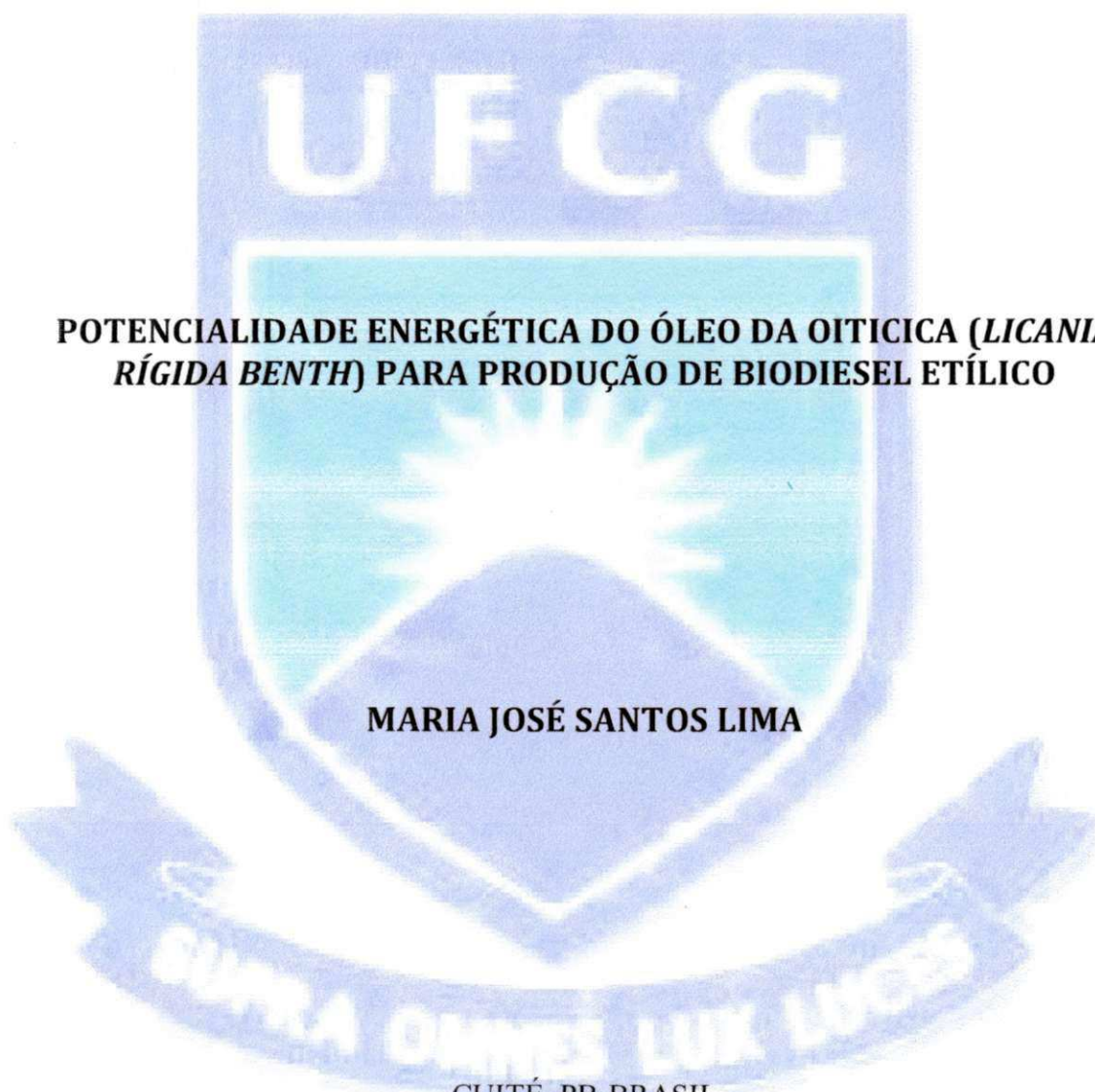




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO**

POTENCIALIDADE ENERGÉTICA DO ÓLEO DA OITICICA (*LICANIA RÍGIDA BENTH*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO

MARIA JOSÉ SANTOS LIMA



CUITÉ-PB-BRASIL
JUN-2011

MARIA JOSE SANTOS LIMA



POTENCIALIDADE ENERGÉTICA DO ÓLEO DA OITICICA (*LICANIA RÍGIDA BENTH*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

1^a Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

2^a Orientadora: Profa. Dra. Roberlucia Araújo Candeia

CUITÉ – PB- BRASIL
JUN- 2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

L732p Lima, Maria José Santos.

Potencialidade Energética do Óleo de Oiticica (*Licania Rígida Benth*) para Produção de Biodiesel Etílico. / Maria José Santos Lima – Cuité: CES, 2011.

49 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCEG, 2011.

Orientadora: Dr^a. Marta Maria da Conceição.
Co-orientador: Dr^a. Roberlucia Araújo Candeia.

1. Óleo de oiticica. 2. Sustentabilidade. 3. Síntese. 4. Biodiesel.

CDU 665.75

MARIA JOSÉ SANTOS LIMA

POTENCIALIDADE ENERGÉTICA DO ÓLEO DA OITICICA (*LICANIA RÍGIDA BENTH*) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª. Dr.ª. Marta Maria da Conceição (1ª Orientadora)

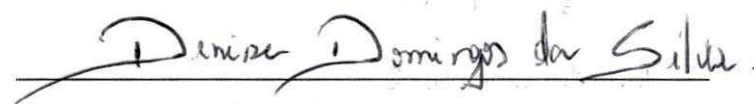
UFCG / CES

Prof.ª. Dr.ª. Roberlucia Araújo Candeia (2ª Orientadora)

UFCG / ETSC / CFP

Prof. Dr. Luciano Leal Moraes Sales

UFCG / CFP



Prof.ª. Dr.ª. Denise Domingos da Silva

UFCG / CES

DEDICATÓRIA

A minha filha Maria Luiza razão de tudo, pelas vezes que a deixei para cumprir minhas obrigações acadêmicas. Deus a colocou em minha vida para os ideais mais elevados, a realização da família e o exercício da maternidade. Tê-la comigo é Graça sobre Graça recebida do Pai.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força que me fez seguir firme nesta árdua, porém muito promissora caminhada, repleta de momentos inesquecíveis. Pela sabedoria destinada a mim, por me ensinar, que ele sempre sabe o momento certo de interceder em nossas vidas e por ter me abençoado com mais esta conquista.

A minha mãe Rita, por sempre ter me apoiado, pelo carinho, incentivo, conselhos, dedicação e preocupação em todos os momentos de minha vida;

A meu esposo Creones, por estar sempre ao meu lado ajudando-me a tornar possível o impossível sempre com amor, apoio, paciência e compreensão mesmo nas suas limitações;

As minhas irmãs: Adriana, Vitória, Sandra e Uberlita e irmãos João Batista e Assuerio por acreditarem em todas as etapas da minha vida;

A minha sogra Creusa e a minha cunhada Laise, que sempre se fizeram presentes nessa caminhada, por todo o amor e carinho;

A todos os meus familiares pelo apoio e carinho, em especial a minha cunhada Lucilene;

A Eliane, que sempre me apoiou e me incentivou no caminho da educação;

Às minhas amigas de sempre Jucilene e Veronilda por terem paciência em me ouvir, pelo carinho, conselhos e principalmente pelas madrugadas de estudo juntas, fato este que foi de grande valia para chegar a esta conquista;

As Professoras Marta e Roberlucia, pela receptividade, pelos ensinamentos, pela paciência, preocupação e principalmente pela contribuição científica e profissional, pois sei que estas serão as precursoras da minha carreira;

Aos Professores do Curso de Química, Gecilio, Otavio, Denise, Claudia, José Carlos de Paula, Joana, Josivania e Paulo Sergio pelos conhecimentos transmitidos durante a condução das disciplinas do curso, e em especial ao Professor José Carlos de Oliveira e a Marta Maria por terem me dado a oportunidade de junto com eles participar

dos projetos PIBID e PIBIC, os quais foram de suma importância para o meu conhecimento;

A todos os professores do campus que passaram pela minha caminhada acadêmica, pelo conhecimento transmitido;

A todos os amigos e companheiros sem distinção do curso de Química, meu especial agradecimento;

UFCCV BIBLIOTECA

RESUMO

Diante da biodiversidade do ecossistema brasileiro e sua diversificação quanto à matéria prima para fins de biocombustíveis, a maior parte das oleaginosas se destina a fins alimentícios, dificultando a cadeia produtiva do biodiesel. Todavia, existe um grande potencial a ser explorado, oleaginosas que propiciem a sustentabilidade da região, como por exemplo, a oiticica (*Licania rigida Benth*), espécie nativa do semi-árido nordestino. Neste contexto, o presente trabalho propôs investigar a potencialidade energética do óleo da oiticica como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel. O óleo da oiticica, obtido pela extração mecânica, apresentou acidez elevada 14,2 mg KOH/g. O biodiesel obtido a partir da reação de esterificação do óleo bruto, seguida da reação de transesterificação, por via etílica, indicou acidez de 0,45 mg KOH/g, e 52,27% de conversão de ésteres etílicos. O rendimento reacional foi de 93,6 %. A análise de infravermelho referente ao biodiesel confirmou a presença de banda vibracional em $1739,7\text{ cm}^{-1}$ de intensidade forte atribuída à vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica dos ésteres. Os perfis da decomposição térmica foram analisados em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e revelaram que o óleo e biodiesel possuem três etapas de decomposição e ou volatilização atribuídas respectivamente aos componentes de cadeia curta do óleo e ésteres (1ª e 2ª etapa) e posterior combustão (3ª etapa). E que o óleo e o biodiesel da oiticica apresentaram temperatura inicial de decomposição de $224\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $179\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, o que vem comprovar que o biodiesel oferece maior segurança em termos de manuseio e transporte. Em suma, o óleo de oiticica é uma alternativa promissora para a região nordestina, pois, os resultados demonstraram a potencialidade energética para a produção de biodiesel.

Palavras - Chaves: Óleo de Oiticica, Sustentabilidade, Síntese, Biodiesel.

