35N EX (Anton Paar). As medidas foram feitas à temperatura de 15°C, empregando-se 2,0 mL de amostra e os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em

viscosímetro Brookfield Modelo LVDVIII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas a 40 °C, empregando aproximadamente 0,5 mL de amostra.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Etapa de Esterificação Ácida

A etapa de esterificação ácida reduziu o índice de acidez para 1,82 mgKOH/g e resultou em uma conversão percentual de ésteres etílicos (%CEE) de 19,90%. Segundo literatura, a redução do índice de acidez a valores de 2 mgKOH/g de óleo possibilitam a aplicação da reação de transesterificação alcalina sem prejudicar o rendimento e a separação do produto (Zhang e Jiang 2008)

#### 3.2. Reações de Transesterificação Alcalina em Banho Ultrassônico

A etapa de transesterificação alcalina em ultrassom foi realizada de acordo com uma matriz de experimentos 2<sup>2</sup> e os experimentos foram feitos de forma aleatória. Na Tabela 2 estão apresentados os valores %CEE na etapa de transesterificação alcalina assistida por banho ultrassônico e o %CCE total nas duas etapas. Para análise estatística foi utilizada a Conversão de ésteres etílicos obtidos somente na etapa de transesterificação.

Tabela 2 - Matriz de planejamento experimental 2<sup>2</sup> da etapa de transesterificação alcalina assistida pelas ondas ultrassônicas

Ensaio	(A) %m/m KOH	(B) Óleo:etanol	%CEE Etapa de transesterificação	%CEE Total
1	1,0	1:4	27,94	47,84
2	2,0	1:4	56,32	76,22
3	1,0	1:8	75,78	95,68
4	2,0	1:8	77,15	97,05
5	1,5	1:6	78,66	98,56
6	1,5	1:6	80,08	99,98
7	1,5	1:6	78,92	98,82

Análise estatística da reação de transesterificação alcalina em ultrassom: De acordo com a análise do Gráfico de Pareto (Figura 1) observa-se que os fatores concentração de catalisador (KOH) e razão molar óleo:etanol, bem como a interação entre eles foram significativas na transesterificação alcalina em banho ultrassônico.

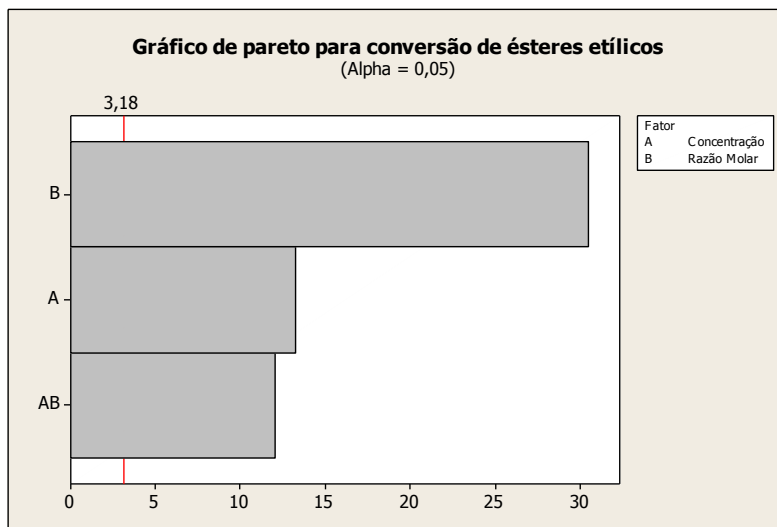


Figura 1 - Gráfico de Pareto para conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico

Para avaliar os níveis dos fatores a serem adotados visando maximizar a conversão de ésteres etílicos, foram analisados dos gráficos dos efeitos principais (Figura 2a) e das interações (Figura 2b).

Com a análise das figuras observa-se que os níveis dos fatores que maximizam a conversão de ésteres etílicos são concentração de catalisador 1,5% m/m e razão molar 1:6 que são as condições reacionais do ponto central. Os níveis estimados para este planejamento foram idênticos aos encontrados em estudos anteriores para transesterificação alcalina com agitação mecânica (Machado *et al.*, 2012). Entretanto, cabe ressaltar que os experimentos conduzidos em banho ultrassônico foram conduzidos em 20 min de reação e, além disso, não houve controle de temperatura sendo que o único aquecimento foi ocasionado pela aplicação das ondas ultrassônicas no sistema.

Estes resultados indicam que apesar da reação em banho ultrassônico ter acelerado a reação, não influenciou nas interações entre os fatores estudados.

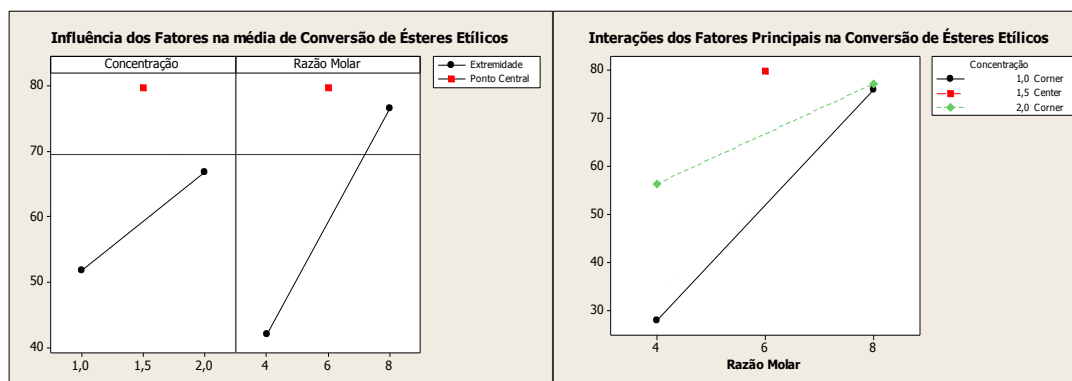


Figura 2 - (a) Gráfico da influência dos fatores na média de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico; (b) Gráfico das interações dos fatores principais na conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico.

