

1 **Produção e análise de alguns parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido do**
2 **óleo de cupuaçu**

3

4

5 ¹Sarah Machado Jéssica LOPES; ²Margarida Carmo de SOUZA

6 Universidade Federal do Amazonas–UFAM; ^{1,2} Instituto de Ciências Exatas e

7 Tecnologia-ICET

8 Rua Nossa Senhora do Rosário, 3863, CEP 69100-000, Itacoatiara-AM.

9 ¹saah.lobes@hotmail.com ; ²margarida.carmo@gmail.com

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25 **Produção e análise de alguns parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido do**
26 **óleo de cupuaçu**

27 **Resumo:** No Brasil, inúmeros estudos têm sido feito com diferentes oleaginosas
28 para produção de biodiesel. Nesses estudos têm sido avaliadas as potencialidades
29 bioenergéticas de cada região, a fim de que a produção de biodiesel possa cumprir uma
30 das suas funções sociais que é gerar emprego e renda no campo. No Amazonas, uma das
31 oleaginosas com potencial para produção de biodiesel é o cupuaçu. Nesse contexto,
32 foram realizados nesse trabalho estudos para a produção de biodiesel a partir da
33 extração do óleo da semente de cupuaçu. Para a obtenção do óleo utilizou-se duas
34 metodologias, prensa e extração com soxhlet. Análises físico-químicas para
35 determinação de acidez e saponificação do óleo foram realizadas por titulação clássica.
36 O óleo obtido foi utilizado na produção de biodiesel através do processo de
37 transesterificação básica. Os índices de acidez e iodo do biodiesel foram determinados
38 por titulação clássica. O rendimento do óleo por prensa e extração com soxhlet foi de
39 22,22 e 47,90%, respectivamente. Os níveis de acidez e saponificação medidos para o
40 óleo foram 1,4 e 104,72 mg KOH/g, respectivamente. Essas características são
41 adequadas para o uso do óleo como matéria prima no processo de transesterificação. O
42 rendimento, partindo do mesmo volume de óleo para produção de biodiesel, foi de
43 60,24%. As análises físico-químicas do biodiesel apresentaram índice de acidez 0,2 mg
44 KOH/g e de iodo 40,93 mg I₂/g, estando de acordo com as normas estabelecidas pela
45 ANP.

46

47 **Palavras-Chave:** oleaginosas, transesterificação, acidez, saponificação, iodo

48 **ABSTRACT:** In Brazil, numerous studies have been done with different oilseeds for
49 biodiesel production. These studies have been bioenergy potential assessed in each
50 region, so that the production of biodiesel to fulfill one of its social functions is to
51 generate employment and income in rural areas. In Amazonas, one of the oil with
52 potential for biodiesel production is cupuaçu. In this context, the aim of this work was
53 to study the production of biodiesel from oil extraction of cupuaçu seed. In this context,
54 studies were performed in this work for the production of biodiesel from oil extraction
55 of cupuaçu seed. To obtain the oil we used two methodologies, press and soxhlet
56 extraction. Physicochemical analysis for determination of acidity and saponification of
57 the oil were performed by classical titration. The oil obtained was used in the production
58 of biodiesel through the transesterification process basix. The oil yield by press and
59 soxhlet extraction was 22.22 and 47,90%, respectively. The levels of acidity and
60 saponification was measured to 1.4 and the oil 104.72 mg KOH/ g, respectively. These
61 characteristics are adequate for the use of oil as a raw material in the process of
62 transesterification. The yield, starting from the same amount of oil to biodiesel
63 production was 60,24%. The physico-chemical properties of biodiesel showed acid
64 value 0.2 mg KOH / g Iodine I2 40.93 mg / g, and in accordance with standards
65 established by the ANP.

66

67 **Keywords:** oilseeds, transesterification, acid, saponification, iodine

68

69

70

71

72 **1. INTRODUÇÃO**

73

74 Com o constante aumento da demanda por fontes de energia, as mudanças
75 climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento de reservas de
76 petróleo de fácil extração, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que
77 possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como
78 petróleo, carvão e gás natural (MOTA et al., 2009). O biodiesel combustível oriundo da
79 biomassa ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma
80 mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos obtido da reação de
81 transesterificação, esterificação ou hidroesterificação de qualquer triglicerídeo derivado
82 de gordura animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta (CORTEZ et al., 2008).

