

SÍNTESE DO BIODIESEL DE OITICA (*LICANIA RÍGIDA*) PRODUZIDO A PARTIR DO PROCESSO DE ROTA METÍLICA E CATALÍTICA BÁSICA

Fernanda Mariely Dantas de Souza^[1]; Marcio Cleivo de Moraes Souza^[2]; Tuanny Victória Fernandes Morais^[3]; Vitoria Virginia Gois de Oliveira^[4]; Francisco Alexis Dantas Maia^[5]

[1, 3, 4, 5] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

[2] Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Palavras-chave: *Biodiesel*

Licença:



Resumo

A problematização dos combustíveis vem se destacando no cenário mundial, no qual, estudos e pesquisas voltadas a descoberta de novas fontes de energia menos prejudiciais ao meio ambiente se torna muito necessária. A oiticica (*Licania rígida*) é uma árvore típica de matas ciliares do sertão nordestino, que por possuir uma amêndoa com teor de óleo que chega a 52% e ainda ser pouco conhecida se tornou o alvo do desenvolvimento deste trabalho. Além de características em sua composição, o fato dela não fazer parte do setor alimentício a torna vantajosa em relação a diversas outras oleaginosas e a coloca em posição favorável para se transformar em uma nova opção de matéria-prima para a produção de biodiesel. Portanto, este trabalho se designa a analisar o biodiesel produzido com óleo de oiticica, feito pela reação de transesterificação e catálise básica (KOH), e com a análise físico-química conhecer sua potencialidade nesta função. Por possuir um alto teor de saponificação e acidez, inicialmente é essencial o tratamento do óleo, realizado por meio da degomagem, que é um processo utilizado para retirar as impurezas e a goma (fosfatídeos); e a neutralização, que se caracteriza na reação dos ácidos graxos livres com uma solução de soda cáustica para que se forme sabão e ele seja retirado, reduzindo assim, a acidez da amostra. Após este processo de tratamento realizou-se produção do biodiesel através de uma reação de transesterificação, via rota metílica, numa razão molar óleo/álcool 1:6 e 2% de catalisador KOH em um tempo de 2 horas. Em seguida realizou-se algumas análises físico-químicas do biodiesel produzido, tais como, o índice de acidez, densidade e peróxido, para poder comparar os resultados obtidos com os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Com a realização dos experimentos foi visto que a acidez da amostra reduziu e passou a se enquadrar nos limites de valores estabelecidos pelas normas da ANP. Foi visto que a densidade do biodiesel produzido a partir da oiticica estava um pouco acima dos padrões determinados, porém, seu rendimento foi bastante satisfatório (83,4%). Portanto, com base nos dados obtidos, conclui-se que: o óleo de oiticica é uma grande alternativa para a produção de biodiesel, por conta de sua composição e características, valendo a oportunidade de uma maior abrangência de pesquisas sobre este assunto, pois assim ele poderá adquirir tecnologia favorável à sua produção e passar a ser feito em grande escala, abastecendo a população com um combustível menos poluente e renovável. Este trabalho está contribuindo, no sentido de apresentar uma nova oleaginosa para produção do biodiesel.

Introdução

Atualmente, a busca por soluções alternativas para o consumo do petróleo, desde a década de 1970 até hoje, aliada à preocupação com a poluição ambiental e a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera reforçam cada vez mais a importância da produção comercial dos biocombustíveis, sendo estes, combustíveis provenientes do processamento da biomassa energética, matéria orgânica renovável que pode ser utilizada na produção de energia. (LEITE; LEAL, 2007)

Em conformidade com Silva (2011), nesse contexto, o biodiesel assume um papel de destaque, principalmente no Brasil, apresentando vantagens econômicas, sociais e ambientais. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel caracteriza-se como sendo um combustível alternativo de queima limpa, podendo ser fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, no qual a glicerina é

separada da gordura ou do óleo vegetal. Ele é derivado de óleos vegetais, como soja, caroço de algodão, canola, dendê e demais oleaginosas, ou de gorduras animais, usado em motores a diesel, em qualquer concentração de mistura com o próprio diesel.

