

# Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Babaçu Utilizando Misturas dos Álcoois Metanol-Etanol

Silva, F. C.<sup>1</sup> (PQ); Brandão, K. S. R.<sup>1</sup> (PG); Sousa, M. C.<sup>1</sup> (IC); Mouzinho, A. M. C. (PG); Moura, K. R. M.<sup>2</sup> (PG); Souza, A. G.<sup>2</sup> (PQ); Conceição, M. M.<sup>2</sup>(PQ).

<sup>1</sup>Departamento de Química – Universidade Federal do Maranhão – UFMA. Avenida dos portugueses s/n, Campus Bacanga, CEP 65080-040, São Luís – MA.

<sup>2</sup>Depto. de Química – Univ. Federal da Paraíba – UFPB, Campus I, Cidade Universitária, CEP 58059-900, João Pessoa – PB.

E-mail: fernasil@ufma.br

## 1 Introdução

O coco de babaçu é o principal produto do extrativismo vegetal do estado, tendo em vista que um quarto do território maranhense é coberto por esta palmeira nativa (*Orbignya martiana*). As atividades envolvidas com o coco babaçu geram cerca de 300 mil empregos, desde a coleta (quebradeiras de coco) até o refino do óleo (PENSA/USP, 2000).

O Maranhão é o maior produtor de amêndoas de babaçu, sendo responsável por quase 80% da produção nacional, ou seja, 113.395 toneladas, ano base 2003. (IBGE, 2004). As indústrias locais produzem algo em torno de 65 mil toneladas/ano de óleo de babaçu, sendo a maior parte exportada para outros estados (SINIPOMA, 2004). Portanto o Maranhão tem um grande potencial para produzir óleos vegetais, que podem ser transformados no biocombustível Biodiesel.

O biodiesel é um combustível de queima limpa, derivado de fontes naturais e renováveis, como óleos vegetais, óleos usados em fritura, gordura animal e álcool. Esse combustível pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, sem necessidade de alterações. É constituído quimicamente por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, dependendo do álcool usado na reação (SCHUCHARDT, 1998).

Por razões técnicas e econômicas, as indústrias utilizam com maior frequência o metanol no processo de produção do biodiesel. Entretanto, este álcool tem como desvantagens: alta toxicidade, ser sintetizado a partir de fontes não renováveis e de não termos auto-suficiência na sua produção (FELIZARDO, 2003).

O uso do etanol na produção de biodiesel apresenta forte tendência de crescimento, tendo em vista, que o Brasil é o maior produtor mundial desse álcool. Ao contrário do metanol, ele é obtido de fonte renováveis e não provoca grandes problemas com a sua toxicidade (DORNELLES, 2005).

Uma das formas de reunirmos as vantagens técnicas e econômicas do metanol e as vantagens ambientais do etanol é produzirmos o biodiesel com misturas desses álcoois. Portanto, a proposta desse trabalho foi a de aprimorar o processo de transesterificação do óleo de babaçu clarificado, empregando misturas em várias proporções desses álcoois sob catálise homogênea.

## 2 Parte experimental

Nas reações foram utilizados os reagentes: óleo de babaçu clarificado comercial (OLEAMA), Etanol anidro (Distribuidora Petrobrás), Metanol P.A. e Hidróxido de Potássio 85 % como catalisador. As matérias primas foram analisadas pelas normas do Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives (SMAOFD). Na caracterização do biodiesel metílico-etílico de babaçu utilizou-se algumas normas da Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT), Sociedade Americana para Testes e Materiais “American Society for Testing and Material” (ASTM) indicadas na Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004, através do Regulamento Técnico Nº 04/2004.

Os equipamentos utilizados nos ensaios: pHmetro (Quimis Q400M2), Agitador mecânico, Cromatógrafo a gás modelo VARIAN CP 3800 com injetor 1177 e um detector Ionização em Chamas (FID) com uma coluna capilar de sílica fundida, fase estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano com 30 metros de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme com fluxo constante de 1,2 mL/min e a seguinte programação de temperatura no forno: 40°C por 5min, e 10°C/min até 200°C.

Procedimento geral da reação de transesterificação: dissolver o KOH na mistura de metanol/etanol com agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, adicionar esta solução a 100 g de óleo sob agitação mecânica e deixar reagir até a separação das fases. Retirar o excesso de álcool por destilação sob pressão reduzida. Transferir a mistura ésteres/glicerina para um funil de decantação e deixar em repouso por 12 horas. Em seguida separar, pesar as duas fases e lavar o biodiesel utilizando a técnica de borbulhamento com ar. Na primeira lavagem utilizar uma solução de HCl 0,1 M e depois com água até o pH 7,0. Secar o biodiesel na estufa a 100 °C por 3 hora, resfriar e pesar, para posteriores ensaios físico-químicos.

