



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO MARAJÓ – BREVES
FACULDADE DE CIÊNCIAS NATURAIS

EDIELSON DOS SANTOS BARBOSA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DO BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) VIA CATÁLISE BÁSICA

BREVES-PA
2017

EDIELSON DOS SANTOS BARBOSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DO BURITI (*MAURITIA FLEXUOSA* L.) VIA CATÁLISE BÁSICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal
do Pará, como requisito parcial para obtenção do grau
de Licenciado em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Manolo Cleiton Costa de Freitas

**BREVES-PA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B238p Barbosa, Edielson dos Santos.
 Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo do buriti
 (mauritia flexuosa l.) via catálise básica / Edielson dos Santos Barbosa. —
 2017.
 53 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Manolo Cleiton Costa de Freitas
 Trabalho de Conclusão (Graduação) - Universidade Federal do
 Pará, Campus Universitário de Breves, Faculdade de Ciências Naturais,
 Breves, 2017.

 1. Óleo de buriti. 2. Transesterificação. 3. Catálise básica.
I. Título.

CDD 621.4023

EDIELSON DOS SANTOS BARBOSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE
ÓLEO DO BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) VIA CATÁLISE BÁSICA**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado à
Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal
do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau
de Licenciado em Ciências Naturais, aprovado com o
Conceito_____.

Data de aprovação: _____/_____/_____

Conceito_____

Banca examinadora:

Prof. Dr. Manolo Cleiton Costa de Freitas
UFPA-FACIN-BREVES (ORIENTADOR)

Prof. Dr. Leandro oliveira do nascimento
UFPA-FACIN-BREVES (MEMBRO)

Prof. Me. Alberto Monteiro dos Santos
(MEMBRO EXTERNO)

Breves (PA), 17 de Maio de 2017.

Dedico esse trabalho a Deus, pois sempre estive ao meu lado em todos os momentos, e a minha filha Vitória e minha esposa Rosiana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar coragem nessa longa caminhada que enfrentei. Aos meus pais que me mostraram o caminho da educação.

A minha adorada esposa por sua paciência e por acreditar em mim.

E a minha filha que com certeza vai me ensinar a ver a vida de outra forma.

Ao meu orientado, Professor Manolo Freitas pela dedicada orientação, sugestão e crítica para a conclusão deste trabalho de conclusão de curso, contribuindo para meu futuro profissional.

Aos professores do curso de Ciências Naturais que com certeza contribuíram para essa realização pessoal.

Ao professor Dr. João Bráulio de Luna Sales por me incentivar a continuar meus estudos.

Ao professor Me. Flávio Vargas por seus ensinamentos sobre química.

*A natureza pode suprir todas as necessidades
básicas do homem menos sua ganância*
Mahatma Gandhi

RESUMO

As pesquisas voltadas para desenvolvimento de biocombustíveis que possam substituir os combustíveis de petróleo têm recebido bastante atenção nos últimos anos. E o biodiesel é uma dessas alternativas apresentada ao mundo, além de renovável. Emite concentrações menores de gases poluentes, se comparado com diesel de petróleo, quando produzido por meio de fontes vegetais contribui com uma parcela significativa para remoção do dióxido de carbono, considerando que as plantas absorvem o mesmo através da fotossíntese. Nesse trabalho objetivou-se extrair o óleo de buriti por meio de soxhlet para estudar a viabilidade de síntese de biodiesel através de catálise básica, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador homogêneo. O biodiesel de buriti foi produzido, tendo como rendimento volumétrico de 81,4 %, os resultados mostraram que existe bastante água na polpa do buriti e a extração por soxhlet não é viável, pois além de ter apresentado um baixo rendimento o processo é de alto custo e o solvente empregado traz riscos a saúde.

Palavras-chave: Óleo de buriti, Transesterificação, Catálise básica.

ABSTRACT

Research into the development of biofuels that could replace petroleum fuels has received a lot of attention in recent years. And biodiesel is one of these alternatives presented to the world as well as renewable. It emits lower concentrations of gaseous pollutants when compared with petroleum diesel, when produced by means of plant sources it contributes with a significant portion to remove the carbon dioxide, considering that the plants absorb the same through photosynthesis. The objective of this work was to extract the buriti oil by means of soxhlet to study the viability of biodiesel synthesis through basic catalysis using sodium hydroxide as a homogeneous catalyst. The biodiesel of buriti was produced, having as volumetric yield of 81.4 %, the results showed that there is enough water in the pulp of the buriti and the extraction by soxhlet is not viable, since in addition to having presented a low yield the process is of high Cost and solvent employee brings health risks.

Keywords: Buriti oil, transesterification, basic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Distribuição geográfica de oleaginosas no Brasil.....	14
Figura 2 -	Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.....	19
Figura 3 -	Reação de transesterificação simplificada.....	20
Figura 4 -	Mecanismo da reação de transesterificação.....	20
Figura 5 -	Mecanismo de conversão de éster em sais de ácidos graxos.....	21
Figura 6 -	Mecanismo de pirólise de óleos.....	21
Figura 7 -	Vendedora de buriti.....	26
Figura 8 -	Higienização dos frutos.....	26
Figura 9 -	Retirada da casca escamosa do fruto.....	27
Figura 10 -	Polpa de buriti armazenada em recipiente de vidro.....	27
Figura 11 -	Retirada da umidade contida na polpa de buriti.....	28
Figura 12 -	Trituração da polpa seca de buriti.....	29
Figura 13 -	Processo de extração do óleo de buriti em Soxhlet.....	29
Figura 14 -	Evaporação do solvente em capela de exaustão.....	30
Figura 15 -	Fluxograma do processo de obtenção do óleo de buriti.....	31
Figura 16 -	Aparato experimental para reação de transesterificação.....	36
Figura 17 -	Processo e formação do metóxi de Sódio.....	37
Figura 18 -	Gráfico da relação entre umidade e o tempo de desidratação.....	38
Figura 19 -	Gráfico da relação da massa com óleo e o farelo.....	39
Figura 20 -	Gráfico do rendimento do processo de extração.....	39
Figura 21 -	Cromatograma do perfil de ácidos graxos no óleo de buriti.....	41
Figura 22 -	Gráfico da composição em ácidos graxos do óleo de buriti.....	42
Figura 23 -	Mistura reacional em constante agitação no aparato experimental.....	43
Figura 24 -	Separação da glicerina do biodiesel através do funil de decantação.....	43
Figura 25 -	Lavagem do biodiesel.....	44
Figura 26 -	Aspecto visual do biodiesel.....	44
Figura 27 -	Teste de chama do biocombustível.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS OU SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