83 O Brasil possui uma grande variedade de oleaginosas, que apresentam
84 características bastante peculiares, e por não terem sido exploradas o suficiente pela
85 população científica, despertam o interesse por parte da mesma. Dentre essas, encontra-
86 se o cupuaçu, que apresenta em média 1,0 kg, sendo 15% - 20% de sementes (35
87 unidades) (VENTURIERI & VENTURIERI, 2004). As sementes de cupuaçu foram
88 avaliadas com relação as suas reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários.
89 Dada às características favoráveis e a disponibilidade do cupuaçu na região do
90 Amazonas, foram realizados nesse trabalho estudos para a produção de biodiesel a partir
91 da extração do óleo da semente de cupuaçu.

92

93 **2. MATERIAL E MÉTODOS**

94 **2.1. AQUISIÇÃO DAS SEMENTES DE CUPUAÇU**

95 As sementes de cupuaçu foram doadas da feira livre e do frigorífico RioMar
96 localizados no município de Itacoatiara- AM.

97

98 2.2. PREPARAÇÃO DAS SEMENTES PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO

99 As sementes foram submetidas a um processo de secagem em estufa a 60 °C por
100 12h. Após secagem foram trituradas com multiprocessador (modelo MAGC, Brasil),
101 para aumentar a superfície de contato com o solvente.

102

103 2.3. OBTENÇÃO DO ÓLEO BRUTO POR SOXHLET

104 As sementes trituradas, 291,4 g foram colocadas em envelope, feita de papel filtro,
105 para que no processo de extração do óleo, apenas o óleo fosse arrastado para o balão. A
106 extração foi realizada usando o solvente éter de petróleo, por 6 horas, num sistema de
107 extração de Soxhlet (Figura 1).

108 Para separar o óleo do solvente, realizou-se uma destilação simples. Em seguida, o
109 óleo foi transferido para o dessecador para resfriamento e assim evitar que absorvesse a
110 umidade do ar. Posteriormente, pesado para determinar o percentual de óleo nas
111 sementes e armazenado em frascos de vidro âmbar.

112

113 2.3. OBTENÇÃO DO ÓLEO BRUTO POR PRENSA HIDRÁULICA

114 Para a extração do óleo por prensa hidráulica com pressão máxima de 30 Ton,
115 (modelo BONEVAU, Brasil) (Figura 1) foram utilizadas 291,4 g de sementes de
116 cupuaçu.

117

118 2.4 ANÁLISES DO ÓLEO

119 2.4.1. Índice de acidez

120 A determinação do índice de acidez do óleo bruto da semente de cupuaçu extraído
121 por solvente foi realizado de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz,
122 na qual, cerca de 2 g do óleo foram diluídos em 25 mL de uma solução diluente
123 contendo éter de petróleo e álcool etílico absoluto na proporção 2:1. A solução lipídica
124 foi titulada com KOH a 0,1 mol.l⁻¹, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína
125 1% como indicador [INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985]. Através do volume gasto de
126 hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) foi calculado
127 através da Equação 1:

128
$$I_A = \frac{(V_a - V_b) \cdot C_t \cdot f \cdot 56,1}{m_a} \quad (\text{Equação 1})$$

129 Onde V_a é o volume em mL de KOH gasto para titular a amostra; V_b é o volume de
130 KOH gasto para titular a solução do branco (mL); C_t é a concentração de KOH da
131 solução preparada (concentração teórica) e f é o fator de correção da concentração de
132 KOH. m_a é a massa da amostra em gramas e 56,1 é a massa molar do KOH, pois o
133 índice de acidez é dado em miligramas de KOH por grama da amostra. A análise foi
134 realizada em triplicata (Figura 2).

