Produção e caracterização de biodiesel do óleo de tucumã

Larissa Mendonça BARROSO[1]; Valdomiro Lacerda MARTINS[1]

Universidade Federal do Amazonas- UFAM, Instituto Ciências Exatas e Tecnologia-ICET, Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863.

Email: barroso_larissa1@hotmail.com

Produção e caracterização de biodiesel do óleo de tucumã

RESUMO

A produção do biodiesel vem sendo adotada nos últimos anos a fim de substituir um derivado do petróleo, o diesel. Além de ser uma alternativa biodegradável têm sido beneficiado pelas inúmeras opções de oleaginosas presentes no País com alto potencial de óleos vegetais, entre esses frutos encontra-se o tucumã um fruto de alto consumo na região do Amazonas que frutifica o ano inteiro sem maiores dificuldades para se obter a matéria-prima para a produção do biodiesel. Com a intenção de proporcionar aos revendedores e produtores do fruto a conscientização do reaproveitamento e transformação da parte que não era utilizada para consumo humano em energia para as comunidades isoladas que ainda não possui acesso a energia elétrica o trabalho foi desenvolvido a fim de obter resultados para a verificação da nova possibilidade de produção de biodiesel. Após ajustes nos procedimentos de extração por solvente foi possível obter rendimentos de até 37 %, sendo estes resultados melhores quando comparados com a extração por prensa. O índice de acidez e de saponificação para os óleos obtidos foram em média 1,4 mg e 93,5 mg KOH / g da amostra, repectivamente. Estes resultados indicam uma boa qualidade dos óleos para a produção de biodiesel. O índice de acidez e de iodo para o biodiesel foram em média 1,94 mg / g e 111,04 g I_2 / g da amostra. Apesar das consistências duras do fruto não há indícios de prejuízos quanto à obtenção deste óleo, as extrações do óleo das amêndoas vêm sendo realizadas com ótimos potenciais físico-químicos sugerindo uma boa alternativa como matéria-prima para produção do biodiesel.

Palavras-chaves: Amazônia, energia renovável, reaproveitamento.

ABSTRACT

The production of biodiesel has been adopted in recent years to replace a derivative of petroleum diesel. Besides being a biodegradable alternative have been enjoyed by countless options for oil present in the country with high potential for vegetable oils from these fruits is the tucumã a fruit of high consumption in the Amazon region that bears fruit all year round without difficulty to obtaining the raw material for biodiesel production. With the intention to provide retailers and producers of fruit awareness of reuse and transformation of the part that was not used for human consumption in energy to isolated communities still do not have access to electricity work was developed in order to obtain results for checking the possibility of new biodiesel production. After adjusting the procedures of extraction solvent was possible to obtain yields of up to 37%, and these improved results when compared to extraction by pressing. The acid value and saponification to oils obtained were, on average 1.4 mg, and 93.5 mg KOH / g sample, respectively. These results indicate a good quality of the oils to produce biodiesel. The acid value and iodine for biodiesel were on average 1.94 mg / g and 111.04 g I_2 / g of sample. Despite the consistency of the fruit there is no hard evidence of harm in obtaining this oil, the extraction of oil of almonds have been conducted with great potential physicochemical suggesting a good alternative feedstock for biodiesel production.

Keywords: Amazon, renewable energy, recycling.

INTRODUÇÃO

O tucumã é um fruto amazônico proveniente de uma espécie de Palmeira com um grande potencial de óleo na amêndoa, a qual é pouco aproveitada. Os frutos são produzidos o ano todo e são constituídos de polpa e amêndoa. O caroço e a amêndoa do tucumã correspondem a 60% do fruto. Da amêndoa extrai-se de 25% a 50% de óleo que contém ácidos graxos de cadeia saturada, impróprio para a alimentação humana (CAVALCANTE, 1996). Mas, para a área energética é um precursor porque possui estabilidade oxidativa o que facilita na produção do biodiesel. Muitas espécies oleaginosas nativas presentes na região Amazônica poderiam abastecer pequenas unidades industriais, conferindo-lhes auto-suficiência local em energia, constituindo o que se poderia conceituar de “ilhas energéticas” (CORREIA, 2005).