A.O.C.S - American Oil Chemists Society

CO - Monóxido de Carbono

CO_2 - Dióxido de Carbono

C - Célsius

EAU - Extração Assistida por Ultrassom

FSC - Fluido Supercrítico

g - Grama

g.mL^{-1} - Grama por Mililitro

g.mol^{-1} - Grama por Mol

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

HSL - Hidróxissais Lamelares

HC - Hidrocarbonetos

h - Horas

KHZ - Kilo Hertz

LAPAC - Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível

mL - Mililitros

%m/m - Percentual em massa

NaOH - Hidróxido de Sódio

Na_2SO_4 - Sulfato de Sódio

NO_x - Óxidos de Nitrogênio

pH - Potencial Hidrogeniônico

Pb - Chumbo

PA - Pará

Pág - Página

$(\text{RO})_4$ - Ti Titanatos de Alquila

RTI - Resinas Trocadoras de Íons

SO_2 - Dióxidos de Enxofre

SiO_2 - Óxidos de Silício

UFPA - Universidade Federal do Pará

% - Percentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	16
3.1.1	Extração por prensagem mecânica.....	16
3.1.2	Extração artesanal.....	17
3.1.3	Extração em extrator de Soxhlet.....	17
3.1.4	Extração assistida por ultrassom (EAU).....	17
3.1.5	Extração por fluido supercrítico.....	18
3.2	ASPECTOS BOTÂNICOS DO BURITI.....	18
3.3	ROTAS TECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
3.3.1	Esterificação.....	18
3.3.2	Reação de transesterificação.....	19
3.3.3	Craqueamento térmico.....	21
3.3.4	Rota Supercrítica.....	22
3.4	CATALISADORES.....	22
3.4.1	Catalisadores básicos.....	22
3.4.2	Catalisadores ácidos.....	23
3.4.3	Catalisadores enzimáticos.....	23
3.4.4	Separação das Fases.....	24
3.4.5	Catalisadores heterogêneos.....	24
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1	MATERIAIS.....	24
4.1.1	Equipamentos.....	25
4.1.2	Vidrarias.....	25
4.1.3	Solventes e reagentes.....	25
4.2	MÉTODOS.....	26
4.2.1	Obtenção do material botânico.....	26
4.2.2	Teor de umidade da polpa de buriti.....	27

4.2.3	Obtenção do extrato hexânico e óleo de buriti bruto.....	28
4.2.4	Densidade relativa.....	31
4.2.5	Índice de acidez.....	32
4.2.6	Análise cromatográfica do óleo de buriti.....	32
4.2.7	Cálculo da massa molar média do óleo do buriti.....	32
4.2.8	Cálculo da massa de óleo de buriti utilizada na reação de transesterificação.....	33
4.2.9	Processo de produção do biodiesel de buriti.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	TEOR DE UMIDADE NA POLPA DO BURITI.....	38
5.2	EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI.....	38
5.3	DENSIDADE DO ÓLEO DE BURITI.....	40
5.4	COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BURITI.....	40
5.5	CÁLCULO DA MASSA DE ÓLEO DE BURITI UTILIZADA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
	REFERENCIAS.....	47
	APÊNDICE A CÁLCULO DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES.....	49
	APÊNDICE B CÁLCULO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE BURITI.....	50

1 INTRODUÇÃO

Em busca de novas fontes de energias renováveis, que sejam menos agressivas a natureza, surge o biodiesel como combustível alternativo ao diesel de petróleo. Esta fonte alternativa apresenta um futuro promissor no mercado de combustíveis, pois sua emissão de gases poluentes, por veículos automotivos que o utilizam, é muito menor em relação ao diesel de petróleo e o custo desse produto no mercado é muito mais barato se comparado com o diesel comum, que emite concentrações consideráveis de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), hidrocarbonetos (HC), chumbo (Pb), fumaça e particulados, gases causadores da intensificação do efeito estufa, chuva ácida e da poluição atmosférica.

Diante das vantagens econômicas e ecológicas da utilização do biodiesel, a produção desse biocombustível no Brasil, a partir de oleaginosas, torna-se viável por vários fatores, podendo-se destacar o fator principal, que é a grande diversidade de matéria prima possível de ser extraída, já que na região amazônica há grande variedade de palmeiras nativas de onde a comunidade ribeirinha extrai óleos de forma artesanal.

A extração de óleos vegetais é, em grande parte, feita de forma artesanal, geralmente, para consumo das populações ribeirinhas que não tem um fácil acesso aos supermercados localizados nas cidades para adquirir óleo vegetal industrializado (óleo de soja) para o uso doméstico.

O Brasil apresenta uma grande variedade de plantas cujas culturas são voltadas principalmente para alimentação, o que torna o país uma referência mundial em produção de matéria prima. Parti dessa matéria prima poderia ser utilizada para produção do biocombustível, porém esse potencial energético não está sendo explorado de forma satisfatória (CHRISTOFF, 2006). O país apresenta região tropical de clima favorável para cultivo de oleaginosas, o que favorece o cultivo de palmeiras.

Um grande número de pesquisas tem sido realizado sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas como: dendê, soja, babaçu, coco, girassol, colza, pinhão manso e a mamona. Nesse imenso leque de matéria prima, não se pode deter-se em utilizar apenas uma espécie de oleaginosa para produção de biocombustível, pois, seria um grande erro para um país rico em diversidades de plantas que produzem óleos (DIB, 2010). Na figura 01 está ilustrada a distribuição de plantas oleaginosas por regiões no território brasileiro.

Figura 01: Distribuição geográfica de oleaginosas no Brasil



Fonte: <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/esterificacao-e-transesterificacao-conheca-as-caracteristicas-dessas-reacoes.htm>

Conforme ilustrado na figura 01 a região amazônica apresenta como principais oleaginosas o dendê e o babaçu, porém há diversas espécies de plantas que não foram estudadas, a fim de avaliar seu potencial de produção de óleo, na produção de combustíveis alternativos. Entre essas espécies, pode-se destacar a *Mauritia flexuosa* L. popularmente conhecida na região amazônica como buriti. No Pará encontra-se com maior facilidade no norte do Estado. Pois, nessa região o clima úmido com elevada incidência de chuvas, é ideal para a proliferação de Palmáceas, tendo-se as nativas, como açazeiro, pupunheira, tucumanzeiro, buritizeiro dentre outras, e aquelas cultivadas racionalmente, como a palma (Dendê), cuja cultura tem sido bastante difundida nos últimos anos no Estado, e o próprio açazeiro (GUEDES, 2006).

O buriti é uma árvore nativa do Brasil, porém não é endêmica, podendo ocorrer em outros países da América do sul. Essa espécie está distribuída na região norte, nos Estados do Acre, Amazonas, Pará, Rondônia e Tocantins. Na região nordeste, encontra-se nos Estados da Bahia, Ceará, Maranhão e Piauí. No centro-oeste e sudeste está distribuída em Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Minas Gerais, São Paulo e no Distrito Federal. Sendo seus domínios fitogeográficos localizados nos biomas: Amazônico, Caatinga e Cerrado.

Essas regiões citadas possuem a vegetação típica dessa palmeira que são: floresta Ciliar ou Galeria, floresta de várzea e palmeiral.

As rotas mais empregadas na produção do biodiesel no mundo são a metílica e a etílica. A utilização desses álcoois de cadeia curta deve-se ao fato do seu baixo valor no mercado. A rota metílica é a mais utilizada, pois o metanol se apresenta com uma baixa quantidade de água e possui maior polaridade se comparado ao etanol, isso possibilita a

separação de fases entre os ésteres formados pela reação de transesterificação e a glicerina (SILVA, 2013).