### 3 Resultados e discussão

As melhores condições reacionais para a obtenção do biodiesel de babaçu metílico e etílico foram determinadas por Silva, C. F. et al em 2005: razão molar óleo/metanol 1:4,6 (21,33 g = 27 mL de metanol), teor de KOH 1,5 %, 30 min de reação; agitação 1760 rpm e temperatura ambiente (SILVA, 2005). Tendo como partida a massa de metanol, selecionou-se várias relações de EtOH: MeOH para efetuar a otimização do processo de transesterificação do óleo de babaçu. A Tabela 1 apresenta os percentuais e os volumes dos álcoois usados nas reações de transesterificação do óleo de babaçu.

Tabela 1 - Proporções metanol/ etanol utilizadas na obtenção de biodiesel metílico-etílico de babaçu

Metanol			Etanol		
%	m (g)	V (mL)	%	m (g)	V (mL)
100%	21,33	27,0 mL	0%	0	0 mL
90%	19,20	24,3 mL	10%	2,13	2,7 mL
80%	17,06	21,6 mL	20%	4,26	5,4 mL
70%	14,93	18,9 mL	30%	6,39	8,1 mL
60%	12,79	16,2 mL	40%	8,53	10,8 mL
50%	10,66	13,5 mL	50%	11,66	13,5 mL

Para determinar a melhor relação etanol/metanol analisou-se inicialmente o processo de separação espontânea das fases de biodiesel/glicerina. Os percentuais dos ésteres (E) foram analisados por Cromatografia Gasosa e o rendimento, dado em massa do biodiesel metílico-etílico puro (BP). A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com várias razões de MeOH/EtOH.

Tabela 2 - Influência da relação etanol/metanol no rendimento e teor de ésteres do biodiesel de babaçu

% <sub>EtOH</sub>	% <sub>MeOH</sub>	T <sub>reação</sub>	%m <sub>BP</sub>	% <sub>E</sub>
0	100	30 min	95,32	98,84
10	90		91,70	97,17
20	80		95,32	98,70
30	70		93,70	98,18
40	60		92,29	98,44
50	50		89,67	96,77

BP: Biodiesel puro E: Ésteres

A separação da mistura biodiesel/glicerina não ocorre espontaneamente utilizando percentagens de etanol acima de 50%, mesmo com a retirada do excesso dos álcoois através da destilação sob pressão reduzida. Observou-se que o rendimento em massa do biodiesel puro diminui com o aumento da proporção de etanol na mistura. Isso pode ser explicado pela perda de biodiesel no processo de lavagem, devido a menor taxa de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres.

Na Figura 1 observa-se o comportamento do teor de ésteres e do rendimento em massa do biodiesel puro com várias proporções de etanol adicionados ao metanol.

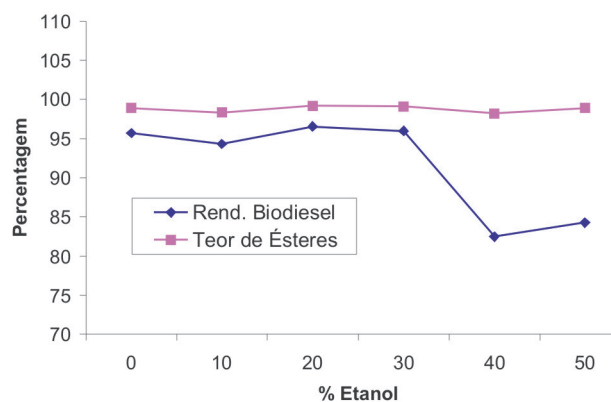


Figura 1 - Razão EtOH/MeOH no teor de ésteres e rendimento em massa do biodiesel de babaçu puro.

Os resultados indicam que não houve variação significativa do teor de ésteres metílicos-etílicos com o aumento da percentagem de etanol, ou seja, todas as amostras ficaram com purezas em média de 98%, valores acima do exigido pela norma europeia pr EN 14103, exceção ficou por conta do biodiesel obtido com razão de MeOH/EtOH de 50:50.

A reação com 50 % de etanol com um tempo de reação de 30 minutos apresentou o menor rendimento percentual em massa de biodiesel puro. Entretanto, sabe-se que as reações de transesterificação com metanol atingem o equilíbrio rapidamente, enquanto com o etanol é necessário um tempo mais prolongado para a conversão máxima dos triacilglicerídeos em ésteres. Para verificar se é possível obter maiores rendimentos nas reações com 50% de etanol fez-se o estudo do tempo de reação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tempo de reação na transesterificação do óleo de babaçu

$\%O_{EtOH}$	$\%O_{MeOH}$	$T_{\text{reação}} \text{ (min)}$	$\%m_{BP}$	$\%O_E$
50	50	30	84,26	96,77
		60	83,22	99,13
		90	84,52	99,03

BP: Biodiesel puro E: Ésteres

A Figura 2 mostra claramente que o tempo de equilíbrio foi estabelecido em 60 minutos com um teor de ésteres metílicos-etílicos de 98,13 %. Verificou-se experimentalmente que o processo de separação das fases biodiesel/glicerina e da lavagem do biodiesel foi mais eficiente, contudo o rendimento percentual em massa do biodiesel não aumentou significativamente com os acréscimos no tempo de reação. Isso mostra que é possível utilizar até 50 % de etanol no processo com um tempo de reação de 60 minutos.