135

136 2.4.2 Índice de saponificação

137 Para a determinação do índice de saponificação 5 g de amostra e 50 mL de solução
138 alcoólica de hidróxido de potássio a 4,0% foram adicionados em um becker de 250 mL.
139 A mistura foi aquecida por uma hora, até a completa saponificação da amostra. Em
140 seguida, a solução foi resfriada e titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol.l⁻¹
141 ¹, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador, até o

142 desaparecimento total da coloração rosa. O índice de saponificação (IS) foi determinado
143 de acordo com a Equação 2:

$$144 \quad I_s = \frac{(V_b - V_a) \cdot C_t \cdot f \cdot 56,1}{m_a} \quad (\text{Equação 2})$$

145 Onde V_b é o volume de HCL (mL) gasto para titular a solução do branco; V_a é o
146 volume de HCl gasto para titular a amostra (mL); C_t é a concentração de HCl da
147 solução preparada (concentração teórica) e f é o fator de correção da concentração de
148 HCl; m_a é a massa da amostra em gramas e 56,1 é a massa molar do KOH, pois o índice
149 de saponificação é dado em miligramas de KOH por grama da amostra. A análise foi
150 realizada em triplicata (Figura 2).

151

152 2.5. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DA SEMENTE DE CUPUAÇU

153 A produção de biodiesel de cupuaçu seguiu três etapas: reação de transesterificação,
154 separação do biodiesel do coproduto e lavagem do biodiesel.

155

156 2.5.1. Reação de transesterificação

157 Para a obtenção do biodiesel metílico, colocou-se em um béquer, 50 mL de óleo e,
158 sob agitação, utilizando agitador magnético (MODELO 753 A, BRASIL), adicionou-se
159 a solução metóxido. A solução metóxido foi preparada pela mistura de 20 mL de álcool
160 metílico com 0,750 g de hidróxido de potássio.

161 Na literatura, a reação de transesterificação com metanol permite uma melhor
162 separação do biodiesel da glicerina.

163 Todas as reações de transesterificação para a obtenção do biodiesel foram
164 realizadas utilizando óleo extraído por sohxlet e prensa, estas foram feitas em triplicata

165 na razão molar de 1:6 (óleo – álcool), adicionando-se 0,750 g de KOH com metanol,
166 agitando-o até a diluição do catalizador (KOH).

167

168 2.5.2. Separação do biodiesel do coproduto

169 Para separar o biodiesel da glicerina, após 1 hora e 30 minutos de agitação
170 constante, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por
171 24h.

172 Terminada a separação do biodiesel da glicerina, removeu-se a glicerina, coproduto
173 da reação de transesterificação. A fase inferior contém além da glicerina, o álcool e o
174 hidróxido de potássio que não foram consumidos na reação, sendo removidos
175 juntamente com a glicerina.

176

177 2.5.3. Lavagem do biodiesel

178 Da etapa de separação do biodiesel da glicerina, a fase superior foi preservada para
179 a realização da lavagem. Essa etapa foi realizada com a adição de água destilada à 60 °C
180 por meio de lavagens consecutivas num intervalo de tempo de 2 horas, até a água atingir
181 o pH neutro ($\cong 7,0$). Posteriormente, o biodiesel foi submetido à temperatura de 110 °C,
182 por 3 horas, para a eliminação dos traços de umidade, obtendo assim um biodiesel puro.
183 Após a secagem, o biodiesel foi colocado no dessecador para o resfriamento. Em
184 seguida, foi avaliado o rendimento do biodiesel.