Diante desse contexto, faz-se necessário um estudo da viabilizada de síntese de biocombustível a partir do óleo extraído do fruto da palmeira *Mauritia flexuosa* L. típica da região amazônica e conhecida popularmente como buriti, a fim de se avaliar seu potencial de produção de combustível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Extração do óleo de buriti pelo método de soxhlet visando a maior obtenção deste para a produção de biodiesel, através da reação de transesterificação, via catálise básica, utilizando como catalisador homogêneo o hidróxido de sódio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Extrair óleo de buriti através de soxhlet.
- ✓ Determinação da densidade relativa do óleo e sua acidez oleica
- ✓ Produzir biocombustível a partir do óleo de buriti, utilizando apenas catalisador homogêneo através de catálise básica.
- ✓ Comprovação da combustibilidade do biodiesel de buriti através do teste de chama

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Nem todos os seres vivos acumulam óleos e gorduras, no entanto, grande parte deles, por exemplo, plantas, fungos e até mesmo algas possuem tecidos especializados para armazenarem essas substâncias, entre as várias estruturas de estocagem as mais comuns são: as polpas de frutas, sementes e ossos. Os microrganismos, como algas e fungos possuem organelas especializadas em estocagem desses compostos graxos e, diante da grande diversidade de estruturas celulares que possam armazenar esses tipos de materiais graxos é, impossível à existência de um único método de extração para essas substâncias, pois, as extrações dependem da fonte da oleaginosa, todavia existem processos unitários básicos para extração, por exemplo, extração por prensa mecânica, extração à solvente ou autoclavagem (RAMALHO *et al*, 2012).

3.1.1 Extração por prensagem mecânica

Esta técnica de extração de óleos e gorduras é a mais antiga, porém apesar de todos os avanços sofridos pela ciência ela continua sendo empregada, mesmo sendo rudimentar (RAMALHO *et al*, 2012).

Técnicas de extração de óleos e gorduras em escala industrial utiliza-se de equipamento mais sofisticados. A extração desses lipídios (óleo e gorduras) de origem vegetal é realizada por prensas contínuas, nesses equipamentos, os grãos ou frutos entram em parafusos do tipo roscas que não possuem fim, que consistem em comprimir e movimentar para frente, em sua saída existe uma estrutura do tipo cone que é utilizada para regular o aumento ou diminuir a saída do material, esse processo é o que determina a pressão no interior da prensa.

Ao término desse processo são obtidas duas partes: a torta que consiste na parte sólida, resultante da prensagem, e o óleo ou gordura bruta, que podem conter partículas remanescente do processo de prensagem, em seguida este óleo ou gordura bruta é submetido por um processo de filtração num equipamento denominado de filtro-prensa, Após conclusão dessa etapa a torta é submetida à extração com solvente, enquanto que o óleo bruto é encaminhado

para purificação (RAMALHO *et al*, 2012).

Essa técnica de extração manteve-se como método principal até 1940, porém, possui seus limites em termos de recuperação de óleo. Como o processo de prensagem gera um aumento de temperatura, que pode modificar a composição química do óleo e da torta, sendo difícil de reduzir a perda 5-6 % de óleo residual no farelo (GUEDES, 2006).

3.1.2 Extração artesanal

O óleo pode ser extraído de forma artesanal apenas submetendo a polpa a cozimento intenso com água, separando o mesmo no qual se apresenta como sobrenadante. Após a conclusão desse processo o óleo é seco em fogo baixo em uma recipiente metálico (Panela de alumínio) ou separado por centrifugação até a perda da opacidade devido à umidade presente na amostra. O óleo bruto obtido é filtrado em papel filtro caseiro (DEUS, 2008).

3.1.3 Extração em extrator de Soxhlet

Esta técnica consiste na propriedade das substâncias que estão presente no material botânico utilizado serem solúvel no solvente orgânico (Éter de petróleo e n-Hexano de grau analítico) empregado no processo de extração, ela se baseia no princípio de que “semelhante dissolve semelhante”. Em seguida o solvente orgânico empregado no processo de extração é separado dos compostos extraídos por outras técnicas tais como: destilação simples ou a vácuo (GUILHON, 2009).

Na técnica de extração que se utiliza solvente, o mais empregado é o n-Hexano, pois o mesmo apresenta diversas vantagens, uma dessas é possuir um baixo ponto de ebulição, o que minimizar a decomposição do óleo, porém uma desvantagem é sua alta inflamabilidade e o alto custo comercial (RAMALHO *et al*, 2012).

3.1.4 Extração assistida por ultrassom (EAU)

Diante das diversas técnicas de extração de óleos vegetais, destaca-se a extração por ultrassom utilizando-se solvente. É uma das técnicas bastante promissora para extração de

óleos, pois utiliza ondas sonoras denominadas de ondas ultrassônicas, para facilitar o processo de obtenção de óleo.

As ondas ultrassônicas são ondas sonoras que possui alta frequência inaudível pelos seres humanos, ou seja, estão acima de 20 KHz. A EAU consiste em uma extração que se utiliza solvente e ondas ultrassônicas, essas ondas podem ser obtida por diversos aparelhos de ultrassom, como o banho de ultrassom, um equipamento simples e disponível na maioria dos laboratórios (COELHO, 2015).

3.1.5 Extração por fluido supercrítico

A extração utilizando fluido supercrítico não é um método convencional, porém seu rendimento é comparável com extração por solventes, sendo utilizada sob as seguintes condições: temperaturas baixas tanto no processo de extração com na separação, e o produto se apresenta isento de solvente, desse modo a propriedades nutricionais e sensoriais são conservadas (GUEDES, 2006).

3.2 ASPECTOS BOTÂNICOS DO BURITI

Reino: Plantae

Filo: Magnoliophyta

Classe: Liliopsida

Ordem: Arecales

Gênero: *Mauritia*

Espécie: *M. flexuosa* L.

3.3 ROTAS TECNOLÓGICAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

3.3.1 Esterificação

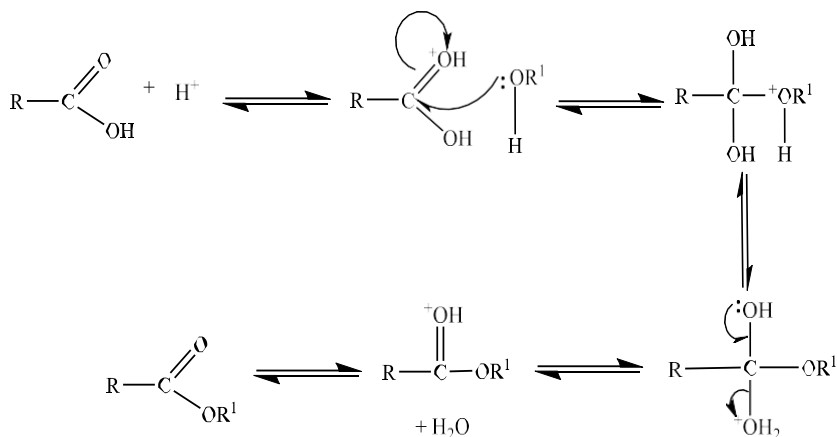
A esterificação consiste em uma reação entre ácidos carboxílicos de origem diversificadas tais como: óleos vegetais ou gorduras de origem animal, com álcoois, como: metanol e etanol, essa reação tem como produtos novos ésteres metílicos ou etílicos

respectivamente e água. Esse processo dá grande importância para os ácidos graxos, pois permite a utilização de óleos vegetais com alto índice de acidez.