ABSTRACT

Before the biodiversity of the Brazilian ecosystem and its diversification regarding the raw material to biofuels purposes, it can be evidenced that most of these oleaginous is destined to feeding purposes, jeopardizing the productive chain of biodiesel. However, there is a huge potential to be explored, oleaginous that propitiates the sustainability of the region, for instance, the oiticica (*Licania rigid Benth*), species native from the semi-arid of Brazilian Northeast. In this context, the present work has proposed to investigate the energetic potentiality of oiticica oil as a source of raw material for the production of biodiesel. The oiticica oil, obtained by mechanical extraction, presented acidity of 14,2 mg KOH/g. The biodiesel obtained from the reaction of sterification of crude oil, followed by the transesterification reaction, through ethylic via, has indicated acidity of 0.45 mg KOH/g and 52.27% of conversion of ethylic esters. The yield obtained was 93.6 %. The infrared analysis referent to biodiesel has confirmed the presence of vibrational band of 1739,7 cm^{-1} with strong intensity attributed to stretching vibration of carbonyl (C=O), characteristic of the esters. The profiles of thermal decomposition of the oil and oiticica biodiesel were analyzed in atmosphere of synthetic air and heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and it revealed that the oil and the biodiesel have three decomposition steps and/or volatilization correspondent of the components of short chain of oil or esters (1st and 2nd step) and combustion (3rd step). And that the oil and the oiticica biodiesel have shown initial temperature of decomposition of 224 $^{\circ}\text{C}$ and 179 $^{\circ}\text{C}$, this result proves that biodiesel offers more security concerning handling. In short, the oiticica oil is a promising alternative to the Northeastern region, for the results demonstrate the energetic potentiality for the production of biodiesel.

Keywords: Oiticica Oil, Sustentability, Synthesis, Biodiesel.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	4
3.2 BIODIESEL.....	4
3.2.1 <i>Reação de Transesterificação</i>	5
3.2.2 <i>Esterificação</i>	6
3.3 ÁLCOOL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	7
3.4 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL	8
3.5. MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	9
3.6 OITICICA (<i>LICANIA RÍGIDA BENTH</i>).....	11
3.6.1 <i>Óleo da oiticica (Licania rígida benth)</i>	14
4. METODOLOGIA	15
4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA OITICICA.....	15
4.1.1 <i>Extração Mecânica</i>	16
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	17
4.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL	17
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	18
4.4.1 <i>Análises Físico-Químicas</i>	18
4.4.2 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i>	20
4.4.3 <i>Estudo Térmico</i>	20
4.4.4 <i>Cromatografia em fase gasosa</i>	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	21
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DA OITICICA	21
5.2.1 <i>Cromatografia do Óleo da Oiticica</i>	22
5.2.2 <i>Processo de Tratamento do Óleo de Oiticica para Obtenção do Biodiesel</i> ..	22
5.2.2.1 <i>Esterificação do Óleo da Oiticica</i>	23
5.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DA OITICICA	26
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL	27
5.4.1 <i>Cromatografia do Biodiesel de Oiticica</i>	28
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO E DO BIODIESEL.....	29
5.6 ESTUDO TÉRMICO DO ÓLEO E DO BIODIESEL DE OITICICA.....	30
6. CONCLUSÕES.....	33

7. REFERÊNCIAS..... 34

UFPA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 Esquema da reação geral de transesterificação do triacilglicerídeos.	5
Figura 3. 2 Reação de esterificação do ácido carboxílico.	6
Figura 3. 3 Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted.	7
Figura 3. 4 Estrutura química do biodiesel metílico e etílico.	7
Figura 3. 5 Diagrama da produção de óleo no Brasil (Fonte: CRESTANA, 2005).	9
Figura 3. 6 Distribuição de produção de oleaginosas por territórios (ATLAS DO BIODIESEL, 2006).	10
Figura 3. 7 Mapa da produção de oiticica no Brasil.	12
Figura 3. 8 Árvore (a) e Folhas (b) da planta oiticica.	13
Figura 3. 9 Frutos e amêndoas da oiticica.	14
Figura 4. 1 Semente de oiticica com e sem casca, e triturada.	15
Figura 4. 2 Fluxograma de obtenção do óleo de oiticica.	15
Figura 4. 3 Prensa hidráulica utilizada para extração mecânica.	16
Figura 4. 4 Óleo de Oiticica.	16
Figura 4. 5 Fluxograma de obtenção do biodiesel derivado do óleo da oiticica.	17
Figura 4. 6 Processo de esterificação do óleo.	18
Figura 5. 1 Óleo refinado após o processo de lavagem (saponificado).	23
Figura 5. 2 Óleo esterificado em decantação.	24
Figura 5. 3 Cromatograma do óleo da oiticica esterificado.	25
Figura 5. 4 Biodiesel obtido pela transesterificação.	27
Figura 5. 5 Cromatograma do biodiesel de oiticica.	28
Figura 5. 6 Espectro de infravermelho do óleo e biodiesel de oiticica.	30
Figura 5. 7 Curvas TG do Óleo de Oiticica (a) e do Biodiesel de Oiticica (b).	31



Lista de Tabelas

Tabela 3. 1 Comparação entre as rotas metílica e etílica na obtenção de biodiesel.	8
Tabela 3. 2 Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel. 11	
Tabela 5. 1 Propriedades físico-químicas do óleo de oiticica bruto	21
Tabela 5. 2 Composição química do óleo da oiticica bruto.	22
Tabela 5. 3 Índice de acidez antes e após a reação de esterificação com H ₂ SO ₄ no óleo da oiticica bruto.	24
Tabela 5. 4 Índice de acidez antes e após a reação de esterificação com HCl no óleo da oiticica bruto	24
Tabela 5. 5 Dados cromatográficos do óleo da oiticica esterificado	28
Tabela 5. 6 Caracterização físico-química do biodiesel de Oiticica	28
Tabela 5.7 Dados do Cromatográfico do óleo da oiticica esterificado.....	31
Tabela 5. 8 Dados Termogravimétricos do Óleo e Biodiesel de Oiticica.	31

1. INTRODUÇÃO

Os avanços da evolução tecnológica, especialmente nas duas últimas décadas, vêm sendo desenvolvido com uma velocidade avassaladora. Surgindo assim inúmeros produtos para o consumo humano de diferentes áreas das indústrias alimentícias, agrícolas, petroquímicas dentre outras, com o intuito de promover uma melhor qualidade de vida entre o homem e o meio ambiente, ou seja, o desenvolvimento sustentável, visando apontar as potencialidades das regiões, sem agredir ao meio ambiente.

As questões energéticas vêm sendo bastante evidenciadas pela sociedade e, principalmente, pelos cientistas. As energias oriundas de fontes não renováveis, combustíveis fósseis, promovem grandes emissões de poluentes na natureza, ocasionando sérios impactos ambientais, como por exemplo, o efeito estufa (provocado pelo aumento da temperatura média do planeta), a inversão térmica e outros. O Petróleo é atualmente, o centro das atenções de toda a humanidade e sistematicamente as guerras se sucedem para ver quem terá o maior controle sobre esta matéria prima. No Brasil, a descoberta da camada de Pré-sal aguçou tais questões. Alguns estudos apontam que o pico de produção do petróleo está próximo de ser atingido (limitado). Neste cenário, destaca-se com grande expectativa o desenvolvimento de tecnologias que possibilitam a utilização de fontes alternativas de energia, como as provenientes da biomassa, da força das ondas, a energia solar, eólica, a célula de hidrogênio, entre outras. Dentre essas fontes alternativas de energia, o biodiesel ganha destaque, por ser um combustível renovável e biodegradável (Onkar *et al*, 2010), produzido a partir de fontes naturais como, óleos vegetais, gorduras animais e residuais, reduzindo significativamente a quantidade de óxido de carbono e de enxofre, causadores respectivamente, do aquecimento global e da chuva ácida.

O Brasil ingressa oficialmente nessa questão a partir da aprovação do marco regulatório do biodiesel. O país possui condições favoráveis em relação aos países que já produzem biodieseis devido à biodiversidade e a sua grande área territorial com grande potencial agrícola para a produção de oleaginosas, bem como a criação de animais e, conseqüente, produção de gordura animal. Estima-se que o Brasil seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo.

A utilização do biodiesel tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro, apesar de conter alguns gargalos a serem vencidos nos setores: tecnológico, econômico e social. Constituído de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, o biodiesel proveniente de fontes oleaginosas vegetais, gorduras animais e residuais, tem sua utilização vinculada à substituição total e/ou parcial ao diesel fóssil nos motores do ciclo a diesel.

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, referente às novas fontes renováveis e alternativas ao petróleo. No Brasil, as pesquisas são reiniciadas com o foco estratégico, social e ambiental, e com isso foi implementado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), instituído oficialmente na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Tendo em vista, que o País possui condições climáticas extremamente favoráveis e grande extensão territorial para a produção do biodiesel, como uma opção de energia renovável na sua matriz.

Diante da variedade do ecossistema brasileiro, a diversificação em matéria prima para fins de biocombustíveis é enorme. Muitas dessas culturas se restringem para fins alimentícios, dificultando desta forma, a cadeia produtiva do biodiesel. Entretanto, existem espécies com alto teor de lipídios que se encontram no anonimato.

A maior parte da produção brasileira de biodiesel é proveniente do óleo de soja, por esta ser uma oleaginosa que supre a demanda do mercado, para a produção do biodiesel no momento. Porém, sabe-se que, existem oleaginosas com teores de óleo superiores ao da soja, tais como: pinhão manso, mamona, oiticica. Entretanto, tais oleaginosas ainda necessitam de estudos.

O óleo da oiticica foi escolhido para ser avaliado o potencial energético para a produção do biodiesel devido os seguintes fatores:

- Ser uma oleaginosa típica da região semi-árida nordestina;
- Não fazer parte da cadeia alimentícia;
- Apresentar teor de óleo de cerca de 60%.

DFCC/BIBLIOTECA

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a potencialidade energética da oleaginosa oiticica (*Licania rigida Benth.*) para fins de obtenção de biodiesel.

2.2 Objetivos específicos

Este trabalho visa alcançar os seguintes objetivos específicos:

- ❖ Efetuar a extração do óleo de oiticica e investigar o rendimento do processo de extração;
- ❖ Caracterizar o óleo da oiticica, através de alguns métodos físico-químicos, bem como, avaliar sua composição química através da cromatografia em fase gasosa e espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- ❖ Sintetizar o biodiesel etílico de oiticica, pela transesterificação via catálise básica;
- ❖ Caracterizar o biodiesel mediante alguns parâmetros físico-químicos tais como: índice de acidez, índice de Iodo e densidade. Além da caracterização por Cromatografia em Fase Gasosa e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho;
- ❖ Estudar o perfil da decomposição térmica do óleo e biodiesel de oiticica através da Termogravimetria.

