



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM OLÉO POUCO COMUNS DE MATO GROSSO DO SUL

Jaqueline Cândido Machado da Silva¹ ; Euclésio Simionatto² ; Marcia Regina Pereira Cabral³ ; Brenda Gonsalves Sturnich⁴ UEMS- Navirai-MS, Email:j_ak_4@hotmail.com¹ Bolsista de Iniciação Científica UEMS. Orientador, Professor Doutor UEMS². Bolsista de Mestrado Recursos Naturais UEMS³. Bolsista de Iniciação Científica UEMS⁴.

RESUMO

O clima brasileiro é adequado à produção de oleaginosas para produção de biocombustíveis, sendo o solo adequado na maior parte do Brasil. Os óleos vegetais obtidos de fontes renováveis são matérias-primas baratas cada vez mais utilizadas na indústria química como material de partida para obtenção de vários produtos. Os óleos vegetais podem possuir insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, o que proporcionam o caráter líquido à temperatura ambiente. A presença desta dupla ligação possibilita a formação de epóxidos com os óleos e seus derivados. Dentro deste contexto, a biomassa no Brasil vem sendo muito estudada como fonte de energia alternativa, como é o caso do biodiesel, combustível que pode vir a solucionar muitos problemas ambientais e energéticos. O biodiesel é definido como uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal. O trabalho tem como objetivo efetuar reações de transesterificação com óleos vegetais obtidos de espécies cultivadas ou nativas do Mato Grosso do Sul. Promover reações de transesterificações de mono, di e tri glicerídeos e a esterificação e ácidos graxos livres via catalise homogênea, através das rotas metílica e etílica. Realizar estudos quanto as variáveis reacionais, investigando fatores como tipo de óleo, razão molar de reagentes, tipo de rota (metílica e etílica) e quantidade de catalisador. Também foram realizados experimentos quanto ao comportamento de alguns óleos frente a transesterificação usando catalisadores heterogêneos.

Palavras-Chave

Catálise heterogênea, ésteres, oleaginosas de MS.

INTRODUÇÃO

Dentre as fontes renováveis de energia disponíveis, os óleos vegetais têm merecido grande enfoque, apesar de seu uso como combustíveis não ser uma novidade.

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo remonta cerca de 100 anos, quando o inventor do motor diesel, o alemão Rudolph Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim em uma exposição em Paris em 1900 [1].

Apesar dos óleos vegetais ocuparem uma posição de destaque no desenvolvimento de combustíveis alternativos, existe muitos problemas associados a usá-lo diretamente no motor diesel (especialmente no mecanismo de injeção direta).

Devido a sua alta viscosidade (cerca de 10 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e baixa volatilidade, eles apresentam algumas desvantagens, tais como: combustão incompleta, ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor [2,3] e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol [3,4].

Atualmente, o biodiesel é produzido, principalmente, por um processo chamado de transesterificação, cuja realização é relativamente simples, promovendo a obtenção de um combustível com propriedades similares às do óleo diesel. Nesse processo, o óleo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador.

Outros processos são igualmente possíveis, tais como a esterificação de ácidos graxos e o craqueamento de óleos vegetais [7, 8]. O desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes na transesterificação dos triacilglicerídios e esterificação dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais parece ser um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção de biodiesel. Assim esses catalisadores tem atraído a atenção de diversos pesquisadores.

Na transesterificação de óleos vegetais, usa-se geralmente como catalisador o hidróxido de potássio ou o hidróxido de sódio, via catálise homogênea, ou seja, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, sendo difícil a recuperação do catalisador depois que ocorre a reação. Quando se trata da catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação deste é facilitada, podendo dessa forma diminuir

os custos do processo, pois catalisador pode ser utilizado mais de uma vez na obtenção de biodiesel [9,10]. Uma vantagem adicional é a obtenção de um produto de melhor qualidade, isento de resíduos de catalisador, que são prejudiciais ao desempenho dos motores.

MATERIAS E MÉTODOS

Os óleos serão obtidos pelo processo de extração por Soxhlet, em projeto vinculado ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais da UEMS. Após obtenção, os óleos serão encaminhados para estudo das reações de transesterificação. As espécies de plantas estudadas são: *Dipteryx alata* Vog. (Barú), *Terminalia catappa* L. (Sete copas), *Syagrus romanzoffiana* Cham. (Jerivá), *Pachira aquatica* Aubl. (Monguba ou Castanheira do Maranhão), *Attalea speciosa* Mart. ex Spreng (Babaçu), *Arachis hypogaea* (Amendoim).

A reação de transesterificação pela rota homogênea foi realizada em um reator encamisado de 250 mL, no qual reagirão a 45 °C, óleo bruto obtido, etanol anidro e/ou metanol e NaOH/KOH como catalisador [5]. Obteve-se então o biodiesel e como co-produto a glicerina. O biodiesel foi separado por decantação e neutralizado por sucessivas lavagens com solução de HCl 0,5%. A água de lavagem foi separada por decantação e os resíduos de umidade serão retirados por filtração com sulfato de sódio anidro.