Essa reação também pode ser catalisada por ácidos e recebe a denominação de esterificação de Fischer, geralmente esse processo ocorre lentamente na ausência de ácidos fortes, mas quando deixada em um ácido (inorgânico) e um álcool em refluxo com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado ela atinge o equilíbrio em poucas horas, pelo princípio de *Le Chatelier* pode-se alterar o equilíbrio deslocando a reação no sentido de formação de ésteres pelo acréscimo de ácidos carboxílicos ou de álcool, a escolha do acréscimo de reagentes está em função da sua disponibilidade e de seu custo. Esse aumento no rendimento também pode ser estabelecido com a remoção de água (SOLOMOS, 2015).

O mecanismo da esterificação de Fischer envolve várias etapas conforme ilustrado na figura 02:

Figura 02: Mecanismo de esterificação catalisada por ácido



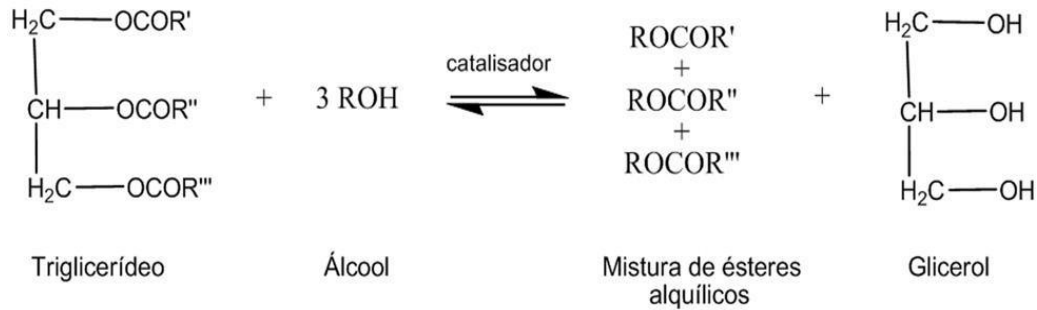
Fonte: Autor

3.3.2 Reação de transesterificação

Transesterificação é um termo empregado à reação que ocorre entre um éster e um álcool, conforme ilustrado na figura 03, geralmente metanol ou etanol, produzindo um novo éster (biodiesel), essa reação pode ser catalisada por um ácido ou por uma base ou até mesmo por uma enzima, esse processo reacional é análogo à esterificação de Fischer. Os titanatos de alquila, $(\text{RO})_4\text{Ti}$, são excelentes catalisadores para essa reação e são bastante empregados em

processos industriais (ALLINGER *et al*, 2011).

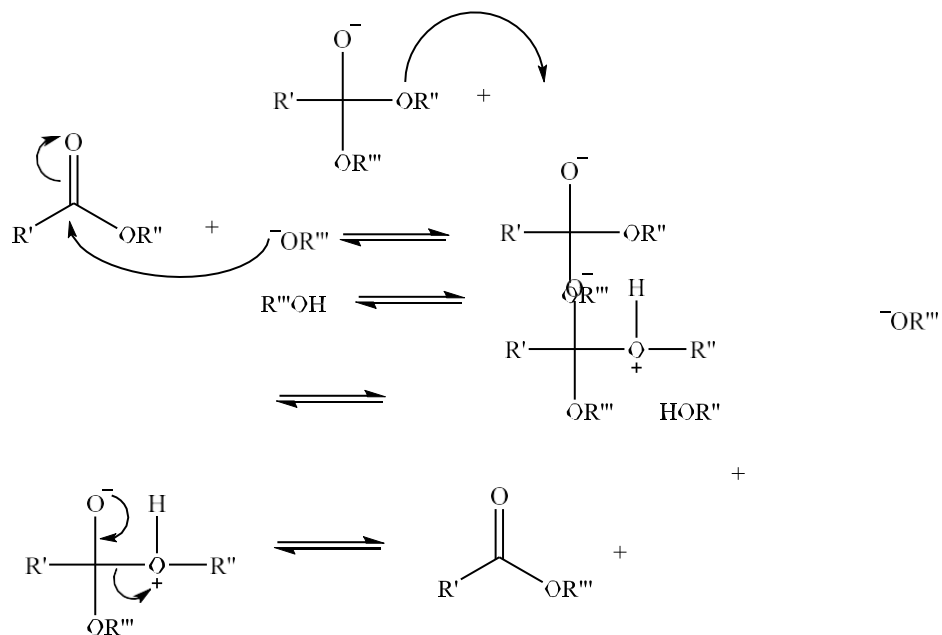
Figura 03: Reação de transesterificação simplificada



Fonte: <http://www.lasape.iq.ufrj.br/biodiesel.html>

A reação de transesterificação ocorre em etapas, conforme ilustrado na figura 04.

Figura 04: Mecanismo da reação de transesterificação



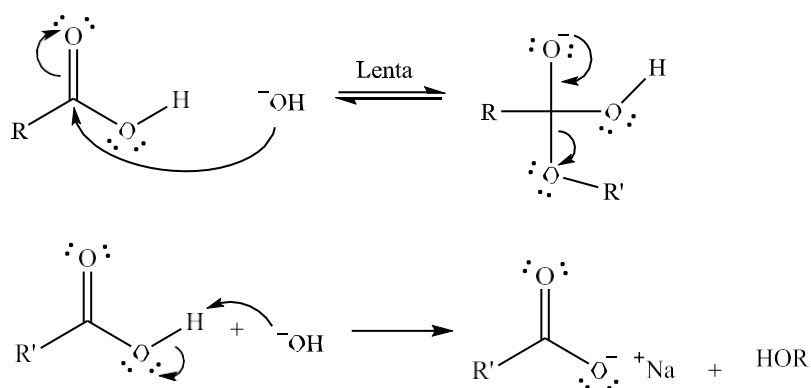
Fonte: Autor

Onde:

R' = grupo de cadeia longa, $R''' = \text{CH}_3\text{CH}_2-$ ou CH_3 e $R''\text{OH}$ = diglicerídeo.

No processo de transesterificação em meio alcalino pode ocorrer uma reação intermediária indesejável, onde o éster pode ser convertido em sais de ácidos graxos, reação conhecida como Saponificação. Esta reação pode ser ilustrada conforme a figura 05.

Figura 05: Mecanismo de conversão de éster em sais de ácidos graxos



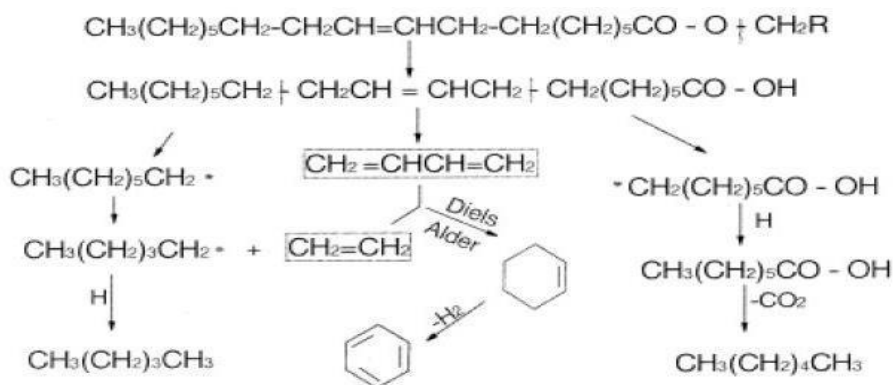
Fonte: Autor

3.3.3 Craqueamento térmico

O processo de craqueamento térmico ou pirólise de óleos e gorduras tem sido investigado há vários anos em países com uma pequena reserva de petróleo, esse processo consiste em uma conversão de uma substância em outra, na ausência de ar ou oxigênio em temperaturas superiores 450° C, formando uma mistura de substâncias orgânica com propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, porém o custo de equipamento para realização desse processo é muito elevado, o que dificulta sua aplicação em escala industrial (CHRISTOFF, 2006).