Através da análise estatística foi possível prever um modelo linear para a reação de transesterificação alcalina em banho ultrassônico. O modelo matemático está apresentado na Equação 1 e apresentou um  $R^2$  de 0.9963. O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e explica 97,82% das variações em torno da média. O desvio padrão (s) determinado através das réplicas realizadas no ponto central foi de 1,12652.

$$\%CEE = 59,297 + 7,434 (A) + 17,168(B) - 6,752(AB) \quad (1)$$

Depois de determinadas as melhores condições reacionais para transesterificação alcalina em banho foram realizados novos experimentos nos tempos de 5, 10, 15 e 20 min (Tabela 3). Com estes experimentos foi possível verificar que a reação foi concluída em 10 min.

Paiva *et al.*(2013) também constatou em seu trabalho que a aplicação de ondas ultrassônicas reduziu consideravelmente o tempo de reação. Essa redução pode ser atribuída à intensa transferência de massa promovida pela cavitação, o que implica em um menor tempo para a difusão dos reagentes.

Tabela 3- Análise do tempo de conversão de ésteres etílicos em banho ultrassônico e sonda ultrassônica.

Tempo reacional (min)	%CEE Total
5	79,85
10	99,61
15	99,98
20	98,92

### 3.1. Caracterização dos Ésteres Etílicos Provenientes do Óleo de Amêndoa de Macaúba (EEAM)

Comparando-se os resultados obtidos na análise dos EEAM com as especificações da ANP observa-se que os parâmetros analisados estão dentro dos padrões estabelecidos pela agência (Tabela 4). Os teores de glicerina livre indicam que o processo de purificação foi eficiente. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas relacionados com formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos (LOBO; FERREIRA, 2009). A glicerina total é a soma da glicerina livre e da glicerina combinada. A glicerina combinada inclui mono-, di- e triglicerídeos provenientes de reações incompletas. Desta maneira, a análise deste fator fornece um indício da eficiência do processo de conversão. Neste trabalho, o teor encontrado de glicerina total foi inferior ao estabelecido pela norma indicando que o processo em duas etapas foi eficiente na conversão do óleo a biodiesel.

A massa específica foi obtida a 15°C, mas a norma brasileira estabelece que esta medida seja realizada a 20°C. Cabe ressaltar que a massa específica decresce com o aumento da temperatura e, portanto, presume-se que mesmo com a variação de temperatura o valor esteja compreendido entre os

limites estabelecidos pela ANP (Tabela 4).

Tabela 4 - Caracterização dos ésteres etílicos de amêndoa de macaúba (EEAM)

Parâmetro	Unidade	EEAM	ANP 7
Índice de Acidez	mgKOH/g	0,19	$\leq 0,5$
Glicerina total	%m/m	0,2430	$\leq 0,25$
Glicerina livre	%m/m	0,01	$\leq 0,02$
Viscosidade absoluta (40°C)	cP	3,14	--
Massa específica (15°C)	g/cm <sup>3</sup>	0,87	0,85-0,90
Viscosidade cinemática(40°C)	cSt	3,61	3,0 – 6,0

## 4. CONCLUSÕES

O processo como um todo, além de viabilizar a utilização do óleo de amêndoa com alta acidez reduziu consideravelmente o tempo de reação.

A etapa de esterificação utilizando catalisador ácido foi eficiente na redução do índice de acidez. O índice de acidez foi reduzido de 19 mg KOH/g para 1,82 mg KOH/g. Já na etapa de transesterificação alcalina em banho ultrassônico a análise estatística indicou que as condições reacionais ótimas para o processo são 1,5% m/m de KOH e razão molar óleo etanol 1:6 em 10 min atingindo conversões em torno de 99%.

As caracterizações dos ésteres etílicos demonstram que o produto atende às especificações da ANP e, portanto, confirmam a macaúba como possível matéria prima para produção de biodiesel.

## 6. REFERÊNCIAS

- EL-MASHAD, H.M.; ZHANG,R.; AVENA-BUSTILLOS, R. J. A two-step process for biodiesel production from salmon oil. *Biosystems Eng.*, v.99, p.220-227, 2008
- GARCIA, C.M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006.136f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, p. 1596 -1608, 2009.
- MACHADO, S.A. Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de amêndoa de macaúba utilizando agitação convencional e ondas ultrassônicas. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios, RJ.
- PAIVA, E. J.M. *et al.* Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility

transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.20, p.833-838, 2013.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio, Ambiental para o Brasil. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v.31, p.28-37, 2003

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.13, p.401–407, 2006

ZHANG J.;JIANG L. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Tech*, v.99, p.8995-8998, 2008.