Inicialmente as condições reacionais testadas será empregada com a razão molar 1:6:0,2, de óleo, álcool e catalisador NaOH/KOH, respectivamente. Estas condições poderão ser modificadas de acordo com os resultados obtidos, sempre buscando maior eficiência reacional.

A reação de transesterificação heterogênea foi realizada utilizando como catalisador heterogêneo, o $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$. A relação molar óleo:metanol foram de 1:90 e 5% m/m de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ em relação ao óleo. A síntese do catalisador foi desenvolvida de acordo com trabalho de GAMA, GIL & LACHTER, 2010.

O catalisador heterogêneo ($K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$) foi sintetizado em laboratório a partir de uma alumina comercial. Em um bequer de 25 mL foram adicionados 1 g de alumina, 3 mL de solução de K_2CO_3 a 35% e 1 mL de água destilada. Agitou-se a mistura durante 1 h e evaporou-se o excesso de solvente em rotaevaporador.

O material obtido foi seco em estufa durante 16 h a 110 °C e calcinado em mufla a 550 °C, durante 3 h. As reações foram conduzidas a temperatura de refluxo do metanol por 7 h. Ao final de 7 h, a mistura foi transferida para um funil de separação e adicionada uma solução 1:1 de hexano e solução saturada de NaCl.

A fase orgânica então foi pesada e analisada por cromatografia gasosa (CG). O acompanhamento das reações será executado por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando um sistema de solvente preparado com hexano/acetato de etila/ácido acético (90/10/0,1).

As análises cromatográficas foram feitas utilizando um cromatógrafo HP 5890 equipado com detector FID e coluna DB-WAX 52 Supelco.

Para a reação de Epoxidação: Utilizou-se 1g de cada espécie de óleo, 2g de ácido m-cloroperbenzóico(m- CPBA) e 30mL clorofórmio. O meio reacional foi mantido em agitação no banho de gelo durante uma hora, adicionando aos poucos o ácido.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores de óleo de amêndoas das espécies, obtidos a partir da extração por Soxhlet foram os seguintes: 34,2% (*S. phalerata*), 23,0% (*B. Capitata*), 19,2% (*S. romanzoffiana*) e 46,1% (*T. Cattapa*).

Após purificação, a fração lipídica foi submetida a reação de transesterificação usando KOH/metanol e KOH/etanol, resultando em misturas de ésteres com rendimentos que variaram de 75% até 93%. Nas análises cromatográficas, foram identificados oito ésteres metílicos/etilicos de ácidos graxos obtidos das espécies *S. phalerata*, *B. capitata*, *S. romanzoffiana* (*Arecaceae*), e quatro ésteres foram identificados na mistura obtida pela transesterificação a partir do óleo *T. Cattapa* (*Combretaceae*). Os resultados foram expressos como a composição de ésteres de ácido graxos (%) determinada pelo método de padronização interna, e para identificação do constituinte químico, foi utilizado o índice de similaridade (espectroteca Nist08) e tempo de retenção dos ésteres metílicos de uma mistura padrão (FAME). A concentração de ésteres de todas as misturas obtidas ficou acima de 98,0%.

A reação de transesterificação dos óleos de espécies da família *Arecaceae* (*S. phalerata*, *B. capitata*, *S. romanzoffiana*) resultou em uma mistura de ésteres com

uma alta porcentagem de ésteres derivados de ácidos graxos saturados, já para *T. Cattapa* o teor principal foi de insaturados. Nos ésteres de óleos de amêndoas de *Arecaceae*, o perfil cromatográfico mostrou a presença dos mesmos compostos nas três misturas de ésteres, sendo que, em todos, o principal componente foi éster metílico/etílico derivado do ácido láurico. Entre os insaturados o principal foi o éster do ácido oleico. Na mistura de ésteres obtida do óleo de *T. Cattapa*, os principais componentes foram os ésteres do ácido palmítico (saturado) e oleico (insaturado).

CONCLUSÃO

Após observação dos resultados das atividades realizadas, observou-se que existem óleos no Estado de MS que poderiam ser explorados visando maiores aplicações tanto no setor alimentício como biocombustíveis. Foram obtidos bons resultados nas reações de catalise heterogênea, homogênea e epoxidação, sendo que foram realizadas reações, etapas de purificação e pela análise dos resultados foi demonstrado que estes óleos são reativos nestas diferentes rotas.

AGRADECIMENTOS

UEMS/ FUNDECT

REFERÊNCIAS

1. MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, p. 248–268, 2006.
2. GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 136p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP.
3. REFAAT, A. A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, v. 7, p. 183-213, 2010.
4. DANDIK, L.; AKSOY, H.A.; ERDEM-SENATALAR, A. Catalytic Conversion of Used Oil to Hydrocarbon Fuels in a Fractionating Pyrolysis Reactor. *Energy & Fuels*, v. 12, p. 1148-1152, 1998.

5. VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
 6. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel, Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
 7. RAMOS, L.P.; WILHELM, H.M. Current status of biodiesel development in Brazil. *Applied. Biochemistry and Biotechnology*, v. 121-124, p. 807-820, 2005.
 8. SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1646–1651, 2009.
- SAAD, E. B. Etanolise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos. 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.
10. CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 11-12, p. 2140-2143, 2008.