Todo esse processo pode ser auxiliado por catalisadores, os mais empregados são os óxidos de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), a nomenclatura internacional não considera o combustível produzido pela pirólise como biodiesel, mesmo possuindo propriedades semelhantes ao diesel de petróleo (MURTA, 2008).

Figura 06: Mecanismo de pirólise de óleos

Fonte: (Maso, *et al*, 2009).

3.3.4 Rota Supercrítica

Quando um composto é acomodado em um espaço determinado, haverá a formação de um equilíbrio físico entre o gás e o líquido. Ao aquecemos o sistema, as propriedades intrínsecas de gás e líquido caminham para um mesmo ponto até se tornarem idênticas (por exemplo, densidade, índice de refração, viscosidade, condutividade térmica, etc.), esse ponto é denominado ponto crítico, e nele se encerra a interface gás/líquido, pois, nesse ponto encontra-se uma única fase crítica. Portanto um fluido supercrítico é todo composto que se encontra acima da temperatura e pressão crítica (CARRILHO *et al*, 2001).

No ponto crítico, uma substância pura não apresenta equilíbrio físico líquido-vapor e o sistema se apresenta em uma fase homogênea, nesta situação o nome denominado para esse estado, é fluido supercrítico (FSC), para que o sistema atinja tal estado à necessidade de se controlar a pressão e a temperatura do sistema (FONSECA, 2014).

3.4 CATALISADORES

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação sem ser consumida, ou seja, diminuem a energia de ativação, criando um novo caminho para reação e, se regeneram ao final do processo. Podemos classificar os catalisadores em homogêneo e heterogêneo, a diferença se encontra nas fases que o catalisador pode estar com os reagentes, o catalisador homogêneo se encontra na mesma fase dos reagentes e os heterogêneos se encontram em fase diferente dos mesmos (ATKINS & JONES, 2006).

3.4.1 Catalisadores básicos

A utilização de bases como o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxi de sódio e metóxi de potássio na reação de transesterificação é muito comum na indústria, pois as bases como catalisador nessa reação alcançam uma taxa de conversão de óleo vegetal em biodiesel muito elevada e exigem menores razões molares entre óleo e álcool, ocorre 400 vezes mais rápida comparada com a utilização de catalisadores ácidos e, trazem bastantes benefícios, pois não são muito corrosivas aos equipamentos (GAMBA, 2009).

3.4.2 Catalisadores ácidos

Os ácidos, sulfúrico, fosfórico, clorídrico e ácido sulfônico orgânico, são muitos empregados na reação de transesterificação, esse processo possui um alto rendimento de conversão de óleo em biodiesel, porém a reação é lenta e requer elevadas temperaturas, que giram em torno de 100° C, as razões molares utilizada são maiores que na catálise básica (GAMBA, 2009).

3.4.3 Catalisadores enzimáticos

Aminoácidos são micromoléculas orgânicas que se unem através da ligação peptídica para formar as proteínas, as mesmas exercem diversas funções em nosso organismo, a principal função desempenhada por essas proteínas são a utilização como catalisadores em processos químicos.

Proteínas que desempenham essa função são denominadas de enzimas, elas possuem uma capacidade de aumentar a velocidade de uma reação, em grande parte dos casos às reações catalisadas por enzimas é muito rápida em relação àquelas não catalisadas, essa diferença de velocidade é da ordem de 10^6 - 10^{12} . Para os seres vivos o aumento elevado da velocidade das reações é essencial, pois essas reações ocorrem com velocidades razoáveis, mesmo em condições adequadas para uma célula saudável, ou seja, pH aproximadamente neutro e temperatura 35° C (SOLOMOS, 2015).

A reação de transesterificação catalisada por ácido ou base, traz consigo grande desvantagem no produto final (biodiesel), pois limita a disponibilidade do biodiesel como combustível. Nesse contexto, processos de obtenção de biodiesel empregando catalisadores enzimáticos já são utilizados. As rotas biocatalíticas permitem aplicação da transesterificação a grande variedade de óleos com impurezas ácidas, tais como: ácidos graxos livres, as lipases tem sido amplamente reportada como catalisador empregado na reação de transesterificação de óleos, isso tem atraído bastante atenção, devido á obtenção de biodiesel com elevada pureza e a separação da glicerina se dá de forma mais simples se comparada com métodos tradicionais (Catálise ácida e básica) isso se dá pela ausência de subprodutos saponificados e dos resíduos aquosos que contem álcool e glicerina proveniente das lavagens para remoção do sabão, porém o elevado custo da enzima imobilizada dificulta o processo em escala industrial

(FALCÃO, 2011).

3.4.4 Separação das Fases

Após o término da reação de transesterificação via catálise homogênea a maior dificuldade encontrada está na separação total das fases entre os dois produtos formados, que podem ser separados por decantação ou centrifugação, a fase mais densa é constituída de glicerina e a menos densa é composta por ésteres metílicos ou etílicos, dependendo da natureza do álcool empregado no processo, e o restante consiste de álcool residual e impurezas contidas nessa mistura que constitui a fase menos densa, o álcool empregado nesse processo reacional pode ser separado da fase mais densa pelo processo de destilação obtendo assim a glicerina bruta, esse processo pode ser aplicado também para misturas de ésteres e álcool residual para obtenção de uma mistura de ésteres brutos (CHRISTOFF, 2006).

3.4.5 Catalisadores heterogêneos

Catalisadores heterogêneos são bastante empregados pelas indústrias, pois a maioria destes sólidos é robusto em temperaturas elevadas, isso possibilita uma gama de operações, outro motivo de se utilizar esse tipo de catalisador é que não se faz necessário o uso de etapas extras para separar ele das fases, isso é uma grande vantagem comparada com catalisadores homogêneos (SHRIVER & ATKINS, 2003)

Na produção de biodiesel os catalisadores heterogêneos mais empregados são as zeolitas, óxidos e sais inorgânicos, resinas trocadoras de íons (RTI), compostos orgânicos e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), Hidroxissais Lamelares (HSL) e Carboxilatos Lamelares (SILVEIRA, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

- ✓ Extrator de soxhelt J fêmea 71/60 e macho 29/42, 430 mm, em vidro, acompanhado com condensador de “bolas”
- ✓ Manta aquecedora
- ✓ Agitação magnético com aquecimento mini, modelo Q 261A11/21
- ✓ Cromatografo gasoso Varian CP-3800 a gás, equipado com uma coluna capilar CP- Wax 52 CB (30 m × 0,32 mm) e um detector de ionização de chama, O gás hélio foi utilizado como gás de arraste. O programa de temperatura utilizado foi 1 minuto a 50° C; aquecimento gradual até 250° C a 10° C/min. As temperaturas do detector e injetor foram de 250° C.
- ✓ Estufa
- ✓ Balança semi-analítica modelo FA 2104N,
- ✓ Freezer.
- ✓ Liquidificador

4.1.2 Vidrarias

- ✓ Beckers 100 mL
- ✓ Erlenmeyers 125 mL
- ✓ Pipeta graduada 10 mL
- ✓ Funil de decantação 250 ml
- ✓ Pipetador de três vias (Pêra)
- ✓ Placa de petri

4.1.3 Solventes e reagentes

Indicador em papel universal de ácido-base, Hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e solvente Hexano.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Obtenção do material botânico

Foram comprados sessenta frutos de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) na feira do município de Breves-PA, conforme ilustrado na figura 07, Em seguida levou-se os frutos para o laboratório multidisciplinar de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará-UFPA, Campus Universitário do Marajó-Breves, onde foram higienizados com sabão líquido de pH neutro e escovinha de cerdas para não danificar os frutos, todo esse procedimento foi realizado obedecendo as normas de biossegurança. Este procedimento pode ser ilustrado na figura 08.