O biodiesel pode ser classificado como um combustível alternativo de natureza renovável que oferece vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

Quimicamente o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina através da reação de triacilgliceróis com etanol ou metanol na presença de um catalisador ácido ou básico (BIODIESELBR, 2006). A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados.

A resistência do tucumã as doenças e a alta produtividade fazem desta espécie uma solução para a produção do biodiesel, além de proporcionar aos próprios agricultores e revendedores do fruto uma forma de se obter energia favorável ao crescimento comunitário numa localidade isolada da Amazônia (LORENZI, 2004). Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho e a integridade do motor. Alguns desses parâmetros foram realizados durante o projeto tanto do óleo fixo como os parâmetros de índice de saponificação e acidez, e no biodiesel parâmetro de índice de iodo e índice de acidez.

OBJETIVO

Produzir e determinar a qualidade do biodiesel obtido do óleo de tucumã.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Estufa de esterilização e secagem modelo digital: SP-400/4.
- Balança Semi- Analítica. Modelo: MARK S3201 Fabricante BEL Equipamentos Analíticos.
- Moinho de facas.
- Sacola em poliéster.
- Sacolas Herméticas 1 L.
- Bandejas em alumínio 15 cm, 25 cm.
- Manta Aquecedora Modelo: 102. Fabricante: Fisatom Brasil 115 V.

Métodos

Obtenção do fruto

Como um dos objetivos do projeto é o reaproveitamento do fruto de tucumã essa obtenção foi realizada através de um comerciante da polpa do fruto da cidade de Itacoatiara localizado no Mercado Municipal do Bairro Santo Antônio, o qual forneceu os caroços de tucumã em um recipiente de material poliéster.

Secagem dos frutos

Os frutos foram colocados numa plataforma de madeira onde estavam expostos ao sol para realização da secagem (Figura 1), posteriormente, foram transferidos para a estufa, realizando a secagem a temperatura constante 60° C, para que fosse retirada toda a presença de umidade.

Separação das amêndoas

Com os frutos secos, foi exercida uma pressão sobre a casca amadeirada para que a mesma rompe-se para que fossem retiradas as amêndoas.

Secagem das amêndoas

As amêndoas foram submetidas à secagem na estufa a temperatura constante, 60° C para a retirada de umidade.

Trituração das amêndoas

Para aumentar a superfície de contato com o solvente durante as extrações as amêndoas foram trituradas com o auxílio mecânico de um moinho de facas.

Extração óleo fixo

As amêndoas trituradas foram condicionadas em um cartucho apropriado de celulose para o processo de extração que foi realizado em aparelho soxhlet (Figura 2). Utilizou-se 750 ml de solvente éter de petróleo, assim quando aquecido ao entrar no seu ponto de ebulição evaporam onde esses vapores condensam-se na câmara do extrator, lavando o material a extrair. Quando o nível do destilado na câmara de extração atingir o nível máximo do sifão, a solução retornará ao balão. Ácidos graxos como o ácido palmítico, possuem uma grande cadeia hidrofóbica, e, portanto são compostos apolares, que somente se solubilizam com compostos também apolares. Após foram calculados os rendimentos das extrações.

Esse processo de extração foi realizado em duas etapas para verificar as quantidades de rendimentos entre as safras durante o ano do fruto. Além da realização da extração por prensagem mecânica para o comparativo em rendimentos de óleo fixo entre os dois tipos de extração.

Determinação de parâmetros de qualidade do óleo bruto

Para a avaliação do óleo para produção de biodiesel foi feita a caracterização físico-química através da obtenção dos índices físico-químicos de acidez e saponificação.

Índice de Acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante em relação à avaliação do estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são expressos em termos de índice de acidez.

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Este então é calculado por:

$$\mathrm{I_A} = \frac{5{,}610\mathrm{n}}{\mathrm{m}}$$

Onde: n=volume (em mL) de hidróxido de potássio 0,1 M gasto na titulação e m=massa da amostra.

