

# PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE CATOLÉ POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

S. P. da SILVA<sup>1</sup>, P. H. de SOUZA<sup>1</sup>, V. N. e MELO<sup>2</sup>, A. C. P. F. da SILVA<sup>3</sup>, A. R. P. SCHULER<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UAST – UFRPE – Unidade Acadêmica de Serra Talhada - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

<sup>2</sup>DQ - UFRPE – Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

<sup>3</sup>LCI-DEQ-UFPE – Laboratório de Cromatografia Instrumental – Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco.

E-mail para contato: suzanapedroza24@yahoo.com.br

**RESUMO** – No semi-árido brasileiro, várias oleaginosas têm sido utilizadas para a obtenção de óleos vegetais, dentre as diversas espécies que formam a flora da Caatinga, o Catolé, *Syagrus cearensis*. Foram feitas análises de teor de ésteres por cromatografia gasosa em 300 mL de gordura obtida de dois quilos da amêndoa. Na fase de transesterificação observou-se que o biodiesel apresentou coloração límpida, apresentou um índice de acidez de  $1,23 \pm 0,02$  mg de KOH/g; um percentual de ácidos graxos livres de  $0,86 \pm 0,02$  % e uma viscosidade cinemática de  $30,76 \pm 1,17$  mm<sup>2</sup>/s. Foram observados dez tipos de ésteres no biodiesel de catolé (C8; C10; C12; C14; C16; C18:0; C18:1; C18:2 e, C18:3), em maior percentual o 18:2, 18:1 e o 16:0, os quais dão melhor qualidade ao biodiesel, com pureza real de aproximadamente 70%. As análises classificaram o biodiesel de óleo de catolé como mais uma matéria prima disponível no sertão Nordeste - PE para a produção de biodiesel.

## 1. INTRODUÇÃO

Na década de 70 instaurou-se uma grande crise mundial do petróleo como matriz energética, pesquisas realizadas com fontes renováveis de energia foram sendo testadas principalmente com óleos vegetais (KNOTHE *et al.*, 2006). Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (SUAREZ *et al.*, 2007). A essa mistura de óleos deu-se o nome de biodiesel

O biodiesel pode ser obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos através da ação de um álcool e um catalisador ácido ou alcalino, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais (FERRARI *et al.*, 2004). Este novo combustível emite maior número de cetano, causa menos agressão ao meio ambiente, gera emprego e renda, promove o desenvolvimento de novas tecnologias, expande o setor agrícola, incentiva à produção sustentável de espécies nativas como babaçu, dendê, macaúba, catolé, todas da família palmeae presentes nos biomas brasileiros (CADERNOS NAE, 2005).

O óleo de catolé foi utilizado como matéria-prima de investigação desta pesquisa por apresentar uma quantidade de lipídeos superior a 60% em suas amêndoas (FARIAS *et al.*, 2012) da qual obteve-se o óleo, submetido a vários processos físicos e químicos. O catolé (*Syagrus cearensis*) é um coco (coco-catolé, ou coco-ouricuri) proveniente de uma palmeira, da flora brasileira presente no Cerrado, Mata Atlântica e Caatinga, rico em gorduras e com um leite rico em macronutrientes e micronutrientes. Seus maiores cultivadores estão localizados no Nordeste e nos estados de Pernambuco e Bahia, no Brasil. Existem outros frutos do mesmo gênero do catolé, família da palma. Sua árvore tem cerca de 3 a 5 metros de altura (Figura 1a). As flores são pequenas, reunidas em cachos (Figura 1b) que surgem predominantemente de maio a agosto (Figura 2a), embora floresça e frutifique durante todo o ano, amadurecendo (Figura 2b) no período de outubro a dezembro. A produção média anual é de 2.000 kg/ha de frutos, podendo alcançar 4000 kg/ha. Sua amêndoa, rica em óleo vegetal (35 à 38%), extraída artesanalmente por habitantes da região. O coqueiro gosta de clima quente e úmido (LORENZI, 1992). São muitos seus usos, confecções de artigos regionais tais como: chapéus de palha, vassouras, bolsas (folhas); banquetas de decoração (tronco); ração animal, na culinária, leite, óleo, (extração das amêndoas). Além de uso terapêutico no tratamento de problema de estômago, erisipela, diarreia e diurético (ROSA *et al.*, 2012).