Figura 07: Vendedora de buriti



Fonte: Autor

Figura 08: Higienização dos frutos



Fonte: Autor

Após o procedimento de higienização, prosseguisse com a retirada da casca escamosa dos frutos de forma manual, conforme ilustrado na figura 09 (pág.26), a fim de se obter somente a polpa. A mesma foi colocada em um recipiente de vidro para ser armazenado em um freezer à temperatura de -5°C , conforme ilustrado na figura 10 (pág.26).

Figura 09: Retirada da casca escamosa do fruto



Fonte: Autor

Figura 10: Polpa de buriti armazenada em recipiente de vidro



Fonte: Autor

4.2.2 Teor de umidade da polpa de buriti

Para a determinação da umidade contida na polpa, colocou-se uma porção de 10 g da polpa em placas de petri, onde foi medida a massa da placa de petri vazia, mais a amostra, em seguida as amostras foram levadas para estufa a 50° C conforme ilustrado na figura 11 (pág. 27). E a cada meia hora pesou-se as amostras, esse procedimento foi repetido até peso constante. A equação 01 foi utilizada para obter-se o teor de umidade da polpa.

$$m_{\text{amostra}} = Pl_{\text{cheia}} - Pl_{\text{vazia}} \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

$m_{amostra}$ = massa da polpa de buriti em (g)

Pl_{cheia} = massa da placa de petri em (g) contendo polpa úmida de buriti

Pl_{vazia} = massa da placa de petri em (g) vazia

Figura 11: Retirada da umidade contida na polpa de buriti



Fonte: Autor

Em seguida, os dados obtidos pelo monitoramento foram registrados e transferidos para o software Excel da Microsoft versão 2010 e em seguida plotou-se um gráfico que ilustra a relação entre a umidade contida na polpa em função do tempo. E assim obteve-se uma polpa seca, ideal para trituração e obtenção do óleo de buriti para síntese do biodiesel.

4.2.3 Obtenção do extrato hexânico e óleo de buriti bruto

A polpa de buriti seca foi triturada em liquidificador, conforme ilustrado na figura 12, em seguida a polpa foi submetida à extração por solvente em extrator de soxhlet, conforme ilustrado na figura 13 (pág. 28), com capacidade de 150 mL, utilizando-se como solvente n-Hexano (PA).

Figura 12: Trituração da polpa seca de buriti.



Fonte: Autor

Figura 13: Processo de extração do óleo de buriti em Soxhlet



Fonte: Autor

No processo de extração foram utilizados 10 g da polpa seca e moída e, adicionaram-se 150 mL de n-Hexano para obter as duas primeiras sifonada a frio, o processo se encerrou com sete sifonadas, esse processo foi conduzido em triplicata e cada processo de extração levou cerca de 45 minutos. Em seguida a mistura óleo/solvente foi transferida para um Becker de 100 mL e levada para capela de exaustão, conforme ilustrado na figura 14, até evaporação total do solvente e obtenção do óleo de buriti bruto.

A equação 02 foi utilizada para realizar o cálculo do rendimento do processo de extração do óleo, e a partir dos dados obtidos do rendimento da extração, foi possível plotar um gráfico que relaciona a massa da polpa utilizada com a massa de óleo obtida da extração.

Figura 14: evaporação do solvente em capela de exaustão



Fonte: Autor

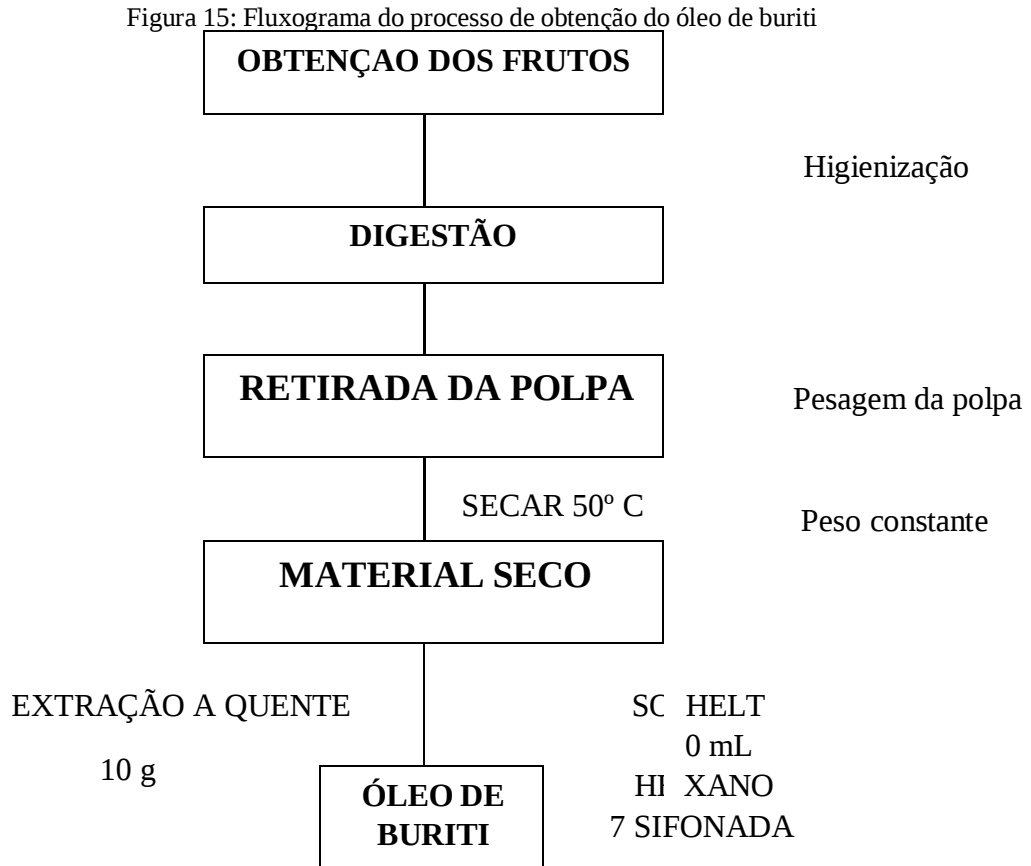
$$R = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \% \quad \text{Equação 02}$$

Onde:

$m_{\text{óleo}}$ = massa em (g) do óleo

m_{polpa} = são as massas em (g) do óleo e da amostra do buriti.

O processo de extração do óleo de buriti em soxhlet pode ser resumido na figura 15.