Utilizou-se o método EN14104, recomendado pelo ANP, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. Foram utilizados 2g do óleo de extraído da amêndoa do tucumã, em um erlemeyer de 125 ml foram adicionados 25 ml de álcool etílico 96%, 50 ml de éter etílico e 2 gotas de fenolftaleína. Após a solubilização completa sob agitação magnética realizou-se a titulação com NaOH 0,1 M. Até o aparecimento da coloração rósea a qual persistiu por cerca de 15 segundos. O teste foi realizado em triplicata.

Incide de saponificação

O índice de saponificação I_s exprime em miligramas a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres e saponificar os ésteres existentes em 1 g de substância.

O I_s fornece indícios de adulterações da matéria graxa com substâncias insaponificáveis (óleo mineral, por exemplo).

Tratamento do óleo bruto

Como este processo é realizado para reduzir índices de acidez do óleo, esta etapa não foi necessária, pois os resultados obtidos foram satisfatórios.

Obtenção do biodiesel

O óleo extraído foi submetido a processos de transesterificação, também chamado de alcoólise. Nessa etapa testou-se uma série de proporções de óleo, álcool e catalisador para verificar a melhor proporção e o melhor rendimento e qualidade do biodiesel obtido.

A produção do biodiesel de tucumã segue 3 etapas: reação de transesterificação, separação do biodiesel do co-produto e lavagem do biodiesel.

Determinação de parâmetros de qualidade do biodiesel

Os parâmetros de qualidade que foram analisados constam: índice de acidez e índice de iodo. A metodologia de acidez foi à mesma adotada na etapa de análise do óleo. A determinação do índice de iodo foi feita pelo método de Hanus, que consiste em uma titulação utilizando como titulante uma solução de iodo e brometo.

RESULTADOS

O rendimento dos óleos fixos obtidos através das extrações por solvente foram 15% na primeira etapa e, 37% na segunda etapa de extração.

Os resultados obtidos na determinação dos parâmetros de qualidade nas duas etapas de extrações estão expressos na (Tabela 1 e 2) em anexo.

Com a extração por prensagem mecânica a prensa contínua pode ser fornecida para operar com matéria-prima à temperatura ambiente (extração a frio) ou considerando um pré-tratamento térmico que foi o qual foi utilizado. O Pré-tratamento térmico das amostras consistiu em colocá-las em 60° C na estufa por 12 horas para que atingissem valor de umidade mínimo e o óleo obtido foi de cerca de 35%.Os índices de parâmetros do biodiesel obtido a partir do óleo do tucumã são expressos em tabela conforme as resoluções admitidas.

DISCUSSÕES

As amêndoas devem ficar expostas a temperatura ambiente apenas 20 dias, caso haja alguma rachadura esta deve apenas está à temperatura ambiente cerca de cinco dias, pois acondicionam a proliferação de fungos (Figura 3).

O fato da amêndoa do tucumã apresentar uma consistência dura ao triturá-las em partes de aspectos maiores (Figura 4) não foi possível obter bons resultados na primeira etapa de extração onde se teve apenas 15% no rendimento do óleo. Várias metodologias foram testadas a fim de se obter um bom trituramento das amêndoas até mesmo uma etapa de cozimento que não foi satisfatória visto que ao atingir uma temperatura elevada na panela de pressão ocasionava uma perda de óleo das amêndoas. Ao triturarmos em forma granulada, o resultado do rendimento foi de 37% observando um aumento significativo em relação à primeira etapa de extração realizada via soxhlet.

Para a segunda extração realizada através de prensagem, as amêndoas foram condicionadas na prensa para a extração, no qual o rendimento obtido foi menor em comparação a extração por solvente.

De acordo com os parâmetros obtidos dos testes de índice de acidez e saponificação observa-se a ótima qualidade do óleo de acordo com os padrões adotados pelas normas da ANP. Onde temos que o índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molecular média dos ácidos graxos que compõem a molécula de triglicerídeos, sendo assim sua importância é indicar a presença de óleos com alta proporção de ácidos graxos e de baixo peso molecular, Desta forma, quanto menor a massa molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação (PEREIRA, 2007). Segundo a literatura 99, 9 % dos ácidos graxos encontrados no óleo de tucumã referem-se os compostos de ácidos graxos de cadeias longas com 16 a 20 átomos de carbono.