Dentre as matérias primas que podem ser utilizadas para produção do biodiesel, daremos ênfase as oleaginosas, em especial, a oiticica (*Licania Rigida*), na qual ainda não foi alvo de muitas pesquisas do campo científico e tecnológico. Esta referida oleaginosa, pertencente à família rosáceas, é típica de matas ciliares do sertão nordestino, sendo encontrada principalmente nos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. (QUEIROGA et al., 2013)

Na literatura, o óleo das sementes de oiticica é característico de possuir um rendimento de aproximadamente 54%, podendo ser utilizado em diversos setores econômicos e comerciais, como exemplo, servindo de matéria prima para indústrias de tintas, vernizes, além de ainda ganhar a possibilidade de ser utilizado para produção de biodiesel. (VIEIRA et al., 2010).

Problemática

Com o passar do tempo, o mundo vem se deparando cada vez mais com um aumento dos índices de poluição ambiental, o que afeta de forma significativa a vida de muitos que estão submetidos à tais condições inapropriadas de vida, gerando sérias consequências e sequelas na saúde dos seres vivos.

De acordo com Drumm et al. (2014), a poluição gerada nos grandes centros urbanos tem origem, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis, basicamente gasolina e diesel, que acontece de forma incompleta quando utilizados em máquinas térmicas e veículos automotores. Este processo resulta no lançamento de uma grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono (gás carbônico) na atmosfera, fazendo destes grandes vilões no que se refere ao aquecimento global e efeito estufa.

Tendo conhecimento de tais problemáticas, é muito importante se dar de conta de que algo tem que ser feito para desacelerar os impactos ambientais causados por fontes energéticas não renováveis, tendo em vista o alcance de melhores condições de vida para todos, incluindo as presentes e futuras gerações. Sendo assim, o biodiesel, tipo de biocombustível, se encaixa como uma excelente opção para a atenuação dos referidos impactos ao meio ambiente, além de ser muito vantajoso como uma fonte de renda para a população.

Pergunta(s)/Hipótese(s)

O óleo de oiticica serve para a produção de biodiesel;

De acordo com as características do óleo de oiticica é viável a produção do biodiesel;

Objetivos

Analisar o biodiesel produzido a partir do óleo de oiticica, e por meio de suas características físico-químicas, verificar sua potencialidade como uma nova alternativa de matéria-prima, contribuindo assim, como o abastecimento da grande demanda de energia natural renovável.

Realizar a produção do biodiesel obtido com o óleo da amêndoa de oiticica;

Analisar seu rendimento, ou seja, a quantidade de biocombustível formado em relação ao óleo utilizado;

Avaliar os parâmetros Físico-Químico do óleo e do biodiesel, tais como, acidez, índice de peróxido e densidade;

Examinar se os resultados adquiridos estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Justificativa

Visando a importância do desenvolvimento e ampliação de novas técnicas para a produção dos biocombustíveis, este projeto irá explorar através de pesquisas experimentais e teóricas, a oleaginosa conhecida como oiticica (*Licania rígida*). A oiticica é um tipo de matéria prima para a produção do biodiesel que, de certa forma, não compete com o setor alimentício, como é o caso de muitas oleaginosas que são fortemente usadas no Brasil, sendo este mais um fator que pode vir a contribuir fortemente para a sua utilização no mercado dos biocombustíveis.

Tendo em vista que em um futuro talvez próximo, o mundo venha a precisar de novos recursos e métodos para a geração de energia, é de grande importância que no presente, pesquisas possam ter como foco matérias primas ainda não muito estudadas, como a oiticica, por exemplo. Logo, poder assim dominar conhecimentos acerca de como aproveitar com melhor eficiência recursos ao nosso redor e assim, não sentir de forma intensa as consequências provenientes do uso ou, em alguns anos, da escassez dos combustíveis fósseis.