Fonte: Autor

4.2.4 Densidade relativa

Para a determinação da densidade relativa, utilizou-se a metodologia descrita pelos métodos físico-químicos para análise de alimentos edição IV do Instituto Adolfo Lutz 2005. Onde a equação 03 foi utilizada.

$$\frac{A-B}{C} = \text{densidade relativa (25/26)° C}$$

Equação 03

Onde:

A = massa do recipiente em (g) contendo óleo

B = massa do recipiente vazio em (g)

C = massa da água em (g) a temperatura de 25° C

4.2.5 Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez, procedeu-se conforme a metodologia descrita pelos métodos físico-químicos para análise de alimentos edição IV Instituto Adolfo Lutz. 2005. A equação 04 foi utilizada para determinar o índice de ácido oléico presente na amostra.

$$\frac{v \times f \times M \times 28,2}{P} = \text{ácidez em ácido oléico, por cento, m/m} \quad \text{Equação 04}$$

v = número de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M
gasto na titulação f = fator da solução de hidróxido de sódio
P = número de (g) da amostra

4.2.6 Análise cromatográfica do óleo de buriti

Para determinação do perfil de ácidos graxos presente na amostra de óleo de buriti, utilizou-se a cromatografia gasosa, realizada no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível – LAPAC – UFPA, onde: Os ésteres metílicos foram preparados através do método AOCS Ce 2-66.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados através do método AOCS Ce 1-62 em um cromatógrafo gasoso, conforme descrito no item 4.1.1 (pág. 24). Os picos dos ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com uma mistura de padrões FAMES (SIGMA).

4.2.7 Cálculo da massa molar média do óleo do buriti

A partir dos dados obtidos com a cromatografia foi possível a realização do cálculo da massa média dos ácidos graxos do óleo de buriti. A equação 05 (pág. 30) foi utilizada para obter-se a massa média dos ácidos graxos presentes no óleo.

$$MM\left(\frac{g}{mol}\right)_{\text{ácidos graxos}} = \frac{\sum (\% \text{ ácidos graxos} \times MM \text{ ácidos graxo})}{\sum \% \text{ ácidos graxos}} \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

$MM_{(g/mol)} \text{ ácidos graxos} = \text{massa média (g.mol}^{-1}\text{) dos ácidos graxos do óleo de buriti}$

$\Sigma \% \text{ ácidos graxos} = \text{somatória em percentagem de ácidos graxos presente no óleo}$

$\Sigma MM \text{ ácidos graxos} = \text{somatória da massa molar média em (g.mol}^{-1}\text{) de ácidos graxos}$

$\Sigma \% \text{ ácidos graxos} = \text{somatória em percentagem de ácidos graxos presente no óleo}$

Após obtido a massa média dos ácidos graxos existente no óleo, calculou-se a massa molar média do óleo de buriti. A equação 06 foi utilizada para obter-se a massa molar média do óleo.

$$MM\left(\frac{g}{mol}\right)_{\text{óleo de buriti}} = 3 \times (MM_{\text{ácidos graxos}}) \quad \text{Equação 06}$$

Onde:

$MM_{(g/mol)} \text{ óleo de buriti} = \text{massa molar média em (g.mol}^{-1}\text{) do óleo de buriti}$
 $3 \times (MM_{\text{ácidos graxos}}) = \text{massa média de ácidos graxos em (g.mol}^{-1}\text{)}$

4.2.8 Cálculo da massa de óleo de buriti utilizada na reação de transesterificação

A partir de 43 mL de óleo de buriti, calculou-se a massa de óleo contida nesse volume, conforme a equação 07.

$$m_{\text{óleo}} = d_{\text{óleo}} \times V_{\text{óleo}} \quad \text{Equação 07}$$

Onde:

$m_{\text{óleo}} = \text{massa de óleo de buriti em (g)}$

$d_{\text{óleo}} = \text{densidade do óleo de buriti em (g.mL}^{-1}\text{)}$

$V_{\text{óleo}} = \text{volume de óleo de buriti em (mL)}$

Com a da determinação da massa contida em 43 mL de óleo de buriti determinou-se o número de mol existente na massa, conforme a equação 08, a partir dessa informação foi possível determinar o número de mols de álcool necessário para a reação, seguindo a proporção 1:12 (mol/mol),

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m}{M} \quad \text{Equação 08}$$

Onde:

$n_{\text{óleo}}$ = número de mols do óleo de buriti m = massa do óleo de buriti em (g)

M = massa molar média do óleo de buriti em (g.mol⁻¹)

Em seguida, determinou-se a o número de mols de álcool metílico necessário para a reação. A equação 09 foi utilizada para determinar o número de mol de álcool.

$$n_{\text{álcool}} = n_{\text{óleo}} \times 12 \text{ Equação 09}$$

Onde:

$n_{\text{álcool}}$ = número de mols
de álcool $n_{\text{óleo}}$ = massa de
óleo de buriti em (g)

Após a obtenção do número de mols de álcool metílico, foi possível a conversão de mols para massa e, em seguida em volume, conforme a equação 10.

$$m_{\text{álcool}} = n_{\text{álcool}} \times M_{\text{álcool}} \text{ Equação 10}$$

Onde:

$m_{\text{álcool}}$ = massa de álcool
em (g) $n_{\text{álcool}}$ = número de
mols de álcool
 $M_{\text{álcool}}$ = massa molar de álcool em (g.mol⁻¹)

A conversão de massa para volume foi realizada utilizando a equação 11.

$$V_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{álcool}}}{d_{\text{álcool}}} \text{ Equação 11}$$

Onde:

$V_{\text{álcool}}$ = Volume de álcool em (mL)
 $m_{\text{álcool}}$ = massa de álcool em (g)
 $d_{\text{álcool}}$ = densidade do álcool em (g.mL⁻¹)

A massa de catalizador necessário para reação foi determinada utilizando a equação 12.

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{P_{\text{cat}} \times m_{\text{óleo}}}{100} \text{ Equação 12}$$

Onde:

m_{NaOH} = massa de hidróxido de sódio em (g)

P_{cat} = percentagem em massa de catalisador

$m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo de buriti em (g)

Para a determinação da massa de ácido oléico, utilizou-se a equação 13.

$$m_{\text{óleo oléico}} = \frac{I.O \times m_{\text{óleo}}}{100} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

$m_{\text{óleo oléico}}$ = massa do ácido oleico em (g)

I.O = índice de ácido oleico no óleo de buriti

$m_{\text{óleo}}$ = massa do óleo de buriti em (g)

O número de mols de ácido oleico foi obtido mediante a equação 14.

$$n_{\text{oléico}} = \frac{m_{\text{óleo oléico}}}{M_{\text{oléico}}} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

$n_{\text{oléico}}$ = número de mols do ácido oleico

$m_{\text{óleo oléico}}$ = massa do ácido oleico em (g)

$M_{\text{oléico}}$ = massa molar do ácido oleico em (g.mol⁻¹)

Como os ácidos graxos livres são monocarboxílicos, a proporção entre o ácido e o NaOH é de 1:1. A equação 15 foi utilizada para determinar a massa de hidróxido de sódio necessária para ser empregada no processo.