As análises dos parâmetros do biodiesel foram satisfatórias uma vez que mesmo com os índices de iodos elevados variando entre 109,3 e 113,63 g I^2 10^{-2} g^{-1} (Tabela 4) ainda sim se encontram dentro dos padrões adotados.

Esse elevado valor de índice de iodo deve ser proveniente em função de reações radicalares capazes de autopropagação e que dependem do tipo de reação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres e pH). No decurso da sequência reacional, dividida em iniciação, propagação e terminação, é possível distinguir três etapas de evolução oxidativa: desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio, lipídeo insaturado; aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. (SILVA *et al*., 1999).

No índice de iodo, o número de insaturações não tem apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade dos biodieseis, mas também é de grande importância na estabilidade oxidativa dos biodieseis e o tipo de produtos e depósitos do envelhecimento formados em injetores dos motores. As normas EN 14214 e RANP 07/08 adotaram o

índice de iodo (método analítico EN ISO 1411) para determinar o número de insaturações. O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios não reagidos são então titulados como tiossulfato de sódio e o resultado expresso como gramas de iodo que reagem com as insaturações em 100 g de amostra. Sendo que os óleos a serem utilizados como biocombustíveis devem ter um valor de iodo abaixo de 115 I^2 10^{-2} g^{-1} (PEREIRA, 2007).

CONCLUSÃO

Após ajustes nos procedimentos de extração por solvente foi possível obter rendimentos de até 37 %,, sendo estes resultados melhores comparados com a extração por prensagem. Os resultados obtidos para os índices de acidez e de saponificação indicam uma boa qualidade dos óleos para a produção de biodiesel, refletindo nos bons resultados para os índices de acidez e de iodo para o biodiesel. Apesar das consistências duras do fruto não há indícios de prejuízos quanto à obtenção deste óleo, as extrações do óleo das amêndoas vêm sendo realizadas com ótimos potenciais físico-químicos sugerindo uma boa alternativa como matéria-prima para produção do biodiesel.

AGRADECIMENTOS

A bolsa concedida pelo CNPq e a Universidade Federal do Amazonas pela oportunidade de pesquisa e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAVALCANTE, P.B. *Frutas comestíveis da Amazônia*; *coleção Adolfo Ducke*, 6ª Ed. Belém Pará, 1996, p. 219-220.

CORREIA, J.C. *Atendimento energético a pequenas comunidades isoladas: barreiras e possibilidades.* T&C Amazônia, 2005 6: 30-35.

BRASIL. Programa Nacional de Universalização do Acesso e Uso da Energia Elétrica. Manual de Operacionalização. Ministério de Minas e Energia. 2003, p.30.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, na indústria de alimentos*. Livraria Varela: São Paulo, 1998.p- 21-24.

LORENZI, H., Souza, H.M., Cerqueira; L.S.C.; Costa, J.T.M.; Ferreira, E. 2004. *Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas*. Instituto Plantarum, Nova Odessa, SP, p. 44.

BIODIESELBR, 2006. 5: 1-4 (www.biodieselbr.com.br/noticias/materiasprimas). Acesso em 23/12/2012.

FIGLIOULO. R., et al. Aproveitamento do óleo da amêndoa de tucumã na produção de biodiesel etílico. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, 2009.

BARBOSA. B.S; FIGLIUOLO. R.; NUNOMURA. S.M, 2009. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. *Acta Amazônica*, 39: 2.

LOBO. I. P; FERREIRA. S. L. C; 2009. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596- 1608.

FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V.G.; SILVEIRA , C.S. Caracterização Físico-Química do fruto e do óleo extraído de Tucumã (*Astrocaryum Vulgare Mart*.) Alimentos e nutrição (Unesp), Araraquara/SP, v. 19, n.3, p. 427-433. 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v.1: Métodos físicos e químicos para a análise de alimentos. 3.ed. São Paulo, 1985, p.533.

LUTTERBACH, M.T.S. et AL. *Avaliação da Tendência à biocorrosão e da estabilidade à oxidação de biodiesel metílico de soja e mistura B5*. CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2006. Brasília, DF. Anais, v 1, p. 201-206.

PEREIRA, F.E. A. Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera*. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade federal de Viçosa/MG, 2007.