UNIVERSIDADE

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biocombustíveis

Biocombustíveis são fontes de energia renováveis, derivados de matérias agrícolas como oleaginosas e biomassa. Existem vários tipos de biocombustíveis como o etanol, biodiesel, biogás, entre outros. A maior parte de toda energia utilizada no mundo provém do petróleo, gás natural e do carvão, as quais são fontes de energias não renováveis, limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Esse fato, propociona um crescimento na busca por novas fontes alternativas de energia.

A possibilidade de emprego de biocombustíveis para gerar energia é bastante atrativa, tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia mais limpa e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência do petróleo. Portanto, a busca por novas fontes alternativas de energia é de grande importância para a economia brasileira (Guarheiro, 2006). E neste cenário o biodiesel aparece como um forte substituto do diesel.

3.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser obtido a partir de óleos vegetais, óleos usados, gorduras e resíduos (Torres et al., 2006). Os maiores componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triacilgliceróis (TAG, conhecidos como triacilglicerídeos). Estes têm sido considerados como opção de matéria prima para a obtenção de biodiesel (Camargos, 2005).

Os TAG são ésteres de ácidos graxos com glicerol (Knothe et al, 2006). A obtenção do biodiesel pode ocorrer através de diferentes tipos de transformações químicas, sendo a reação de transesterificação, o método químico mais utilizado atualmente (Suarez e Meneghetti, 2007). Nesta reação os TAG reagem na presença de um catalisador, com álcool de cadeia curta. A transesterificação consiste na quebra da molécula de óleo, conforme reação, a fim de produzir os alquil ésteres (Knothe et al, 2006).

3.2.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como o processo químico mais viável em todo o mundo para a produção do biodiesel. Consiste em reagir um triacilglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol. Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (Zhang et al., 2003).

Em decorrência da estequiometria da reação (Figura 3.1), Na qual a partir de um mol de triacilglicerídeos são obtidos três mols de ésteres (Darnoko e Cherian, 2000; Barnwal e Sharma, 2005).

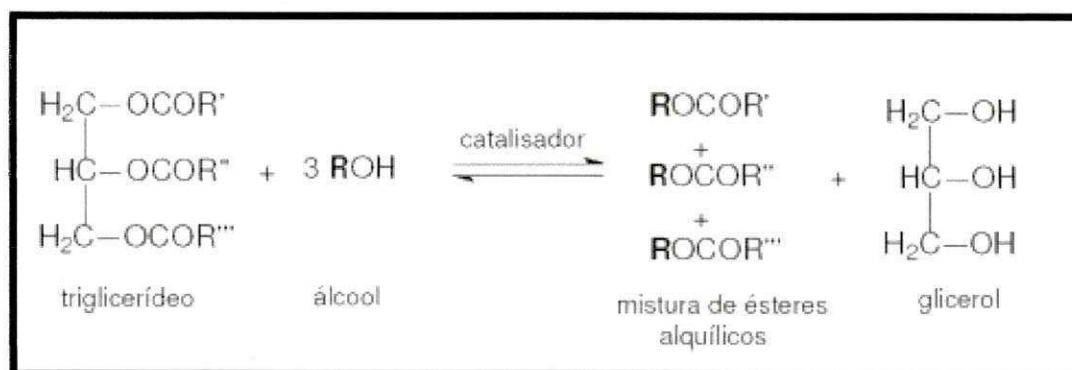


Figura 3. 1 Esquema da reação geral de transesterificação.

(Fonte: BRITO, 2008)

A alcoólise de óleos vegetais ou gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, tais como bases e ácidos (Vargas et al., 1998; Ramos et al., 2003).

Atualmente, a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel. Esta rota tecnológica,

MFC/QUÍMICA

por sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (MA e Hanna 1999; Zagonel e Ramos, 2001). Os hidróxidos de sódio e de potássio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas.

3.2.2 Esterificação

A esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, com formação de água como subproduto (Figura 3.2). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis ou por catalisadores básicos de Lewis (Cardoso, 2008).

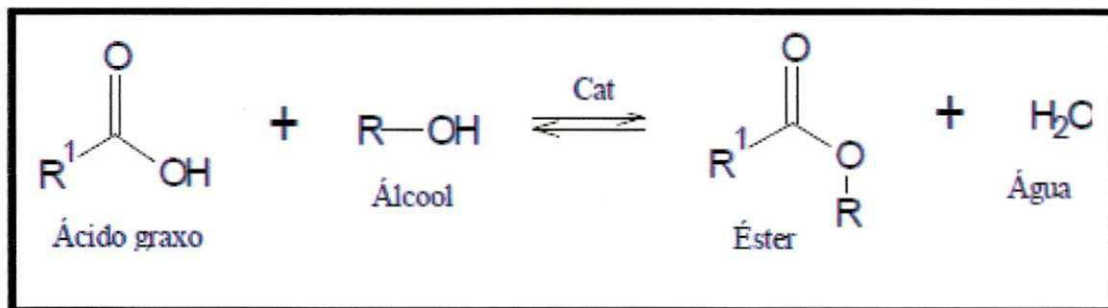


Figura 3. 2 Reação de esterificação do ácido carboxílico. (Fonte: Leão, 2009)

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (Neves, 2008).

Nesta reação, no procedimento mais comum, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (Figura 3.3).

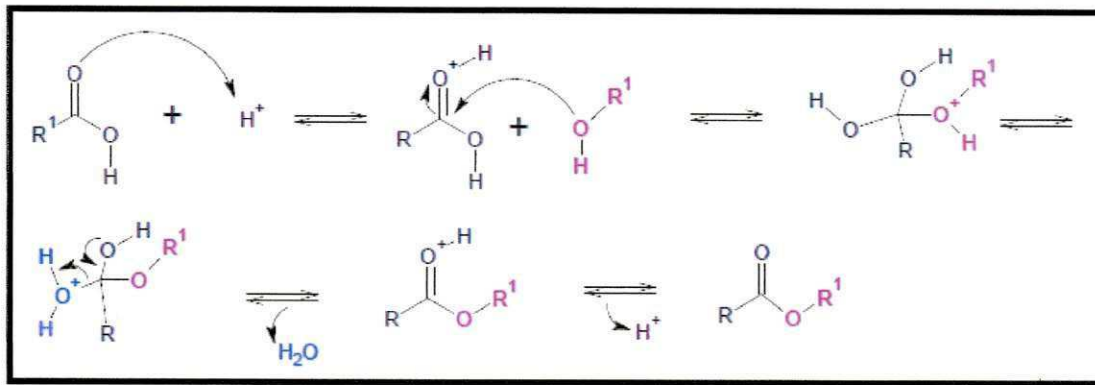


Figura 3. 3 Mecanismo da esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted.

(Fonte: Leão, 2009)

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo. De modo que, o mecanismo reacional da esterificação será influenciado por vários fatores, os quais incluem qualidade da matéria prima (Lima, 2003).

3.3 Álcool para produção de biodiesel

O biodiesel, utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos, são ésteres produzidos por via metílica. O metanol, também chamado de álcool metílico é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis. Ele é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo (Lima, 2004).

O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável ao contrário do metanol que, por sua vez, tem uma toxicidade elevada, trazendo malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O metanol também apresenta maiores riscos de incêndio (Ramos, 2009).

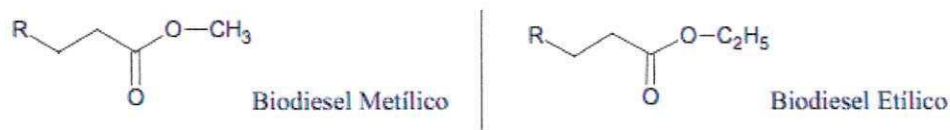


Figura 3. 4 Estruturas químicas do biodiesel metílico e etílico.(Fonte: Alves, 2009)

No Brasil, etanol é produzido em larga escala a partir da cana-de-açúcar, com característica de não ser tóxico e biodegradável. A Tabela 3.1 ilustra um quadro comparativo entre o metanol e o etanol, em função de sua utilização na obtenção do biodiesel.

Tabela 3. 1 Comparação entre as rotas metílica e etílica na obtenção de biodiesel.(Fonte: do trabalho)

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	Menor Custo	Não Renovável
	Menor Consumo	Risco à saúde
	Maior Reatividade	Não biodegradável
Etanol	Maior Oferta	Maior consumo
	Renovável	Maior custo
	Biodegradável	Menor Reatividade

Embora o metanol seja a tecnologia que prevaleça como opção mais imediata, a preferência pela produção de biodiesel utilizando o etanol deve ser considerada como estratégica de alta prioridade para o país. Isso pode ser atribuído a diversas razões tais como as implicações ambientais, econômicas, políticas e sociais.

3.4 Especificações do biodiesel

A especificação do biodiesel é necessária para garantir o padrão de qualidade, a fim de garantir um bom desempenho do motor a diesel.

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomustíveis (ANP), que regulamenta os padrões e procedimentos.

A determinação das características do biodiesel é feita segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN).

UFCC / BIBLIOTECA

3.5. Matéria Prima Para Produção de Biodiesel

Em todo o mundo, as matérias primas graxas mais utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, a escolha de matéria prima varia de uma localidade a outra. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilglicerídeos, glicerol e ácidos graxos (Biodieselbr, 2011). Os termos monoacilglicerídeos ou diacilglicerídeos referem-se ao número de ácidos graxos.

Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de canola, caroço de oiticica. Como a produção de óleo varia com o local, no Brasil a produção de óleo vegetal pode ser observado na Figura 3.5.