Figura 1 – a) plantação do coco-catolé, b) cacho do catolé.



Figura 2 – a) catolé verde, b) catolé maduro.

O presente trabalho teve como objetivos: a obtenção do índice de pureza, identificação do percentual de ésteres e ácidos graxos livres, determinação de acidez e viscosidade cinemática, tanto do óleo como do biodiesel produzido, caracterização do catolé como uma oleaginosa.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Coleta e Processamento dos Frutos

A área de coleta está localizada no município de São José do Belmonte (PE) a 473 km de Recife, numa propriedade rural. Em São José do Belmonte, a uma altitude de 486 m, onde

o clima é do tipo tropical semi-árido quente, com chuvas de verão. O período chuvoso se inicia em novembro com término em abril. A precipitação média anual é de 431,8 mm. A Temperatura média anual 25,2 °C.

Os frutos de *Syagrus cearensis* de cachos ainda presos à planta foram coletados no mês de outubro de 2011. Foram escolhidos os frutos secos e maduros. Após a coleta, os frutos ainda maduros foram secos ao sol por cinco dias, embalados em sacos plásticos e levados ao laboratório. Os frutos recebidos após sete dias da coleta foram submetidos à quebra do endocarpo in natura extraídos artesanalmente. Em dois quilos da amêndoa obteve-se 300 mL da gordura (Figura 3a e 3b).



Figura 3 – a) catolé seco, b) quebra manual do catolé.

Foram feitas análises de teor de ésteres (cromatografia gasosa), teor residual de sódio (fotometria de chama) e, índice de acidez (titulometria).

## 2.2. Método Analítico da Transesterificação de Triacilgliceróis

**2.2.1. Preparação do Reagente de Esterificação:** pôs-se uma mistura contendo 2 g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 60 ml de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e 3 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado no refluxo por 15 minutos.

**2.2.2. Transesterificação:** pesou-se exatamente ( $s = 0,001$  g) uma massa próxima de 0,5 g da amostra em um balão de fundo chato, de 250 mL, adicionou-se 5 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5 N em metanol e pôs-se no refluxo durante 5 minutos. Adicionou-se, à solução ainda quente, 15 mL do reagente de esterificação e deixou-se refluxar por mais 3 minutos. Após esfriar, transferiu-se a mistura para um funil de separação e adicionou-se 5 mL de hexano e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio. Fechou-se o funil e agitou-se vigorosamente por alguns segundos. Deixou-se em repouso para separação completa das duas fases. Após remoção da fase inferior (água, cloreto de sódio, excesso de álcool, glicerol e hidróxido de sódio) lavou-se o balão com mais 10 mL de água saturada com cloreto de sódio. Transferiu-se o material (mistura de ésteres metílicos dos ácidos graxos constituintes da amostra) para um recipiente âmbar e adicionou-se sulfato de sódio anidro para remoção de toda umidade. A amostra foi conservada sob refrigeração ( $T = 10^\circ\text{C}$ ) até a realização da análise cromatográfica.

**2.2.3. A quantificação dos ésteres por cromatografia a gás foi realizada da seguinte forma:** as amostras foram diluídas em hexano (40 mg em 5 mL) e analisadas por cromatografia a gás. O volume injetado no cromatógrafo foi de 1  $\mu\text{L}$  para todas as amostras. Foi utilizado para as análises cromatográficas um cromatógrafo a gás marca CG, modelo CG-Master, dotado de detector de ionização de chama; coluna capilar (megabore) de sílica fundida contendo um filme com 0,25 $\mu\text{m}$  de polietilenoglicol (Carbowax 20 M), com 30 m de

comprimento e 0,54mm de espessura. A temperatura do detector foi ajustada para 200 °C e a do vaporizador para 150 °C. O forno da coluna recebeu a seguinte programação: 70 °C durante 3 minutos; subindo 10 °C/min até 175 °C, permanecendo nesta por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 190 °C, permanecendo por 5 minutos. A fase móvel foi o hidrogênio (5 mL/min), com uma razão de divisão (split) de 1/20.

### 2.3. Determinação do Teor Residual de Sódio

As análises de sódio foram realizadas a partir da metodologia adaptada de Oliveira, 2007. Foram pesados 2 g do biodiesel em cadinho, o qual foi levado à mufla a 250 °C durante 1 h, elevando a temperatura em seguida para 600 °C e assim permanecendo por 4 h, para reduzir o material a cinzas; após resfriamento dissolveu-se o resíduo inorgânico com 8 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico a 1,0 % (v/v) e filtrou-se em papel de filtro, completando-se em balão volumétrico para 10 mL com água destilada e deionizada, posteriormente analisada pela técnica de fotometria de chama.