VERAS, E. A.; NUNOMURA, S..M.; FIGLIUOLO,R. Caratenóides de frutos de palmeiras da Amazônia. In: Jornada Científica ,14, 2005. Anais. Manaus: INPA-FAPEAM. 2005.

ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da trasesterificação etílica em meio alcalino. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR,2005.

ZANINETTI, R.A. Caracterização do óleo de frutos de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) para a produção de biodiesel. 2009. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Jaboticabal/SP.

IMAGENS

Figura 1. Secagem dos frutos

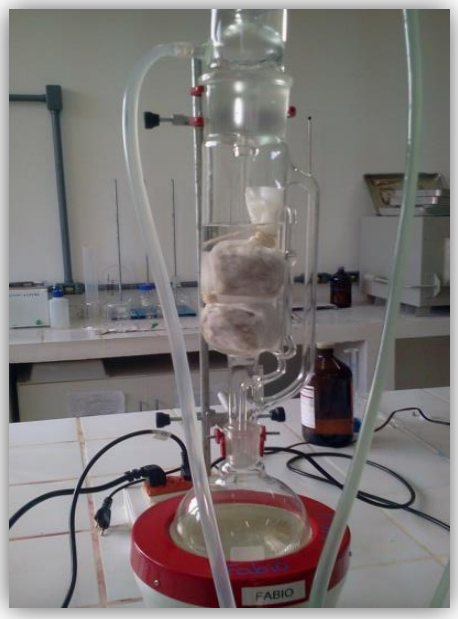

Figura 2. Aparelho soxhlet utilizado nas extrações

Figura 3. Amêndoas com presença de fungos devido ao não condicionamento em ambiente sem presença de umidade

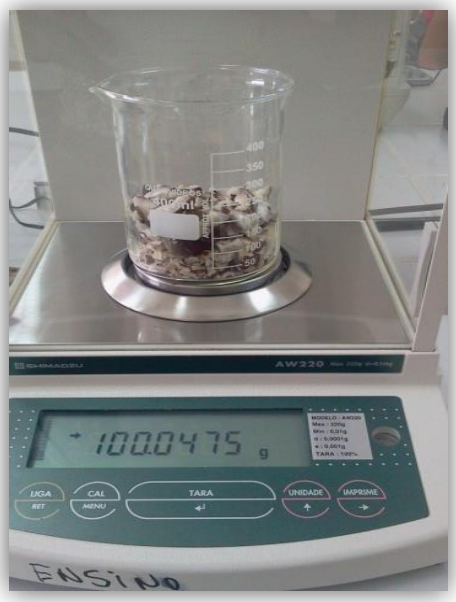

Figura 4. Amêndoas trituradas para as extrações

TABELAS

Tabela 1.0- Resultados dos parâmetros físico-químicos óleo fixo de tucumã ETAPA1

Primeira Etapa de Extração por Aparelho Soxhlet			
	Rendimento (%)	**Índice de Acidez (mg KOH/g)**	**Índice de Saponificação (mg KOH/g)**
Amostra 1	15%	1,2	102,43
Amostra 2	15%	1,2	102,43
Amostra 2	15%	1,2	102,43

Tabela 2.0- Resultados dos parâmetros físico-químicos óleo fixo de tucumã ETAPA2

Segunda Etapa de Extração por Aparelho Soxhlet			
	Rendimento (%)	**Índice de Acidez (mg KOH/g)**	**Índice de Saponificação (mg KOH/g)**
Amostra 1	37%	1,4	93,45
Amostra 2	37%	1,4	93,53
Amostra 2	36,5%	1,4	93,53

Terceira Etapa de Extração de óleo fixo por Prensagem Mecânica

	Rendimento (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Saponificação (mg KOH/g)
Amostra 1	35%	1,8	94,2
Amostra 2	33,,4%	2,1	95,1
Amostra 2	34,5%	1,7	92,9

Parâmetros de determinação do biodiesel (catálise básica)			
	Rendimento (%)	**Índice de Acidez (mg KOH/g)**	**Índice de Iodo (g I^2 10^{-2} g^{-1})**
Amostra 1	65%	1,98	110,2
Amostra 2	64%	1,87	109,3
Amostra 2	74%	1,98	113,63