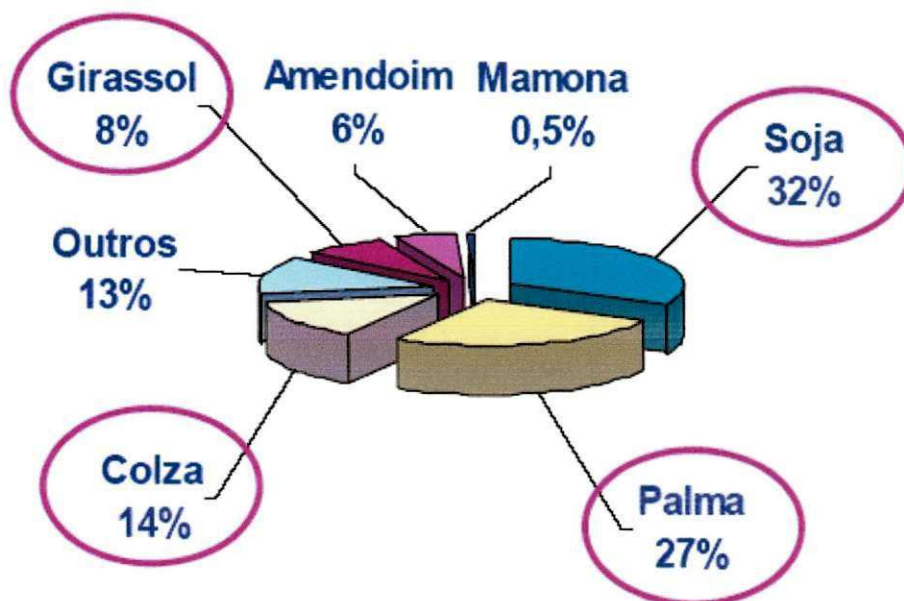


Figura 3. 5 Diagrama da produção de óleo no Brasil (Fonte: Crestana, 2005).

O diagrama demonstra que a produção de óleo de soja é maior que qualquer outra, e sua utilização como matéria prima para o biodiesel, também se faz em maior quantidade. Entretanto, a soja não possui elevados teores de óleo, ao contrário da oiticica que possui cerca de 60% de óleo.

Entre as gorduras animais, destaca-se o sebo bovino. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria prima (Biodieselbr, 2011).

Para o Brasil, a produção do biodiesel é vantajosa em função da possibilidade do cultivo de oleaginosas sem afetar a produção e oferta de alimentos. O que é assegurado, em parte, pela dimensão continental do território brasileiro. A potencialidade nacional quanto à produção de óleos vegetais é garantida pela diversidade de culturas que podem ser produzidas no Brasil (Figura 3.6). A palma e a soja se destacam no norte e também na região nordeste, que abrange além destas, as culturas de mamona, algodão e babaçu. O sudeste brasileiro se mostra capacitado para o cultivo de soja, mamona, algodão e girassol. A região sul inclui, além de soja e algodão, o cultivo de canola. No centro-oeste tem culturas promissoras de soja e algodão (Gonçalves, 2007).

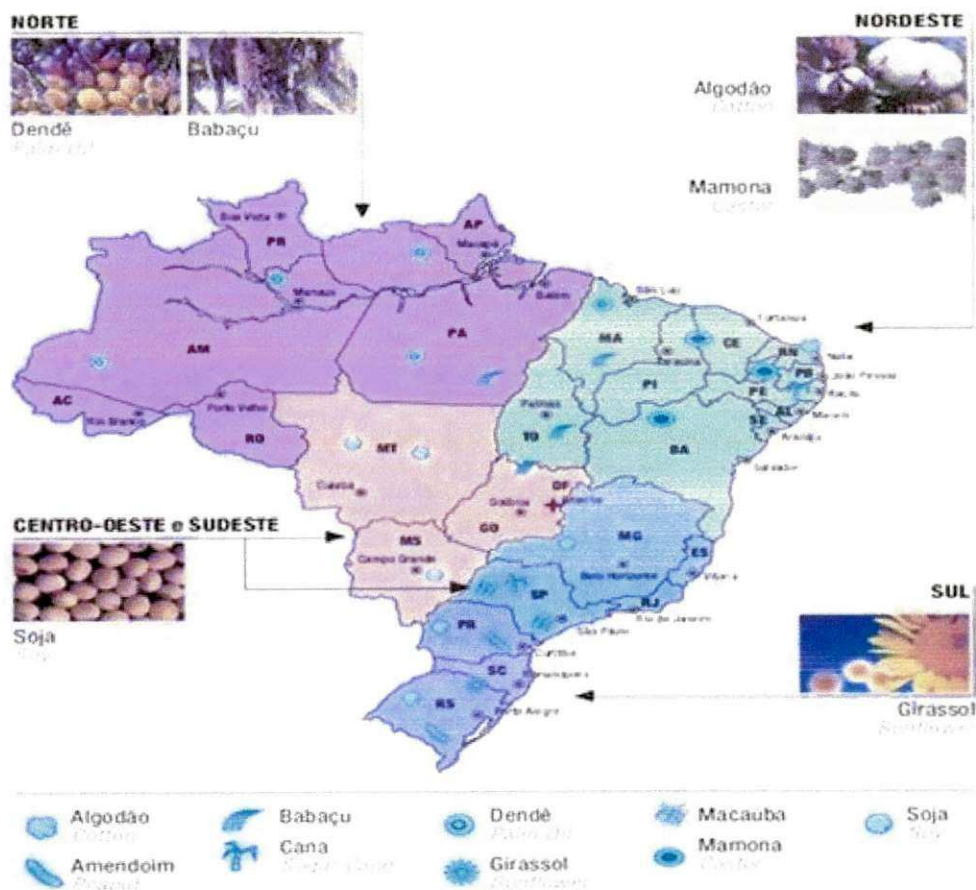


Figura 3. 6 Distribuição de produção de oleaginosas por territórios (Fonte: Atlas do Biodiesel, 2006).

O Brasil possui um clima propício, sendo um dos países de maior área agricultável do mundo, com disponibilidade e potencial para expandir fortemente o cultivo de grãos (BiodieselBr, 2011).

Além das diversas oleaginosas disponíveis no Brasil (Tabela 3.2), atualmente vem crescendo o interesse por se estudar a semente da oiticica (*Licania rigida Benth.*). Essa espécie pode ser importante como matéria prima para produção de biodiesel.

Tabela 3. 2 Características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel.

ÓLEO/ SECATIVIDADE	ÍNDICE DE IODO	PRINCIPAL ÁCIDO GRAXO VALOR MÉDIO EM %	NÚMERO DE DUPLAS	
LINHAÇA/ SECATIVO	155-205	LINOLÊNICO (A. OCTADECATRIENÓICO)	51%	3
		LINOLEICO (A. OCTADECADIENÓICO)	17%	2
		OLEICO (A. OCTADECANÓICO)	22%	1
TUNG/SECATIVO	160-175	ELEOSTEÁRICO (A. OCTADECATRIENÓICO)	80%	3
OITICICA/SECATIVO	140-160	LICÂNICO (A. OCTADECANOTRIENÓICO) (CONTÉM GRUPO CETÔNICO EM 4)	78%	
MAMONA DESIDRATADO SEMI-SECATIVO	135-145	LINOLEICO (A. OCTADECANODIENÓICO)	82%	2
SOJA/ SEMI-SECATIVO	120-140	LINOLÊNICO (A. OCTADECATRIENÓICO)	6%	3
		LINOLEICO (A. OCTADECANODIENÓICO)	53%	2
		OLEICO (A. OCTADECANÓICO)	28%	1
GIRASSOL/ SEMI-SECATIVO	125-136	LINOLEICO (A. OCTADECATRIENÓICO)	61%	2
		OLEICO (A. OCTADECANÓICO)	28%	1
COLZA/ SEMI-SECATIVO	110-120	OLEICO (A. OCTADECANÓICO)	60%	1
		LINOLEICO (A. OCTADECANODIENÓICO)	20%	2
		LINOLÊNICO (A. OCTADECATRIENÓICO)	9%	3
COLZA(2)/ SEMI-SECATIVO	97-108	ERICICO (ÁC. DOCOSENOICO)	50%	1
		OLEICO (ÁC. OCTADECANÓICO)	15%	1
		LINOLEICO (ÁC. OCTADECANODIENÓICO)	15%	2
		LINOLÊNICO (ÁC. OCTADECATRIENÓICO)	7%	3
COCO/ NÃO SECATIVO	75-10,5	LAURÍCO (A. DODECANÓICO)	48%	0
		MIRÍSTICO (A. TETRADECANÓICO)	17%	0
		PALMÍTICO (A. HEXADECANÓICO)	9%	0
PALMA/ NÃO SECATIVO	44-54	PALMÍTICO (A. HEXADECANÓICO)	42%	0
		OLEICO (A. OCTADECANÓICO)	41%	1
MAMONA CRU/ NÃO SECATIVO	81-91	RICINOLEICO (A. 12-HIDROXI-OCTADECANÓICO)	87%	1

Fonte: Informe Quimilux, 2004

3.6 Oiticica (*Licania rigida Benth*)

A oiticica é típica de matas ciliares do sertão nordestino, sendo encontrada nos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba (Figura 3.7).

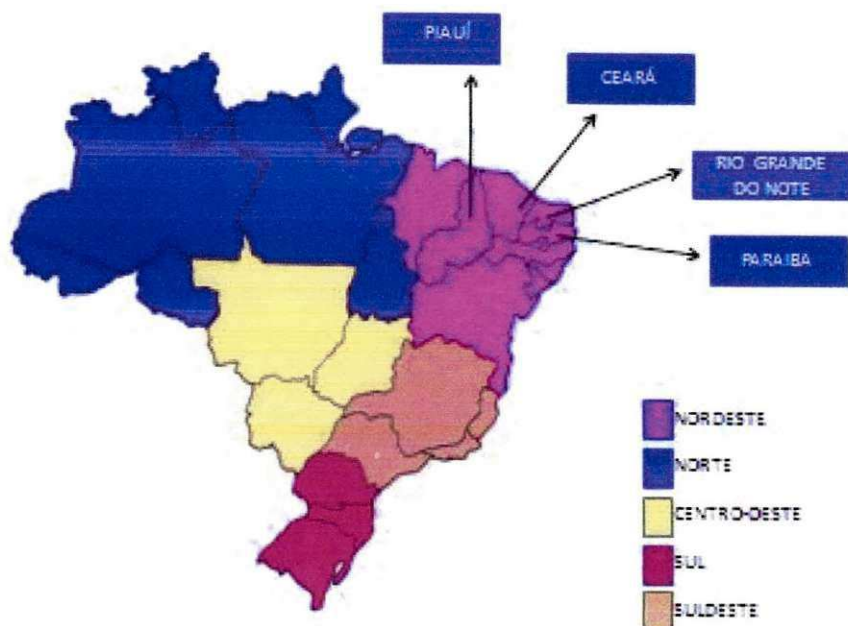


Figura 3. 7 Mapa da produção de oiticica no Brasil(Fonte do trabalho)

A exploração da oiticica em muitos locais perdurou até a década de 70. Durante este ciclo dezenas de fábricas e milhares de empregos diretos e indiretos foram gerados (Pereira, 2006). Atualmente, este óleo é empregado na indústria de tintas de automóveis e impressoras, podendo proporcionar uma nova fonte de renda e de absorção de mão de obra para famílias rurais na época da safra (dezembro a fevereiro), período mais seco do ano.