Referencial teórico/Estado da arte

BIOCOMBUSTÍVEIS

Em conformidade com Mota e Monteiro (2013, p.1484), de forma geral, podemos definir biocombustíveis como todo combustível oriundo de matéria-prima renovável, sobretudo de origem vegetal. O ciclo do carbono passa pela absorção do CO₂ da atmosfera pelas plantas e outros organismos vivos que realizam a fotossíntese, sendo transformado em carboidratos, triglicerídeos e outras substâncias orgânicas. Assim, os biocombustíveis têm um balanço neutro em termos de carbono, pois o CO₂ emitido na queima pode ser reabsorvido pelas plantas no processo de fotossíntese.

BIODIESEL – DEFINIÇÃO E ORIGEM

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de fonte mineral nos motores de combustão interna de ciclo (movidos a) diesel, como os de caminhões, tratores, ônibus e outros veículos, ou em motores estacionários, como os utilizados para geração de energia elétrica. (AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA, 2018, p.18)

De acordo com Macedo e Nogueira (2005, p.1), o biodiesel pode ser produzido de várias matérias-primas, sendo usado puro ou em mistura com o diesel mineral.

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos – os quais podem ser ácidos ou básicos. (GARCIA, 2006, p.11)

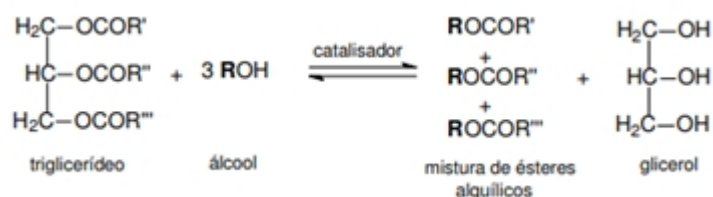


Figura 1 - Reação de Transesterificação de um Triglicerídeo. **Fonte:** GARCIA, 2006.

OLEAGINOSA OITICICA (*LICANIA RÍGIDA BENTH*)

De acordo com Melo (2016, p.26), a oiticica (*Licania rígida Benth*), pertencente à família Crysoalanaceae, é uma espécie típica da caatinga do sertão, das matas ciliares da caatinga, do Seridó, do agreste piauiense e dos litorais cearenses e norte rio-grandense. É uma espécie arbórea, encontrada nas margens de rios e riachos na caatinga.

Sua semente contém amêndoa rica em óleo, com aproximadamente 54% de óleo na amêndoa. A *Licania rígida* pode chegar a aproximadamente 20 metros de altura, o seu tronco apresenta ramificações próximas ao solo, suas folhas são grossas e ásperas com cutículas espessas. As flores possuem tons amarelados e são agrupadas em cachos longos, os frutos possuem forma oval alongada, medem entre 4 e 6 cm de comprimento e aproximadamente 2 cm de diâmetro, pesam entre 4 e 7 gramas e apresentam coloração castanha. Todas essas características fazem a planta ter alto grau de xerofilismo, que é a alta capacidade de sobrevivência no semiárido. (COSTA, 2015).

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez determina os ácidos graxos livres que existem na amostra, sendo definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar 1g da amostra. (AOCS, 2018)

ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido é um sensível indicador que mede o estado de oxidação, sendo a principal forma de deterioração dos óleos. Ao atingir certo nível, podem ocorrer mudanças complexas e formar compostos de baixo peso molecular como os aldeídos e cetonas, que são responsáveis por características de odor e sabor rançoso dos produtos, tornando muitas vezes rejeitados pelos consumidores e danificando sua qualidade nutricional. (ZAMBELLI, 2018)