185

186 2.6 ANÁLISES DO BIODIESEL

187 2.6.1. Índice de acidez

188 Usou-se o procedimento descrito no item 2.4.1. (Figura 4).

189 2.6.2. Índice de iodo pelo método wijs

190 Na determinação do índice de iodo 0,15 g de amostra, 20 mL da solução ácido
191 acético glacial (CH₃COOH)/ clorofórmio (CHCl₃) e 25 mL de solução de wijs foram
192 adicionadas em um erlenmeyer de 600 mL. A mistura foi tampada. Em seguida, esta foi
193 deixada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos e à
194 temperatura ambiente por 1 hora. Após esse período, adicionou-se 20 mL da solução de
195 Iodeto de potássio (KI) a 15% e 150 mL de água. A amostra foi titulada com a solução
196 de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃·5H₂O) 0,1 mol.l⁻¹ até o aparecimento de uma leve
197 coloração amarela, interrompeu-se a titulação e adicionou-se 5 ml da solução indicadora
198 de amido 1% (C₆H₁₀O₅) gerando uma cor azul intensa. Continuou-se a titulação até que a
199 solução se tornasse incolor [EM 14111, 2003]. O índice de iodo (I_{iodo}) foi determinado
200 de acordo com a Equação 3:

$$201 \quad I_{\text{iodo}} = \frac{[(V_b - V_a) \cdot C_t \cdot f \cdot 126,9] \cdot 0,001}{m_a} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

202 Onde V_b é o volume de Na₂ S₂O₃ (mL) gasto para titular a solução do branco; V_a é
203 o volume de Na₂S₂O₃ gasto para titular a amostra (mL); C_t é a concentração de Na₂S₂O₃
204 da solução preparada e f é o fator de correção da concentração de Na₂S₂O₃; m_a é a
205 massa da amostra em gramas e 126,9 é a massa molar do iodo.

206 Sob as mesmas condições, os procedimentos foram feitos para as amostras em
207 branco. As análises foram realizadas em triplicata.

208

209 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

210 No processo de extração do óleo da semente de cupuaçu observou-se um
211 rendimento médio de 47,90% por solvente e 22,22% por prensa. CORREIA &

212 GONZALEZ (2008) obtiveram rendimento médio de 43,46% do óleo extraído por
213 soxhlet e 20,58% por prensa da semente de cupuaçu. Dessa forma, os resultados
214 encontrados corroboram com os dados da literatura.

215 Embora o óleo extraído por prensa apresente um rendimento inferior ao rendimento
216 obtido por solvente, esse possui outras vantagens. Por exemplo, o tempo de extração por
217 prensa é muito menor que o da extração por solvente, não há necessidade de tratamento
218 para eliminação do solvente. Além disso, o óleo ideal para a produção de cosméticos e
219 produtos alimentícios é aquele isento de solventes.

220 O óleo bruto extraído apresentou acidez dentro dos parâmetros para produção do
221 biodiesel. Segundo Zagonel (2000), o óleo ideal para a produção de biodiesel deve
222 apresentar acidez abaixo de 2 mg KOH/g da amostra. O resultado da titulação é
223 mostrado na Tabela 1.

224 O índice de acidez de um óleo vegetal é um importante indicador de sua qualidade
225 e está diretamente ligado às formas de armazenamento, condições de extração e
226 manuseio [MORETTO & FETT, 1998]. As amostras foram tratadas de forma a obter o
227 óleo bruto com condições ideais para a produção de biodiesel com melhor rendimento.

228 O óleo de cupuaçu obtido possui baixo teor de material saponificável, pois o índice
229 de saponificação medido foi de 104,72 mg de KOH/g, tabela 2. (CORREIA &
230 GONZALEZ, 2008) encontraram um valor de 187,5 mg de KOH/g do óleo de cupuaçu.
231 Altos valores de índices de saponificação têm como consequência a necessidade de uma
232 maior quantidade de catalisador, o que acaba por exigir mais lavagens do biodiesel
233 (HOFF, 2009). É interessante ressaltar que o índice de saponificação ajuda a avaliar
234 quanto da matéria-prima será convertida em sabões, dos quais a glicerina é o mais
235 importante (FREITAS, 2009).

236 A rota metílica resultou num biodiesel visivelmente viscoso, límpido, com
237 pigmento amarelado e rendimento de 60,24% (m/v). O rendimento do processo de
238 transesterificação independe da forma de obtenção do óleo. Porém, a quantidade de
239 biodiesel obtida é proporcional à quantidade de óleo produzida em cada extração,
240 prensa e soxhlet. Portanto, como o volume de óleo obtido por prensa é menor do que no
241 soxhlet, o volume de biodiesel também será menor.