A oiticica é uma árvore da família das rosáceas (Figura 3.8a). As folhas da oiticica (Figura 3.8b), são extremamente rígidas, se prestam para polir artefatos de chifre. Das suas folhas, troncos e frutos também se beneficiam as populações que constroem casas, utilizando a madeira, produzindo sabão e/ou combustível para a iluminação a partir do óleo.

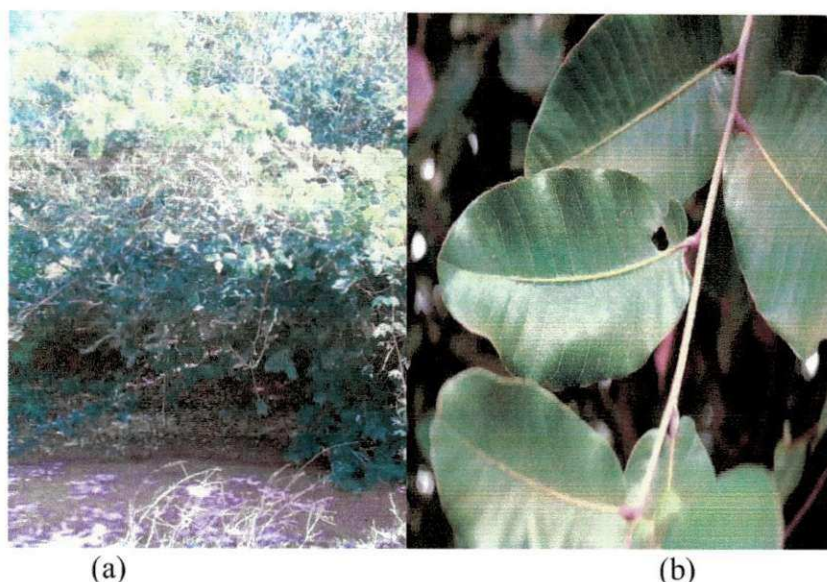


Figura 3. 8 Árvore (a) e Folhas (Fonte do trabalho) (b) da planta oiticica. (Fonte: Terra da Gente, 2011)

A oiticica tem grande importância, no aspecto ambiental por ser uma espécie arbórea perene sempre verde que preserva as margens dos rios e riachos temporários na região da caatinga, e no aspecto econômico como espécie produtora de óleo. Sua frutificação inicia-se antes do quinto ano, atingindo a maturidade aos dez anos, e pode produzir por mais de cem anos.

O óleo extraído das sementes, contidas em bagas de 7,5 cm de extensão por 2 cm de largura é usado na produção de borrachas, lonas de freios, tintas e vernizes dentre outros. Em média, uma árvore de Oiticica produz 75 kg de frutos secos por safra, mas excepcionalmente, foram registrados exemplos com produção de até 1.500 Kg. Por todas essas vantagens também é muito aproveitada no paisagismo.

A semente de um fruto maduro contém uma amêndoa rica em óleo secante (conteúdo de óleo na semente: aproximadamente 54 a 60%) (Figura 3.9). Essa espécie pode ser importante para a sustentabilidade do biodiesel no semiárido nordestino, aliado ao fato da época de colheita ser realizada entre os meses de dezembro a fevereiro, período de total escassez de renda para a agricultura familiar (Palmeira, (2006); Melo et al, 2006).



Figura 3. 9 Frutos e amêndoas da oiticica (Fonte: <http://www.cnip.org.br>)

3.6.1 Óleo da oiticica (*Licania rígida benth*)

O óleo da oiticica possui cor amarelo escura e elevada viscosidade. Aquecido a 230 °C, durante alguns minutos, fornece películas lisas e resistentes (Pinto, 1963).

4. METODOLOGIA

4.1 Extração do Óleo da oiticica

O óleo de oiticica foi obtido a partir de sementes descascadas e secas em estufa a 70 °C por 2 horas (Figura 4.1). Em seguida foram pesadas, trituradas e o óleo foi extraído por extração mecânica em prensa hidráulica (Figura 4.2).



Figura 4. 1 Semente de oiticica com e sem casca.(Fonte do trabalho)

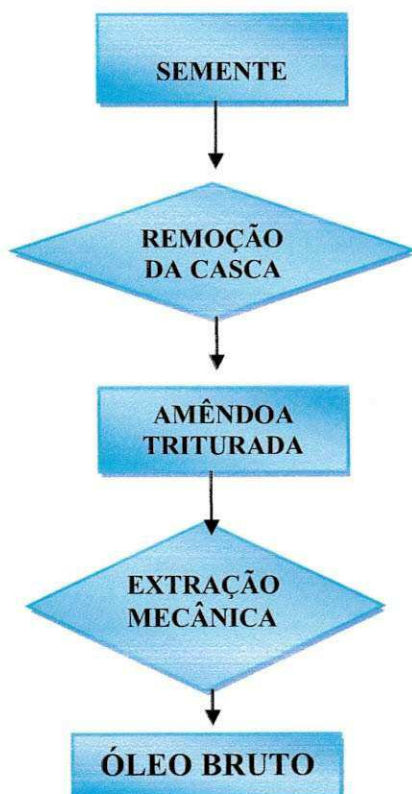


Figura 4. 2 Fluxograma de obtenção do óleo de oiticica.

4.1.1 Extração Mecânica

As sementes trituradas foram prensadas em Prensa Ribeiro sob pressão de 30 toneladas, por 12 horas (Figura 4.3). O óleo da oiticica bruto (Figura 4.4) foi filtrado a vácuo.



Figura 4. 3 Prensa hidráulica utilizada para extração mecânica. (Fonte do trabalho)

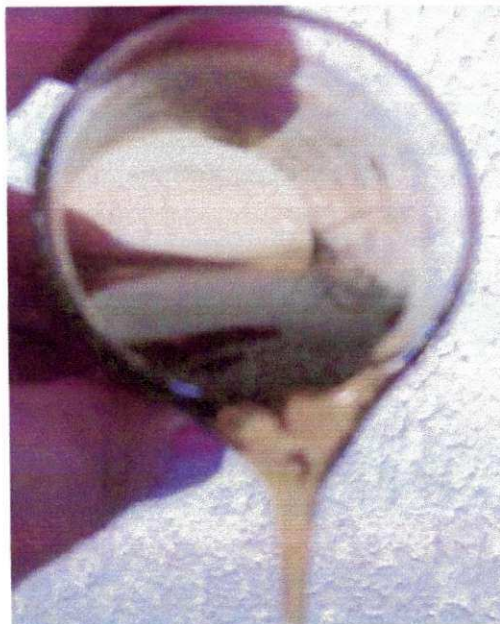


Figura 4. 4 Óleo de oiticica. (Fonte do trabalho)

4.2 Caracterização do óleo

O óleo de oiticica foi caracterizado através das análises de índice de acidez e densidade (American Oil Chemists Society: Official and Tentative Methods 1985).

4.3 Obtenção do biodiesel

De acordo com o estudo otimizado para síntese do biodiesel do óleo da oiticica (Macedo *et al*, 2010). O biodiesel foi obtido a partir do óleo da oiticica esterificado, devido o óleo de oiticica apresentar elevada acidez (Figura 4.5).

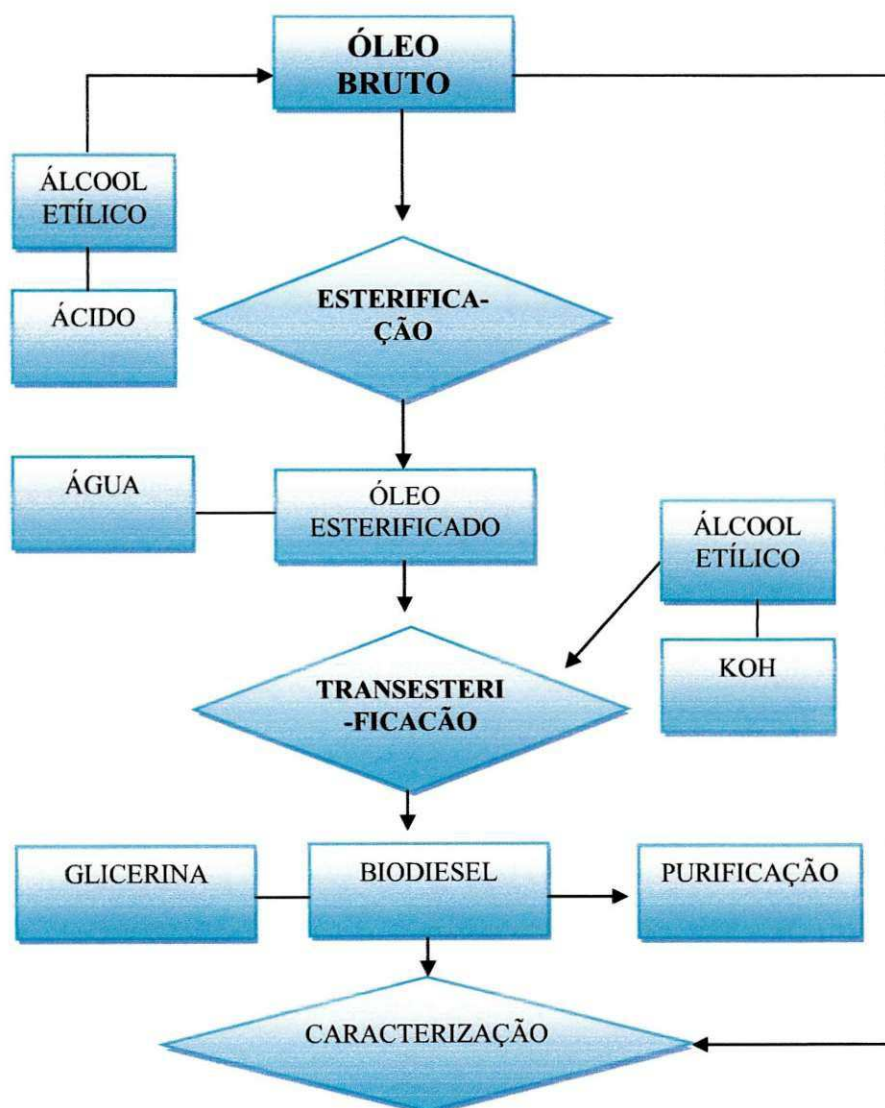


Figura 4. 5 Fluxograma de obtenção do biodiesel derivado do óleo da oiticica.