DENSIDADE

A medição da densidade de óleos pode ser realizada via sua definição padrão, ou seja, a medida de sua massa dividida pelo seu volume. A exatidão da medição vai depender do tipo de proveta e da balança utilizada para as medições do volume e da massa, respectivamente. (JESUS; PALMA, 2018)

Materiais e Métodos/Metodologia

PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE OITICICA

A partir do óleo das amêndoas de oiticica já extraído e devidamente tratado, com o auxílio do orientador no

laboratório de química do IFRN-Campus Apodi, teve início a produção do biodiesel desta oleaginosa, utilizando uma quantidade de 25 g desse referido óleo. Com o objetivo de aumentar o rendimento de alquil ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol, foi necessário acrescentar um excesso de álcool na reação, em uma razão molar de 1:6 óleo/álcool. Tendo conhecimento que a massa de 1 mol do óleo de oiticica vale aproximadamente 906 g e 1 mol de metanol vale 32 g, seguindo os parâmetros citados a cima, podemos observar o cálculo de proporção:

$$\begin{array}{ccc}
 1 \text{ mol óleo} & \text{---} & 3 \text{ mol CH}_3\text{OH} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 906 \text{ g} & \text{---} & 96 \text{ g (x 6)} \\
 25 \text{ g} & \text{---} & X \\
 & & X = 15,89 \text{ g CH}_3\text{OH}
 \end{array}$$

Figura 2 - Cálculos da Razão Molar Óleo/Álcool. **Fonte:** Autoria Própria.

Dessa forma, foi utilizado uma quantidade de 15,89 g de metanol em 25 g de óleo de oiticica para a produção do biodiesel. A devida amostra estava em um balão de fundo chato conectado ao condensador, sob um sistema de refluxo. A reação de transesterificação para a obtenção desse biocombustível ocorreu durante duas horas sob temperatura de aproximadamente 60°C sobre um agitador magnético com aquecimento, utilizando uma rota metálica e catalítica básica de KOH (hidróxido de potássio) em quantidade de 0,25 g (2% em relação a massa do óleo).

Após a reação ser processada, a mistura reacional foi colocada em um funil de decantação para separar as fases biodiesel (fase superior) e a glicerina (fase inferior) onde permaneceu 24h para a total separação. Em seguida realizou-se o processo de lavagem com água morna para a remoção do catalisador KOH e demais impurezas do biodiesel. E para finalizar o processo o biodiesel foi colocado em uma estufa à uma temperatura de 70°C para eliminar a umidade.

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a determinação do índice de acidez da amostra de biodiesel de oiticica, foram inseridos em um Erlenmeyer 2 g do biocombustível (E) e posteriormente, 0,025 L de éter etílico: etanol (2:1). A mistura foi agitada vigorosamente e em seguida, duas gotas da solução alcoólica de fenolftaleína a 1% foi adicionada no erlenmeyer, para que assim fosse feita a titulação com solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) com 0,1 de normalidade (N) até viragem do indicador incolor para a tonalidade rosa, no qual o valor gasto representa V. O índice de acidez (IA) em mg KOH/g foi calculado a partir da equação:

$$IA = (56,1 \times V \times N)/E$$

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO

Primeiramente, foi necessário realizar um procedimento para encontrar o valor padrão que será utilizado no cálculo do índice de peróxido da amostra de biodiesel, inserindo em um erlenmeyer 15 mL da solução de ácido clorofórmio, 0,25 mL da solução saturada de iodeto de potássio. A solução ficou em repouso durante um minuto e posteriormente, 15 mL de água destilada e 0,5 mL de indicador amido. Novamente a solução ficou em repouso e após 5 minutos foi titulada com tiosulfato de sódio (0,1 N) até o desaparecimento da cor rosa claro. De acordo com o valor gasto de tiosulfato de sódio, foi determinado o valor padrão (P). Dando continuidade ao processo de determinação do índice de peróxido, o mesmo experimento citado a cima foi realizado, contudo, desta vez foi acrescentado 2,5 g (p) do biodiesel de oiticica ao titulado. Assim, de acordo com o volume do titulante gasto (A), foi realizado o cálculo do índice de peróxido (IP) a partir da fórmula descrita a baixo:

$$IP = ((A - P) \times N \times 1000) / p$$

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade do biodiesel de oiticica foi determinada a partir do uso do densímetro Anton Paar DMA 35.