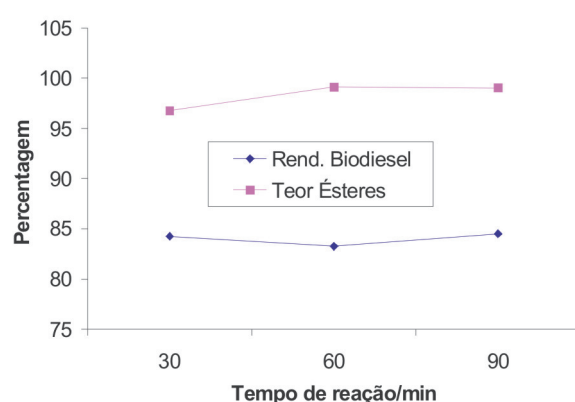


Figura 2 – Comportamento do rendimento e teor de ésteres com o tempo de reação.

Com relação aos parâmetros físico-químicos, o óleo de babaçu foi analisado utilizando os métodos da SMAOFD (IUPAC, 1987) e o biodiesel metílico-etílico pelas normas da ASTM e ABNT. A Tabela 4 mostra os resultados de alguns ensaios físico-químicos da amostra de biodiesel produzida com mistura de metanol-etanol 80:20.

Tabela 4 - Análises físico-químicas do óleo e do biodiesel metílico-etílico de babaçu

Ensaio	Óleo de babaçu	Biodiesel metílico-etílico
Umidade e matéria volátil	0,039	0,028
Massa específica 25°C (Kg/m <sup>3</sup> )	923,0	887,2
Viscosidade Cinemática ( mm <sup>2</sup> /s)	34,84	4,83
Metanol/Etanol (%)	-	0,453
Glicerina livre (%)	-	0,0260
Ésteres (%)	-	>96,50
Corrosividade ao cobre	-	1

## 4 Conclusão

Para a produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de babaçu com misturas dos álcoois etanol/metanol, selecionou-se as seguintes condições reacionais: razão molar 1:4,0 (20% EtOH:80% MeOH), 30 minutos de reação, catalisador 1,5 % de KOH, temperatura ambiente e agitação 1760 rpm. Nessas condições obteve-se um teor de ésteres de 98,70 %, que um valor acima do exigido pela norma europeia prEN 1403 e um rendimento de biodiesel puro igual a 95,32 %. Verificou-se que é possível utilizar também, a relação EtOH/MeOH 50:50, sem qualquer problema para a separação do biodiesel/glicerina. Entretanto, a reação deve ser executada em um tempo de 60 minutos para obter teores de ésteres satisfatórios (99,13 %). Com relação aos ensaios físico-químicos mostrados na Tabela 4, a amostra de biodiesel produzida com mistura de metanol-etanol 80:20 ficou dentro das especificações exigidas pela ANP.

## 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelas bolsas e a FAPEMA, ELETRONORTE, BNB pelo apoio financeiro.

## Referencias bibliograficas

- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004. *Regulamento Técnico*, n.04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 24de junho 2005.
- DORNELLES, R., Associação Brasileira de Engenharia Automotiva. *Combustíveis, Lubrificantes e Aditivos: Panorama Automotivo do Brasil*. Apresentação São Paulo, 31 de março de 2005.
- FELIZARDO, P. M. G. *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. Instituto superior técnico. Lisboa, 2003.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Diretoria de Pesquisas. Coordenação Agropecuária. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura*. 2004.
- IUPAC - *Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives*. 7<sup>th</sup> ed. London. Blackwell Scientific Publications.1987.
- PENSA/USP - *Programa de Estudos dos Negócios Agroindustrial. Reorganização do Agro negócio do Babaçu no estado do Maranhão* - Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Usp- Grupo PENSA, Julho 2000.
- SÁ, S. M. O. Síntese e caracterização de compostos derivados do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*). *Dissertação (Mestrado)*. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo, 1998.
- SCHUCHARDT; U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M. "Transesterification of Vegetable Oils: a Review". *J. Braz. Chem.* vol. 9, nº 1, 199-210, 1998.
- SILVA, Fernando Carvalho e LACERDA, Fabielly Barbosa. *Estudo e otimização do processo de Biodiesel etílico, obtido pela transesterificação do óleo vegetal de Babaçu (Orbignya Martiana)*. Monografia graduação. Universidade Federal do Maranhão. 2004.
- SILVA, Fernando Carvalho e BRANDÃO, Kiany Sirley Ribeiro. *Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (Glicine sp) e óleo de babaçu (Orbignya Martiana)*. Monografia graduação. Universidade Federal do Maranhão. 2005
- SINIPOMA - Sindicato das Indústrias Produtoras de Óleos do Maranhão. 2004.