A esterificação do óleo ocorreu variando-se a relação óleo/álcool e o teor de catalisadores, com o intuito de buscar uma diminuição considerável na acidez do óleo da oiticica bruto. A esterificação foi realizada nas razões molares 1:9 e 1:12 óleo:etanol, variando os teores de catalisador de 2 % de H_2SO_4 , 2% de HCl e 3 % de HCl na temperatura de 60 °C por 60 minutos (Figura 4.6). Em seguida, a mistura reacional foi transferida para o funil de decantação durante 2 horas, a fim de separar a fase aquosa da fase dos ésteres.



Figura 4. 6 Processo de esterificação do óleo.(Fonte do trabalho)

A reação de transesterificação processou-se na razão molar 1:12 óleo esterificado:etanol com 1,5 % do catalisador KOH na temperatura de 32 °C durante 60 min. Após a reação de transesterificação o biodiesel foi transferido para um funil de decantação por um período de 24 horas para separação do biodiesel, que em seguida foi purificado.

4.4 Caracterização do Biodiesel

4.4.1 Análises Físico-Químicas

Para caracterizar o biodiesel foram utilizados os parâmetros técnicos estabelecidos pela Resolução ANP N° 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008, tendo como referência American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Algumas análises foram realizadas conforme os seguintes métodos:

4.4.1.1 Índice de Acidez

O Índice de Acidez foi determinado de acordo com a norma da AOCS (American Oil Chemists Society, method Cd 5-40 (1997), conforme o seguinte procedimento: Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e titulou-se com solução de NaOH 0,1 M até viragem para a coloração rósea.

4.4.1.2 Índice de Saponificação

O índice da saponificação foi determinado seguindo o método Cd 3c - 91 (AOCS, 1993). Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titulou-se sob aquecimento com solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rosa.

4.4.1.3 Índice de iodo

A determinação do índice de iodo foi feita por titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N, conforme método de WIJS descrito no American Oil Chemists' Society, método Cd 1-25. O resultado foi expresso em gramas de iodo absorvidos por 100 gramas de óleo.

4.4.1.4 Densidade

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro de 25mL, realizando três pesagens da amostra e da água, com o objetivo de determinar a massa da amostra e, a massa de igual volume de água à temperatura ambiente, e assim obter a densidade que é a razão entre essas duas massas.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do óleo e biodiesel de oiticica foram obtidos em Espectrofotômetro Bomem, em disco de KBr e faixa de análise de 4.000 a 400 cm^{-1} , a fim de se analisar os grupos funcionais e intensidade de absorção.

4.4.3 Estudo Térmico

4.4.3.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em condições não isotérmicas (dinâmicas) em Analisador Térmico Shimadzu, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$ e massa de 10 mg em cadinho de alumina.

4.4.4 Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia em fase gasosa foi utilizada para determinar o teor de ésteres do biodiesel. As análises cromatográficas foram realizadas em Cromatógrafo Shimadzu, Atmosfera de Hélio, Coluna DB-5HT.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração do Óleo

As sementes foram secas a 70 °C por 2 horas, em seguida foram trituradas e pesadas. O óleo foi obtido por prensagem durante 12 horas, em seguida foi filtrado e pesado. O rendimento do óleo pela extração mecânica foi de 30 %.

5.2 Caracterização Físico-Química do Óleo da Oiticica

Antes de iniciar o processo de obtenção do biodiesel do óleo da oiticica, o óleo foi analisado. Este procedimento é de suma importância, porque, algumas propriedades podem influenciar diretamente na síntese, como por exemplo, a presença da umidade pode promover a formação de ácidos graxos livres e a quantidade de ácidos graxos livres, pode favorecer a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos em sabão (Candeia, 2008).

A Tabela 5.1 aponta as propriedades físico-químicas referente ao óleo de oiticica bruto. Verifica-se que o óleo da oiticica bruto apresentou valor de acidez de 14,2 mg KOH, considerado bastante elevado para ser utilizado na síntese do biodiesel, sem realizar qualquer pré-tratamento.

Tabela 5. 1 Propriedades físico-químicas do óleo de oiticica bruto

Análises	Valores
Índice de acidez (mg KOH/g)	14,20 mg KOH/g
Índice de saponificação (mg KOH/g)	135,46 mg KOH/g
Índice de iodo (mg I ₂ /100 g)	121,48 mg I ₂ /100 g
Densidade (g/cm ³)	0,974

Outro fator é o elevado índice de iodo do óleo, atribuído ao seu grau de insaturação, que lhe confere instabilidade.

5.2.1 Análise Cromatográfica do Óleo da Oiticica

Através da cromatografia em fase gasosa foi possível determinar a composição em ácidos graxos referente ao óleo da oiticica (Tabela 5.2). O cromatograma indicou 23,96 % de ácidos graxos saturados e 74,39 % de ácidos graxos insaturados, confirmando a predominância dos ácidos graxos oléico e linoléico, e 1,65 % de ácidos graxos saturados e insaturados, não identificados, perfazendo um total de 100 % (Macedo, 2010).

No entanto, as porcentagens dos ácidos graxos variaram muito em relação a esses dados. Essa característica é observada em virtude do local de cultivo das sementes não ser o mesmo. Pois, dependendo do tipo de solo e estação do ano em que a planta foi cultivada, a composição de ácidos graxos varia.

Tabela 5. 2 Composição química do óleo da oiticica bruto.

Ácidos graxos	Tempo de retenção (min.)	Teor em Ácidos Graxos (%)
Palmito	11,605	12,346
Estearico	13,516	11,610
Oléico	13,740	34,603
Linoléico	14,202	30,376
Linolênico	17,415	9,406
Outros		1,65

5.2.2 Processo de Tratamento do Óleo de Oiticica para Obtenção do Biodiesel

Cada oleaginosa tem sua particularidade e há situações onde apenas o processo de refino não é suficiente. Neste estudo, as etapas de degomagem e de neutralização foram efetuadas. Todavia, não foi possível reduzir consideravelmente o teor de acidez do óleo de oiticica. A acidez do óleo refinado foi de 12,73 mg KOH/g, significando uma redução na acidez do óleo bruto para o refinado em torno de 1,47 mg KOH/g.

O material obtido foi submetido ao método de lavagem, com a finalidade de forçar uma redução na quantidade de ácidos graxos livres, entretanto, ocorreu a saponificação (Figura 5.1).



Figura 5. 1 Óleo refinado após o processo de lavagem saponificado. (Fonte do trabalho)

Diante da saponificação ocorrida optou-se para outro direcionamento quanto ao tratamento do óleo bruto, buscando reduzir a acidez deste, e então, aplicá-lo na reação de transesterificação. Escolheu-se então esterificar o óleo da oiticica.

5.2.2.1 Esterificação do Óleo da Oiticica

O procedimento de esterificação do óleo foi realizado com diferentes razões molares óleo bruto/etanol, a fim de buscar a melhor redução na acidez do óleo (Figura 5.2). As condições reacionais estão ilustradas nas Tabelas 5.3 e 5.4. Os testes de esterificação do óleo foram realizados com diferentes catalisadores.

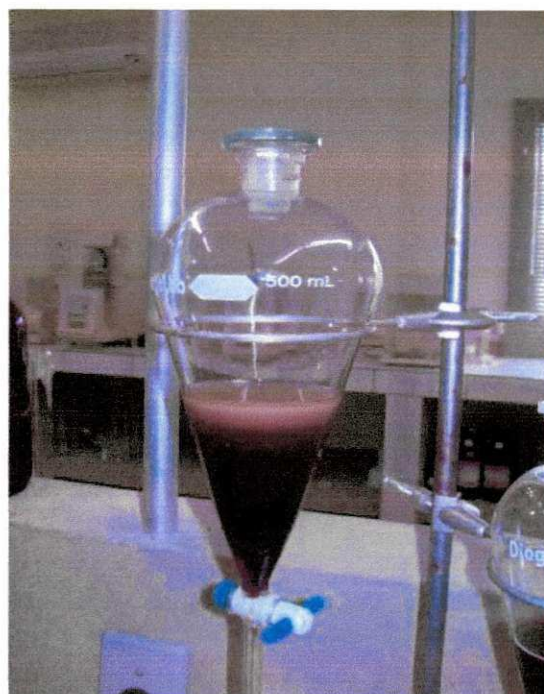


Figura 5. 2 Óleo esterificado em decantação. (Fonte do trabalho)

Tabela 5. 3 Índice de acidez antes e após a esterificação com H_2SO_4 .

Teste	Razão molar (óleo bruto/etanol)	% Cat. (H_2SO_4)	Índice de acidez (mg KOH/g)	
			Antes	Depois*
1	1:9	2,0	14,2	$9,8 \pm 0,05$

*O valores do índice de acidez após a esterificação representam à média de três repetições

Tabela 5. 4 Índice de acidez antes e após a esterificação com HCl

Teste	Razão molar (óleo bruto/etanol)	% Cat (HCl)	Índice de acidez (mg KOH/g)	
			Antes	Depois*
1	1:9	2,0	14,2	$6,9 \pm 0,05$
2	1:12	3,0	14,2	$3,9 \pm 0,05$

*Os valores dos índices de acidez após a esterificação representam à média de três repetições.

Comparando as condições reacionais das Tabelas 5.3 e 5.4, referentes ao “Teste 1”, percebe-se que ao mudar o catalisador de H_2SO_4 para HCl e mantendo a mesma razão molar óleo bruto/álcool etílico, ocorre uma redução na acidez em torno de 2,9 mg KOH/g.

Entretanto, para as condições apresentadas na Tabela 5.4, observa-se que, na proporção em que se aumenta o teor de catalisador e a razão óleo bruto/álcool etílico (de 1:9 para 1:12), o índice de acidez do óleo diminuiu para 3,9 mg KOH/g.

O menor índice de acidez obtido foi de 3,9 mg KOH/g, mediante as condições de: razão molar óleo/etanol 1:12 e 3,0% do catalisador HCl em relação à massa do óleo. É importante frisar que, este índice ainda não é considerado ideal para prosseguir com a reação de transesterificação, pois, implicará na diminuição do rendimento do biodiesel. Mas, considera-se uma redução significativa de 10,3 mg KOH/g, em relação ao valor da acidez antes da esterificação.