Resultados e Discussões

A reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel a partir de uma quantidade de 25 g de óleo de oiticica, 15,89 g de metanol (CH₃OH) e com o catalisador básico de hidróxido de potássio (KOH), teve como produtos a formação desse referido biocombustível, juntamente com a glicerina. Após a mencionada reação, a mistura foi deixada em repouso durante 24 horas em um funil de decantação para que o processo de separação de fases pudesse ocorrer, e assim, a desagregação do biodiesel-glicerina fosse facilitada. Em seguida, com o término do prazo, água destilada aquecida foi sendo adicionada aos poucos ao funil de decantação até a total retirada dos resíduos no biodiesel. Isso se torna possível de ser observado quando o fluido extraído do funil passa completamente de uma coloração rosa em consequência da adição do indicador ácido-base fenolftaleína, para transparente. As figuras 3 e 4 a baixo mostram o processo de produção e lavagem do biodiesel de oiticica:

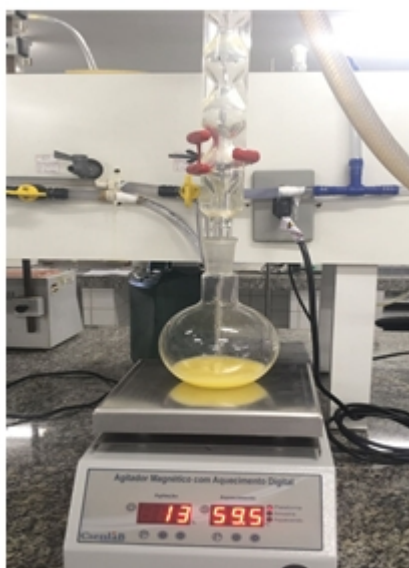


Figura 3 - Sistema de Refluxo utilizado na Reação de Transesterificação . **Fonte:** Autoria Própria.

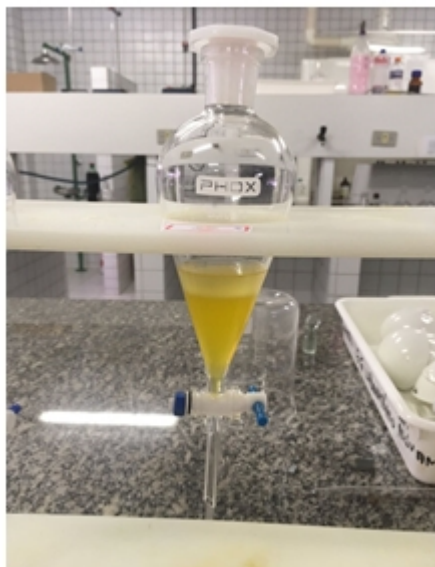


Figura 4 - Processo de Separação das Fases e Lavagem do Biodiesel. **Fonte:** Autoria Própria.

Após o término da lavagem, a quantidade de biodiesel de oiticica formado pode ser determinada, e assim, o seu conseqüente rendimento foi calculado. A massa de biodiesel formada equivale a 20,862 g. Dessa forma, o rendimento total da reação apresentou o valor de 83,4 %, sendo este considerado um resultado bastante satisfatório, tendo em vista que a oleaginosa oiticica pode ser adquirida por um baixo custo quando se comparado a outras fontes de biomassa.

Para verificar se o biodiesel de oiticica estaria dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, três análises físico-química foram realizadas. Com relação ao índice de acidez do biodiesel produzido, foi encontrado um valor de 0,4 mg KOH/g, mostrando que sua acidez está dentro dos parâmetros recomendados como mostrado na tabela a seguir.