### 2.4. Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez do biodiesel indica o teor de ácidos graxos livres. As análises foram realizadas em triplicata a partir da metodologia adaptada da empresa Meat Research Corporation (1997). O índice de acidez dos óleos corresponde à quantidade (mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em cada grama de amostra. Foram pesados 2 g de biodiesel em erlenmeyer, adicionou-se 25 mL da solução dissolvente éter etílico-álcool etílico (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M e em seguida, 3 gotas de fenolftaleína. Homogeneizou-se a amostra até sua completa dissolução, titulamos com a solução de NaOH 0,01M padronizada até o aparecimento da coloração rósea e anotamos o volume gasto (V) .

Para o cálculo de índice de acidez utilizou-se a equação:  $IA = (40 \cdot V \cdot M) / W$  (1)

Onde: V é o volume gasto da solução de NaOH (mL); M é a molaridade da solução de NaOH (mol/L); W é a massa de do biodiesel (g) a ser analisada.

### 2.5. Determinação da Viscosidade

A viscosidade dinâmica foi medida em um viscosímetro de Ostwald. Após o viscosímetro rigorosamente limpo e a temperatura da sala a 20 °C, mede-se o tempo de deslocamento do fluido, repetindo-se o processo para o mesmo biodiesel por 5 vezes, a partir da equação:  $\eta_{1,2} = (P1/P2) \cdot (T1/T2)$  (2)

Onde: a viscosidade relativa do biodiesel em relação ao de uma solução glicerol água com valores próximos ao do biodiesel dentro de uma curva de calibração.

Finalmente, realizou-se a transformação da viscosidade dinâmica para a viscosidade cinemática. A viscosidade cinemática ( $\nu$ ,  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é dada pela relação entre a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ,  $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e a massa específica ( $\rho$ ,  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), medidos a 40°C, de acordo com a equação:  $\nu = (\mu / \rho)$  (3)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo a norma IN 14103 o biodiesel deve conter um teor mínimo de éster de 96,5% em massa, sendo que de acordo com Knothe (2008) os ésteres que melhor caracterizam o biodiesel são o Linoléico (18:2), Oléico (18:1) e o Palmítico (16:0), exclusivamente o éster Linoléico (18:2) que dá a qualidade superior ao biodiesel, o que foi observado na análise cromatográfica de ésteres do óleo de catolé transesterificado, mesmo contendo de C12 à C20 em sua composição, o que pretende ser melhor investigado e feita completa caracterização.

O aspecto visual do biodiesel permaneceu bem límpido, havendo uma rápida e visível separação de fases, o que é bastante positivo para purificação do produto final, como mostrado na Figura 4.



Figura 4 – Óleo de catolé transesterificado.

Como pode ser visto, tanto índice de acidez como %AGL do óleo de Catolé Tabela 1, apresenta valores muito satisfatórios. A viscosidade cinemática do óleo (Tabela 1) é menor que de outros óleos encontrados na literatura, como encontrado em Brandão (2005) para o óleo de soja (40,0 mm<sup>2</sup>/s).

**Tabela 1-** Determinação de parâmetros dos óleos usados na transesterificação.

PARÂMETROS	Óleo de Catolé
Índice de Acidez (mg de KOH/g)	1,23 ± 0,02
Percentagem de Ácidos Graxos Livres (%AGL)	0,86 ± 0,02
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	30,76 ± 1,17

#### 3.1 Caracterização dos ésteres do óleo de catolé

Segundo a norma IN 14103 o biodiesel deve conter um teor mínimo de éster de 96,5% em massa, e de acordo com Knothe (2008) os ésteres que melhor caracterizam o biodiesel são: o Oleico (18:1), e o Palmítico (16:0), Linoleico (18:2). Este último dá uma qualidade superior quando a concentração for maior que 50%, biodiesel conforme Tabela 2. Para o biodiesel de óleo de Catolé estes percentuais foram todos dentro dos valores desejados.