5.2.2.1.1 Cromatografia do Óleo da Oiticica Esterificado

A análise cromatográfica (Tabela 5.5) do óleo da oiticica esterificado cuja acidez foi de 3,9 mg KOH/g, revelou teores quantitativos de conversão de ésteres etílicos, mono, di e triacilglicerídeos. A esterificação apresentou uma conversão total de ésteres de aproximadamente 50%, além de 33% referente à triacilglicerídeos (Figura 5.3).

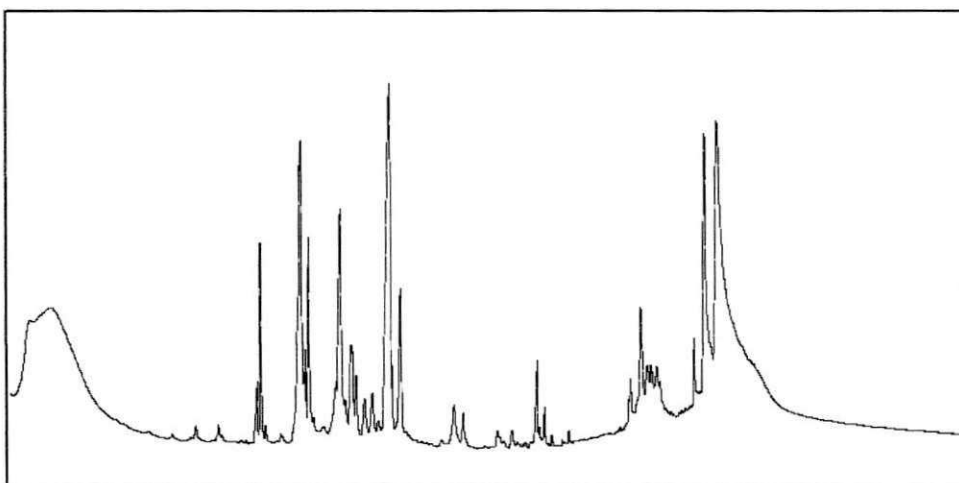


Figura 5. 3 Cromatograma do óleo da oiticica esterificado.

Tabela 5.5 Dados Cromatográficos do óleo da oiticica esterificado.

NOME		QUANTIDADE [%]
	ESTER	49,96
	Monoglicerideo	3,49
	Diglicerideo	13,64
	Triglicerideo	32,91
TOTAL		100,00

5.3 Transesterificação do Óleo da Oiticica

A partir do óleo da oiticica esterificado realizou-se a reação de transesterificação, conforme a seguinte condição reacional: 1:12 razão molar óleo esterificado/ álcool etílico, 1,5 % de catalisador KOH. De modo que, resultou em biodiesel com acidez de 0,22 mg KOH/g, dentro dos padrões de especificação para B100, conforme Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº7 de 10/03/2008 DOU 20/03/2008 (Figura 5.4).

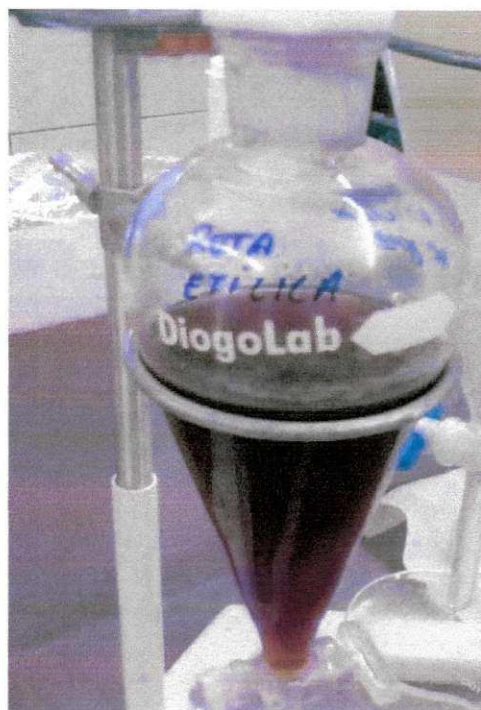


Figura 5. 4 Biodiesel obtido pela transesterificação. (Fonte do trabalho)

Após o processo de purificação verificou-se uma pequena elevação no índice de acidez do biodiesel de 0,22 mg KOH/g para 0,45 mg KOH/g. No entanto, a acidez do biodiesel ficou abaixo do máximo permitido pela ANP.

O rendimento reacional para a síntese do biodiesel etílico, em relação à massa inicial do óleo de oiticica esterificado foi de 93,6 %.

5.4 Caracterização Físico-Química do Biodiesel

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona um bom funcionamento do motor. Independente do processo tecnológico de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada.

O biodiesel obtido do óleo de oiticica apresentou valores dentro das normas estabelecidas pelo Regulamento Técnico N° 7/2008 da ANP (Tabela 5.6).

Tabela 5. 6 Caracterização físico-química do biodiesel de oiticica.

Análises	Valores	Especificação ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,45 mg KOH/g	0,50 máx.
Índice de iodo (mg I ₂ /100 g)	105,33 mg I ₂ /100 g	Anotar
Densidade (g/cm ³)	0,898	0,850 - 0,900

5.4.1 Análise Cromatográfica do Biodiesel de Oiticica

No perfil cromatográfico referente ao biodiesel da oiticica avaliou-se a pureza do biodiesel (ésteres de ácidos graxos alquílicos), subtraindo os teores de mono- e triacilglicerídeos, ainda presentes. Desta forma foram obtidos 53% de ésteres de ácidos graxos etílicos (Figura 5.5).

Pode-se inferir que este resultado está diretamente relacionado à composição dos ácidos graxos do óleo de oiticica, visto que durante a esterificação do óleo foram convertidos 50% dos ácidos graxos presentes (Tabela 5.7). No entanto, obteve-se biodiesel de oiticica com teor de ésteres acima de 50 %. Acreditando-se que este valor pode ser otimizado, buscando uma redução maior no índice de acidez do óleo esterificado da oiticica.

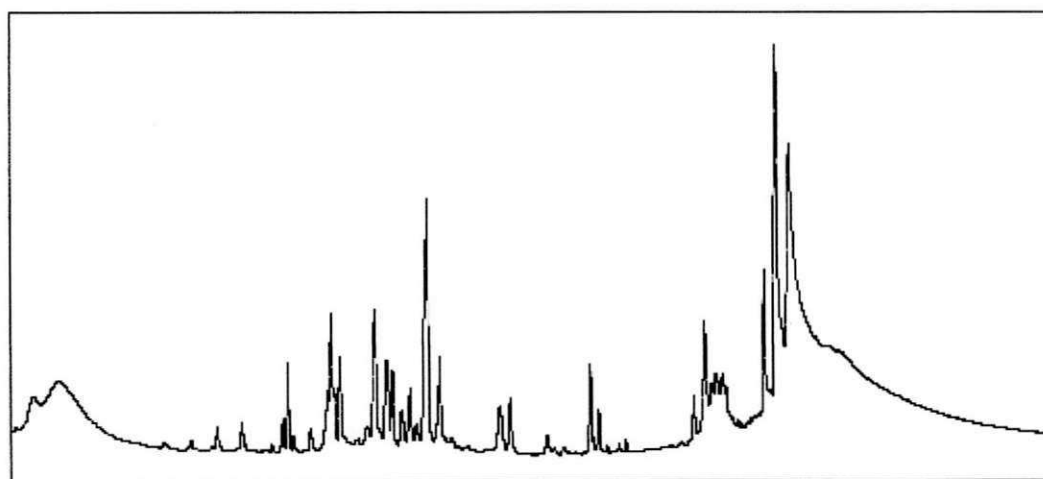


Figura 5.5 Cromatograma do Biodiesel de oiticica

Tabela 5.7 Dados Cromatográficos do óleo da oiticica esterificado.

NOME		QUANTIDADE [%]
	ESTER	52,27
	Monoglicerideo	5,50
	Diglicerideo	16,77
	Triglicerideo	25,46
TOTAL		100,00

5.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Comparando os espectros infravermelho do óleo e do biodiesel da oiticica (Figura 5.6) percebe-se pequeno deslocamento dos estiramentos. Além disso, observa-se uma diferenciação entre os espectros do óleo e do biodiesel da oiticica na região entre 3600 a 3100 cm^{-1} , visto que o biodiesel evidencia presença da banda vibracional de estiramento médio sugerindo ser O-H livre (proveniente de umidade da amostra);

As demais regiões foram atribuídas aos seguintes grupos, segundo reporta a literatura (Paiva et al, 2010; Silverstain, 2000):

- As bandas em 2924 cm^{-1} e 2851,7 cm^{-1} com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1375 cm^{-1} , aparecem algumas bandas de intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3);
- Em 1739,7 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída à vibração de estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), característica de ésteres;

- Em $1165,6 \text{ cm}^{-1}$ aparece uma banda característica de C-O referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- Em $991,4 \text{ cm}^{-1}$, atribui-se estiramento C-O da parte “álcool” do éster.
- A banda com fraca intensidade em $722,3 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas (CH_2)_n.

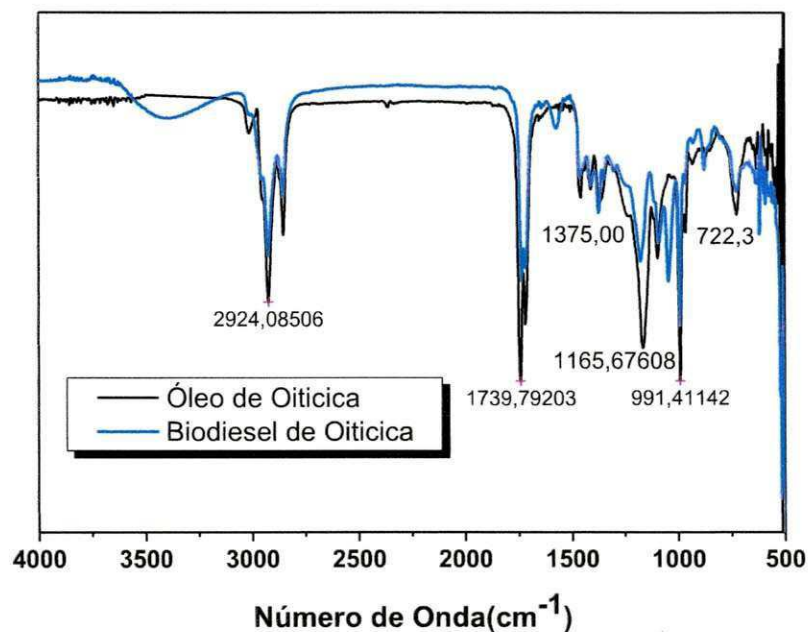


Figura 5. 6 Espectro infravermelho do óleo e biodiesel de oiticica.