A respeito da análise do índice de peróxido do biodiesel, um valor de 16 meq/kg foi obtido. A Agência Nacional De Petróleo Gás Natural E Biocombustíveis (ANP) não estabelece o padrão de valores para o índice de peróxido adequado em um biodiesel, enquanto a Anvisa define o valor de até 10 mols/kg para óleos vegetais.

Análises Físico-Químicas	Biodiesel de Oiticica	Limites Estabelecidos pela ANP
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,4	0,5 (mg KOH/g)
Índice de Peróxido (meq/Kg)	16	10 (meq/Kg)
Densidade Kg/m ³	923	850 – 900 Kg/m ³

Figura 5 - Resultado das Análises Físico-Químicas do Biodiesel de Oiticica. **Fonte:** Autoria Própria.

Já a densidade desse biocombustível foi equivalente a 0,923 g/cm³ (equivalente a 923 kg/m³), estando um pouco acima do ideal imposto pela Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, que vai de 850 à 900 kg/m³. Essa densidade considerada já irregular pode afetar a performance do motor em que será utilizado, além de que pode gerar fumaça negra e uma maior liberação de material particulado.



Figura 6 - Obtenção do valor da densidade do biodiesel de oiticica a partir do uso do densímetro Anton Paar DMA 3. **Fonte:** Autoria Própria.

Considerações finais

A partir dos experimentos realizados no laboratório de química do IFRN- Campus Apodi, foi chegada a uma conclusão de que o óleo das amêndoas da oiticica (*Licania Rígida*) pode ser bastante proveitoso para a produção do biodiesel, além de ser uma forma de se aproveitar algo pouco utilizado e considerado como de fácil acesso e obtenção para determinadas regiões do Brasil, dando assim um destino adequado para algo que provavelmente seria desperdiçado.

Alguns dos resultados estavam fora do padrão do órgão regulador ANP, portanto, é importante ressaltar a grande relevância de novas pesquisas para o aprimoramento do uso da oiticica, para que o biodiesel proveniente da mesma possa sofrer positivas melhorias e seja amplamente utilizado.

Apoio

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte IFRN-Campus Apodi

Agradecimento

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte IFRN-Campus Apodi

Referências:

ANP. **Biocombustíveis:** Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1_000g7pcetcc02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf>. Acesso em: 12/07/2018.

Camila Martins Garcia. **Transesterificação de óleos vegetais.** 2006. Dissertação (Mestrado) - Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

Clarissy Diniz de Melo. **Potencialidade do nordeste para o setor de biocombustível: revisão bibliográfica.** 2016. TCC (Graduação) - Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

Claudio J. A.Mota; Robson S. Monteiro. QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: NOVAS FRONTEIRAS EM BIOCMBUSTÍVEIS.. **Química Nova.** 2013.

Fernanda Caroline Drumm. . Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores.. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - Reget.** 2014.

Isaias De Carvalho Macedo; Luiz Augusto Horta Nogueira.. AVALIAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL. **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)** . 2005.

Jacyara Maria A. Vieira.Jacyara Maria A. Vieira. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DO ÓLEO DE OITICICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. Congresso Brasileiro de Mamona e Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, IV n., 2010, UFPB. **Congresso.** João Pessoa , 2010.

Laíza Canelas Krause. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** . 2008. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

Tatiana Aparecida Rosa da Silva. **Biodiesel de óleo residual:Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 2011. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

Thais Vila Nova. **Biodiesel e suas propriedades.** . Disponível em: <<http://aprobio.com.br/2017/01/12/biodiesel-e-suas-propriedades>>. Acesso em: 27/04/2018.

Vicente de Paula Queiroga. Composição química e mineral de amêndoas de oiticica em três tempos de armazenamento:. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável.** 2013.