**Tabela 2-** Caracterização dos ésteres do biodiesel de óleo de catolé por cromatografia gasosa.

Componente	Retenção	Area	Norma area %
C14:0	0,00	0,00	0,0
C16:0	1,08	40,36	15,2
C18:0	1,76	7,13	2,7
C18:1	1,86	73,37	27,6
C18:2	2,13	132,91	50,0

### 3.2 Parâmetros do biodiesel de catolé

O biodiesel deve ser submetido às análises dos parâmetros que possam indicar sua qualidade, de acordo com a RESOLUÇÃO ANP N°7/2008. Alguns desses parâmetros, mais importantes, são o índice de acidez e a viscosidade cinemática (Tabela 3).

O índice de acidez está relacionado com a degradação do biodiesel, podendo ser, também, um indicador da ocorrência da transformação dos triglicerídeos dos óleos em seus respectivos ésteres metílicos, devendo alcançar no máximo 0,5 mg NaOH/g em biodieseis. A viscosidade tem um limite mínimo de 3 mm<sup>2</sup>/s, pois se a viscosidade se tornar muito baixa afeta a lubricidade do motor. Devido a este fato, é mais satisfatório o uso de misturas de diesel de petróleo com biodiesel.

**Tabela 3-** Determinação de parâmetros dos biodieseis obtidos pela transesterificação.

PARÂMETROS	Católé	Resolução ANP N° 7 /2008
Índice de Acidez (mg de KOH - NaOH/g)	0,26 ± 0,04	Máximo 0,5
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	3,48 ± 0,17	3 à 6

Ao se fazer uma correlação entre a viscosidade cinemática do óleo e seu respectivo biodiesel tem-se uma redução de aproximadamente nove vezes, de 30,76 mm<sup>2</sup>/s para 3,48mm<sup>2</sup>/s; indicando uma boa eficiência da transesterificação foi atingido. Em relação ao índice de acidez pode-se destacar uma redução cerca de cinco vezes do valor inicial.

Melo (2010) aponta que outros fatores como armazenamento, qualidade de semente e de frutos e o processo de extração podem causar variações no parâmetro mencionado acima. Visto que o óleo utilizado tinha aspecto límpido e isso pode ter contribuído na obtenção resultados significativos.

### 3.3 Determinação da eficiência do processo de transesterificação

A composição centesimal do biodiesel, assim como a composição centesimal dos ácidos graxos existentes na matéria-prima é determinada por cromatografia a gás, empregando-se o método de cálculo por normalização de área. Esta composição é obtida através do método analítico, aplicada na determinação das massas moleculares do óleo e do biodiesel.

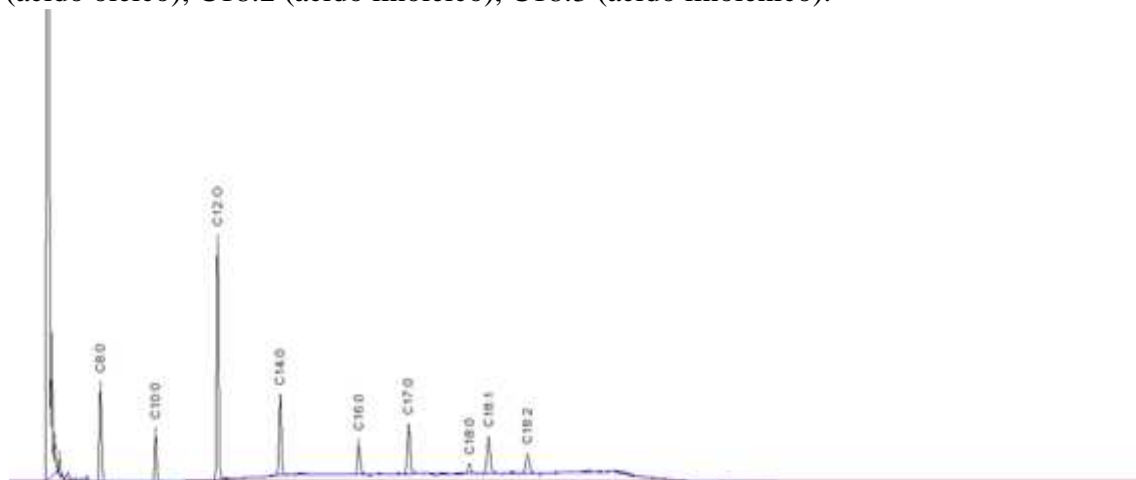
A eficiência da produção do biodiesel por transesterificação pode ser determinada de várias maneiras. Neste trabalho, buscou-se associar esta eficiência com o rendimento real de biodiesel obtido em termos de percentagem. É verificado (Tabela 4) que o biodiesel de óleo de

catolé obteve um rendimento real de biodiesel de quase 70%, o qual se deve ao fato de tanto sua pureza, como seu rendimento bruto, terem tido valores acima de 75%.