242 Os valores das análises físico-químicas do biodiesel, acidez e iodo, são mostradas
243 na Tabela 1. Comparando os resultados determinados com os parâmetros estabelecidos
244 pela resolução 14/2012 da ANP, observou-se que o índice de acidez está dentro do valor
245 designado pela ANP. Em relação ao iodo não existe um limite máximo estabelecido,
246 esse deve apenas ser registrado.

247

248 **4. CONCLUSÕES**

249 Com os resultados obtidos conclui-se que é possível produzir biodiesel a partir do
250 processo de transesterificação por rota metílica do óleo extraído das sementes de
251 cupuaçu por prensa ou solvente, com acidez atendendo as normas da ANP.

252

253 **5. AGRADECIMENTOS**

254 A UFAM pelo auxílio financeiro, FAPEAM pela bolsa concedida, a feira livre de
255 Itacoatiara e o frigorífico RioMar pela doação das sementes.

256

257

258 **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

259

260 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Resolução nº. 14,
261 de 11 de maio de 2012,
262 ([http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-
263 %202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)). Acesso em 08/08/2013.

264 CORREIA, J. C. & GONZALEZ, W. A. 2008. Biodiesel e óleo vegetal in natura
265 soluções energéticas para a Amazônia, n.1, 72-78 p,
266 ([http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a
267 _Amazonia_Biodiesel.pdf](http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a_Amazonia_Biodiesel.pdf)). Acesso em 03/06/2013.

268 CORTEZ, L. A. B.; LORE, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. 2008. Biomassa energias
269 renováveis. Ed. UNICAMP, Campinas, 2008, 365p.

270 FREITAS, R.C. de. Biodiesel: Por dentro da matéria-prima. Biodieselbr, Ano 3, n. 13,
271 2009.

272 HOFF, N. M. Biodiesel: Por dentro da matéria-prima. Biodieselbr, Ano 3, n. 13, 2009.

273 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1985. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.
274 v.1, Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, p.245-246.

275 MORETTO, E.; FETT, R.. 1998. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, na indústria
276 de alimentos, Livraria Varela: São Paulo.

277 MOTA, C. J. A; SILVA, C.X.A.;GONÇALVES, V.L.C. Glicerina: novos produtos e
278 processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química nova, vol.32,no.3. São
279 Paulo 2009.

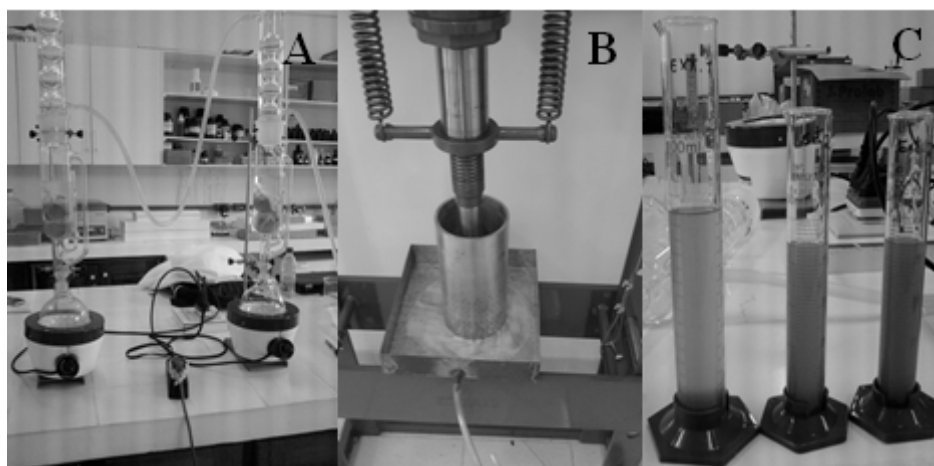
280 Normas europea EM 14111, 2003.

281 VENTURIERI, G. A. & VENTURIERI, G. C. Calogênesedo híbrido *Theobroma*
282 *grandiflorum* x *T. obovatum* (sterculiaceae). *Acta amaz.* .v.34. n.34, 2004.