5.6 Estudo Térmico do Óleo e do Biodiesel de Oiticica

Os perfis da decomposição térmica do óleo e do biodiesel de oiticica foram analisados em atmosfera de ar sintético e na razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 5.7 a-b).

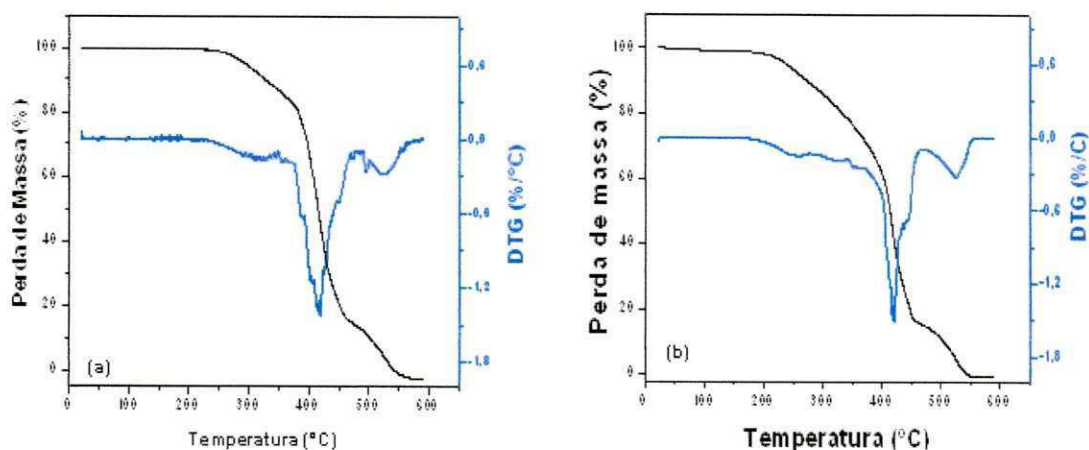


Figura 5. 7 Curvas TG do Óleo de Oiticica (a) e do Biodiesel de Oiticica (b).

De acordo com a curva termogravimétrica do óleo de oiticica (Figura 5.7 a), observaram-se três etapas de perda de massa nos valores de 17,7; 67,3 e 15% no intervalo de temperatura de 224 a 570 °C (Tabela 5.7), as quais foram atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos componentes de cadeia curta (1^a e 2^a etapa) e combustão dos componentes de cadeia maior (3^a etapa).

Tabela 5. 6 Dados Termogravimétricos do Óleo e Biodiesel de Oiticica.

Amostra	Etapas	Ti (°C)	Tf (°C)	Δ Massa (%)
Óleo de Oiticica	1	224	372	17,7
	2	372	467	67,3
	3	467	570	15,0
Biodiesel	1	179	285	12,0
	2	285	454	72,0
	3	454	550	16,0

Na curva termogravimétrica (TG) do biodiesel etílico de oiticica (Figura 5.7 b) foram constatadas três etapas de perda de massa nos valores de 12; 72 e 16 %, cujos intervalos de temperatura foram respectivamente 179 – 285, 285 - 454 e 454 - 550 °C. De modo que, atribuiu-se a 1ª e a 2ª etapa à volatilização dos ésteres etílicos (principalmente do oleato de etila, seu componente majoritário). E a 3ª etapa, atribuiu-se a combustão destes.

Ao comparar as curvas termogravimétricas (TG) do óleo e biodiesel da oiticica verifica-se que o biodiesel decompõe-se em temperaturas menores do que o seu óleo, demonstrando ser mais volátil e indicando que o biodiesel se aproxima da volatilidade do diesel.

6. CONCLUSÕES

O óleo de oiticica apresentou acidez elevada, que não foi minimizada pelo refino, pois este método não foi viável devido não evitar a saponificação. No entanto através da esterificação do óleo, e em seguida da reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel, conseguiu-se obter acidez de 0,45 mg KOH. Assim a acidez ficou dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Entretanto, o índice de conversão dos ésteres etílicos obtido por cromatografia em fase gasosa foi baixo (53%).

Quanto à estabilidade do biodiesel, verificou-se que sua 1ª etapa de decomposição inicia em 179 °C, indicando que sua volatilidade se aproxima do diesel, além da maior segurança no transporte e manuseio.

Em suma, o óleo de oiticica é uma das fontes de matéria prima alternativa promissora para produção do biodiesel, apesar da necessidade de minimização da acidez e conseqüente otimização das condições reacionais para a síntese do biodiesel. Além de ser uma opção de disseminar esta oleaginosa na região nordeste.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Combustíveis e Materiais/UFPB pelas análises realizadas.



7. REFERÊNCIAS

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:363, 2005.

BIODIESELBR: **O que é biodiesel.** Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm.htm>. Acessado em 08 de abril de 2011.

BOLDO, C.; ULLMANN, J. Biodiesel properties influence on the fuel: injection equipment. **In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE BIODIESEL**, 2002, Curitiba. Anais eletrônicos. Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.html>. Acessado em: 12/ 02/ 2011.

CANDEIA, R.A. **Biodiesel de soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. Tese de Doutorado.

CAMARGOS, R. R.S. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos.** 2005. 105 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2008.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor.** *Journal of American Oil Chemical Society*, 77:1263, 2000.

DUQUE, G. **O Nordeste e as lavouras xerófilas.** 4. ed. Fortaleza: *Banco do Nordeste do Brasil*, 330 p, 2004.

EMBRAPA ALGODÃO. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**, por Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão. Campina Grande, 2007, 53p. (**Embrapa Algodão. Documentos, 177**).

FACINE, Candice Schmit. **Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de óleo de soja.** Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS). Dissertação de Mestrado.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. *Bioresource Technology*, 70 (1999)1, 1-15.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Química Nova*, 28 (2005) 1, 19-23.

FERREIRA, L.H.; HARTWIG, D.H. e ROCHA-FILHO, R.C. **Algumas experiências simples envolvendo o princípio de Le Chatelier.** *Química Nova na Escola*, n. 5, maio, p. 28-31, 1997.

FREIRE, L. M. da S. **Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos.** Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2009. Dissertação de Mestrado.

GONÇALVES, J. A., ROCHA, L. L., DOMINGOS, A. K., JORDAO, R. G., ABREU, F. R., & ARANDA, D. A. **Análise de reatividade e modelagem empírica da esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbio para produção de biodiesel.** *Anais do Congresso Brasileiro de Catálise. ISSN 1980-9263*, p. 7, 2007.

GERIS, R; SANTOS, N A C; AMARAL, B A; MAIA, I S; CASTRO, V D; CARVALHO, J R M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Quim. Nova*, 30 (5) (2007) 1369-1373;

CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; MATOVANELLI, R.; CAMACHO, L.; ANTUNES, O.A. C.; ARANDA, D. G. A. **Esterificação do ácido graxo de palma via catálise heterogênea.** *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul.* v. 4, p. 1-4. Uberlândia – Brasil, 2005.

GUARIEIRO, L.L.N. **Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectrometria na região do infravermelho.** 2006. Dissertação (mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

LIMA, L. L. **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja.** Tese de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

LIMA, P. C. **O Biodiesel e a Inclusão Social.** Consultoria Legislativa. Brasília, 2004.

LEÃO, L. S. **Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados Sobre o Ácido Nióbio** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro . Rio de Janeiro, 2009.

KAPILAN, N.; ASHOUK BABU, T. P and REDDY, R. P., **International Journal of ChemTech Research**, 1 (2009) 2, 278-282.

KARMAKAR, A; KARMAKAR, S; MUKHERJEE, S. **Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production.** *Bioresource Technology* 101 (2010) 7201–7210;

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blucher, São Paulo – SP, 2006.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química da

UFCC QUÍMICA

Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2004. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M02203.pdf>>. Acessado em: 03/01/2011.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: a review**. *Bioresource Technology*, 70:1-15, 1999.

MACEDO, F.L.; CANDEIA, R.A.; CONCEIÇÃO, M.M.; SALES, L.L.M.; DANTAS, M.B.; S OUZA, A.G. **Thermal Characterization of Oil and Biodiesel from Oiticica (*Licania Rígida Benth*)**. *J Anal. Therm. Calorim*. Impress On-line, 2011.

MELO, J. C.; TEIXEIRA, J. C.; BRITO, J. Z.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L. – **Produção de Biodiesel de Óleo de Oiticica**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Oiticica14.pdf>- Acessado em: janeiro de 2011

MORAIS, M.M., ORTIZ, S.C.A. A., SILVA, J.D., CREXI, V.T., SILVA, R.L., PINTO, L.A. A., **Estudo do Processo de Refino do Óleo de Pescado**. Ver. Inst. Adolfo Lutz. p.23-33, 2001.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**, paginas: 131 – 133, edição: 01, ano: 1998, editora Metha, São Paulo.

NEVES, A. A. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto**. *Dissertação de Mestrado - Universidade do Porto* . Porto, 2008.

ONKAR S. TYAGI, NEERAJ ATRAY, BASANT KUMAR and ARUNABHA DATTA. **Production, Characterization and Development of Standards for Biodiesel - A Review**. *Journal of Metrology Society of India*, 25 (3) (2010) 197-218;

PALMEIRA, H S. **Relatório técnico sobre a produção e comercialização da oiticica**. *CETENE*, 2006

PAIVA, D.L; LAMPMAN, G.M; KRIZ,G.S; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. In: **Espectroscopia de Infravermelho**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PINTO, G. P. **Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil**. Recife: Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuárias do Nordeste. 1963.

POTENCIALIDADE DE OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte, v.26, n.229, p. 18-27, 2005.

RAMOS, L .P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, 31 (2003) 28-37;

SILVA, C. C. **Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SUAREZ, P A Z; MENEGHETTI, S M P; MENEGHETTI, M R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** *Quim. Nova*, 30 (3) (2007) 667-676;

TORRES, E.A. ET AL. **Biodiesel: o combustível para o novo século.** Bahia Analise e dados, 16, n. 1, 2006, p. 89-95.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9:199, 1998.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais.** *Revista de Química Industrial*, 717:17, 2001.

ZHANG, Y.; DIBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.** *Bioresource Technology*, 89:1-16, 2003.