**Tabela 4** - Determinação de parâmetros da eficiência da transesterificação.

PARÂMETROS	Óleo/Biodiesel de Catolé
Massa Molecular Óleo (g/mol)	964,04 $\pm$ 5,28
Massa Molecular Biodiesel (g/mol)	229,65 $\pm$ 2,53
Pureza (%)	78,54 $\pm$ 4,07
Rendimento bruto Biodiesel (%)	85,53 $\pm$ 2,04
Rendimento Real Biodiesel (%)	67,17 $\pm$ 0,51

Na determinação dos ácidos graxos foram observados dez tipos diferentes no biodiesel de óleo de catolé conforme apresentado na Figura 5. Verifica-se a presença de C8 (ácido caprílico), C10 (ácido cáprico), C12 (ácido láurico), C14 (ácido mirístico), C16 (ácido palmítico), C17 (heptadecanoato de metila, padrão interno), C18:0 (ácido esteárico), C18:1 (ácido oleico), C18:2 (ácido linoleico), C18:3 (ácido linolênico).



**Figura 5** - Cromatograma do biodiesel do óleo de catolé.

## 4. CONCLUSÃO

Os biodieseis produzidos por transesterificação por catálise homogênea em meio básico, utilizando como matéria-prima óleo de catolé tiveram os parâmetros de índice de acidez e viscosidade cinemática em conformidade com a RESOLUÇÃO ANP N°7/2008, no que se refere a qualidade do biodiesel. Todos os índices de acidez ficaram abaixo de 0,5 miligramas de KOH por grama de amostra (mg KOH/g de amostra). E, todas as viscosidades cinemáticas ficaram entre os valores de 3 a 6 milímetros ao quadrado por segundo (mm<sup>2</sup>/s).

O biodiesel apresentou aspecto límpido, uma pureza 78,54 %  $\pm$  4,07; um rendimento bruto de 85,53 %  $\pm$  2,04 e um rendimento real de 67,17 (%)  $\pm$  0,51. Os ácidos graxos presentes no óleo de catolé, *Syagrus cearensis*, são característicos de biodiesel, classificando o mesmo

como mais uma matéria prima disponível no sertão Nordestino - PE para a produção de biodiesel. Portanto, é viável a produção do biodiesel de óleo de catolé, contribuindo para a sustentabilidade da região.

## 5. REFERÊNCIAS

- CADENOS NAE. Núcleo de Altos Estudos da Presidência da República – nº 2. **Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República**, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/wpcontent/uploads/publicacoes/etanol/NAEBiocombustiveis.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2013.
- FARIAS, E. C. et al. Caracterização da Amêndoa do Coco Catolé. In: CONNEPI: Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 7., 2012, Palmas. **Anais eletrônicos...** Palmas, 2012. Disponível em: <<http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/schedConf/presentations?searchField=&searchMatch=&search=&track=57>>. Acesso em: 02 jul 2013.
- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**. Vol.28, nº 1, p. 19 - 23, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23031.pdf>>. Acesso em: 30jul 2013.
- LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Ed. Platarum, 1992. 287 p.
- HARTMAN, L., LAGO, R.C. A . Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids. Londres : Lab. Pract., v. 22, p. 475-476, 1973.
- KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**, ed. 1. Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
- KNOTHE G. Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*, 22, 1358–1364. 2008.
- MELO, M.A.M.F., **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. João Pessoa, 2010. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2010. Disponível em: <[http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao\\_Maria\\_Andrea\\_Mendes\\_Formiga\\_Melo.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Andrea_Mendes_Formiga_Melo.pdf)>. Acesso em: 29 jun. 2013.
- ROSA, J.; JESUS, D.; DUARTE, F.; LIMA, A.; PEREIRA, V. Otimização e validação de estratégias analíticas para avaliação do teor do leite de coco do catolé. Disponível em:<<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/81/124>> Acessado em: 27/02/2012.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Vol. 30, nº 3, p.667-676, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/27.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2013.