283 ZAGONEL, G. F. 2000. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da
284 transesterificação etílica em meio alcalino. Dissertação de Mestrado, Universidade
285 Federal do Paraná, Curitiba.

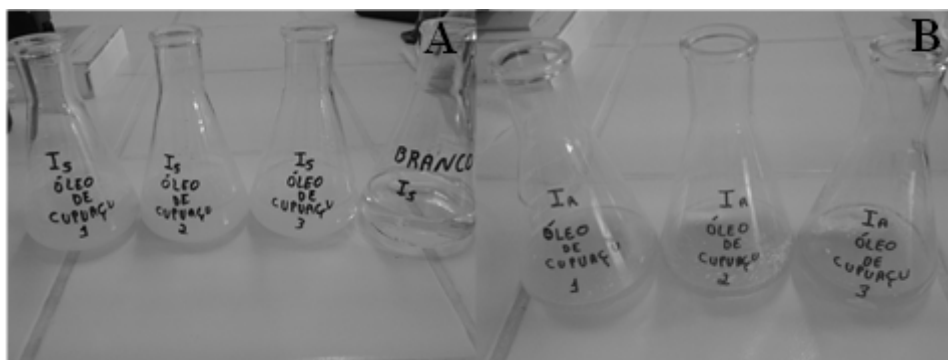
286

6. FIGURAS



287

288 **Figura 1:** (A) Extração do óleo em sistema soxleth; (B) extração do óleo por prensa
289 hidráulica; (C) volume obtido do óleo de cupuaçu.

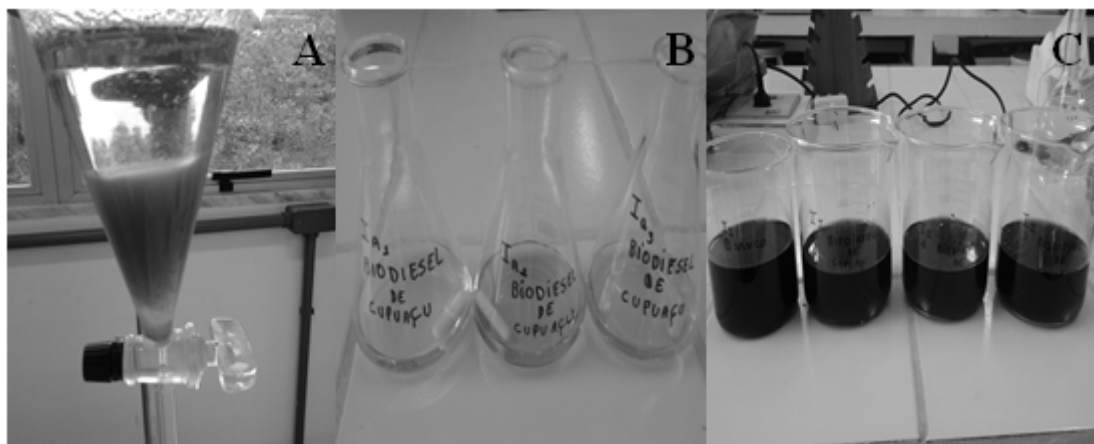


290

291 **Figura 2:** (A) teste de índice de saponificação; (B) teste de índice de acidez.

292

293



294

295 **Figura 3:** Biodiesel de cupuaçu (A); teste de índice de acidez do biodiesel; (B) teste de
296 índice de iodo do biodiesel.

7. TABELAS

297

Tabela 1 – Análises físico-químicas do óleo e do biodiesel.

Parâmetros	Óleo extraído	Óleo extraído	Biodiesel do óleo por	Biodiesel do óleo por	Brasil ANP 07/2008 para

	por solvente	por prensa hidráulica	solvente	prensa	biodiesel
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,4	1,4	0,2 (± 0,01)	0,2 (± 0,01)	≤ 0,5
Índice de saponificação (mg KOH/g)	104,72	104,72	--	--	--
Índice de iodo (mg I₂/g)	--	--	40,93	40,93	Anotar