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{óleo}} \times M_{\text{NaOH}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

m_{NaOH} = massa de hidróxido de sódio em (g)

$n_{\text{óleo}}$ = número de mols do óleo de buriti

M_{NaOH} = Massa molar de hidróxido de sódio em (g.mol⁻¹)

Então, a quantidade total de hidróxido de sódio que deverá ser adicionada no processo será a quantidade necessária para transesterificação de 43 ml de óleo mais a quantidade necessária para neutralização do ácido oleico, totalizando a quantidade ideal de hidróxido de sódio que se faz necessário usar. A equação 16 foi utilizada para determinar a massa total a ser empregada NaOH.

$$m_{\text{total de NaOH}} = m_{\text{cat}} + m_{\text{neut}} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

$m_{\text{total de NaOH}}$ = massa total em (g) de hidróxido necessária para a reação

m_{cat} = massa do catalizador em (g)

m_{neut} = massa de hidróxido de sódio em (g) necessária para neutralizar a acidez do óleo.

4.2.9 Processo de produção do biodiesel de buriti

Para a síntese do biodiesel via catálise básica, utilizou-se o laboratório multidisciplinar de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, campus Universitário do Marajó Breves.

O aparato experimental para a síntese do biodiesel consistiu em um balão de fundo chato de 250 mL (imerso em um banho-maria), acoplado a um condensador tipo espiral, conforme ilustrado na figura 16. A mistura reacional foi agitada com agitador magnético, com aquecimento mini, através do qual a agitação da mistura e a temperatura reacional foram monitoradas.

Figura 16: Aparato experimental para reação de transesterificação



Fonte: Autor

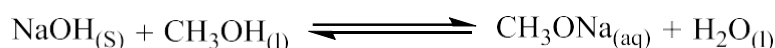
A estequiometria da reação entre o triglicerídeo e o álcool é de 1:3 (mol/mol) então faz-se necessário nesse processo usar excesso de álcool com a finalidade de deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos, as razões molares adotadas nesse caso de álcool/óleo foi de 1:12 (mol/mol), baseado na metodologia adotada por

(CHRISTOFF, 2006).

A massa de metanol em (g) foi determinada através da estequiometria da reação e a massa do catalisador também foi obtida da mesma forma, a partir da massa do óleo utilizada na reação. O percentual de massa do catalisador foi de 0,5 % (%m/m) baseado na metodologia adotada por (CHRISTOFF, 2006).

Após a montagem do equipamento onde se processou a reação, óleo de buriti foi introduzido no balão, permanecendo em constante agitação até a estabilização da temperatura 60° C para o início da reação, em seguida o catalisador (NaOH) foi dissolvido em metanol, formando o metóxi de sódio, ver figura 17, após a total dissolução a mistura catalisador/solvente foi adicionada ao balão (logo depois foi acoplado o condensador e iniciou-se a reação).

Figura 17: Processo de formação do metóxi de sódio



Fonte: Autor

Após o término da reação que durou 1 h, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para decantar por 24 h até a total separação das fases. Logo após a decantação total da mistura a fase inferior foi removida, restando apenas o biodiesel bruto.

Diante de toda essa etapa concluída, o biodiesel foi submetido a uma lavagem com água destilada a uma temperatura de 80° C com o objetivo de eliminar qualquer álcool restante, essa etapa se repetiu até que água atingi-o pH próximo do neutro (pH=7).

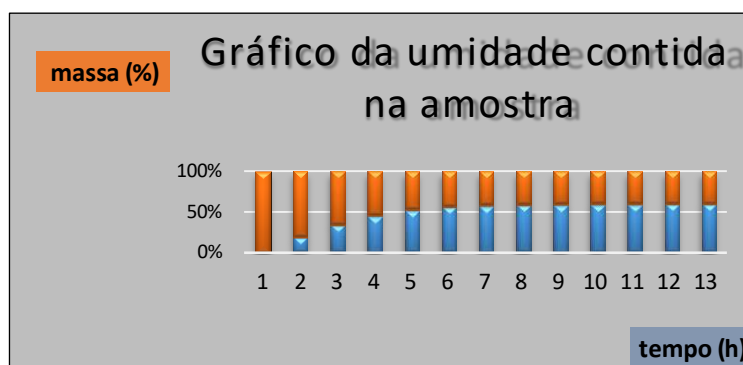
Em seguida foi realizado o processo de purificação do biodiesel, que consistiu em duas etapas: a secagem do biocombustível, que consistiu em adicionar sulfato de sódio anidro (NaSO₄) para reter as moléculas de água existente. E a segunda etapa, que consistiu com a secagem do biodiesel em estufa a 50° C durante 60 minutos, essa etapa foi empregada com a finalidade de eliminar traços de umidade remanescentes. Após essas etapas serem realizadas o biocombustível foi embebido em um algodão e transferido para um cadinho para realização do teste de chama, em seguida o restante de biodiesel foi armazenado em um frasco e guardado em um freezer.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR DE UMIDADE NA POLPA DO BURITI

A polpa retirada dos frutos apresentava grande quantidade de umidade adquirida pelo armazenamento em freezer, para retirada da umidade procedeu-se conforme descrito no item 4.2.2, o qual notou - se que o tempo necessário para retirada total de umidade leva seis horas. Os dados do monitoramento do processo foram analisados e gerou-se um gráfico, conforme ilustrado na figura 18.

Figura 18: Gráfico da relação entre umidade e o tempo de desidratação



Fonte: Autor

Fazendo uma análise do gráfico nota-se a grande quantidade de umidade contida na polpa do buriti e um enorme tempo gasto para evaporação da água em temperatura de 50° C em estufa. Com base nas informações faz-se necessário desenvolver um método de otimização do tempo e da temperatura utilizada, que são empregados na retirada da umidade contida na polpa, realizando um planejamento fatorial levando em conta as variáveis de permutação tempo e temperatura.

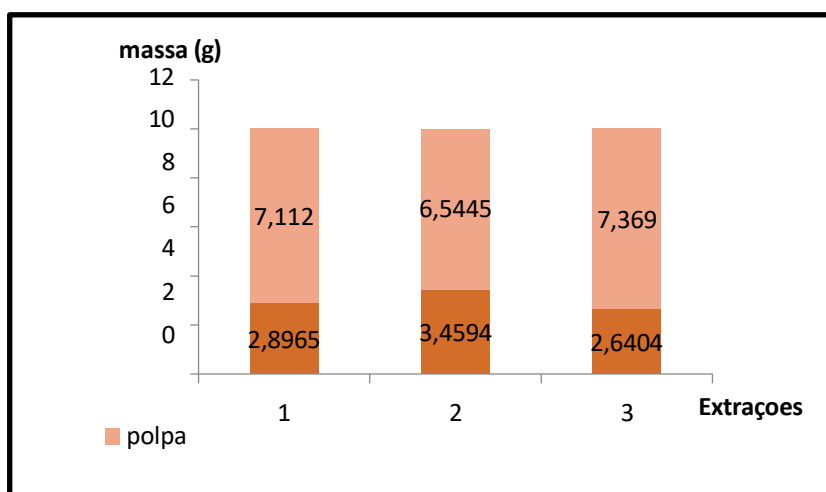
5.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI

A partir de 10 gramas da polpa seca de buriti obtida conforme descrito no item 4.2.2 foi produzido o extrato Hexânico (óleo/solvente), como descrito no item 4.2.3 e em seguida o mesmo foi encaminhado para realizar uma separação da mistura óleo/solvente em capela de exaustão, tendo sido evaporado o solvente, restando apenas o óleo. Utilizou-se a equação 02,

como descrito no item 4.2.3 para calcular o rendimento do processo de extração. A figura 19 (pág. 37) ilustra a relação da massa com óleo e o farelo.

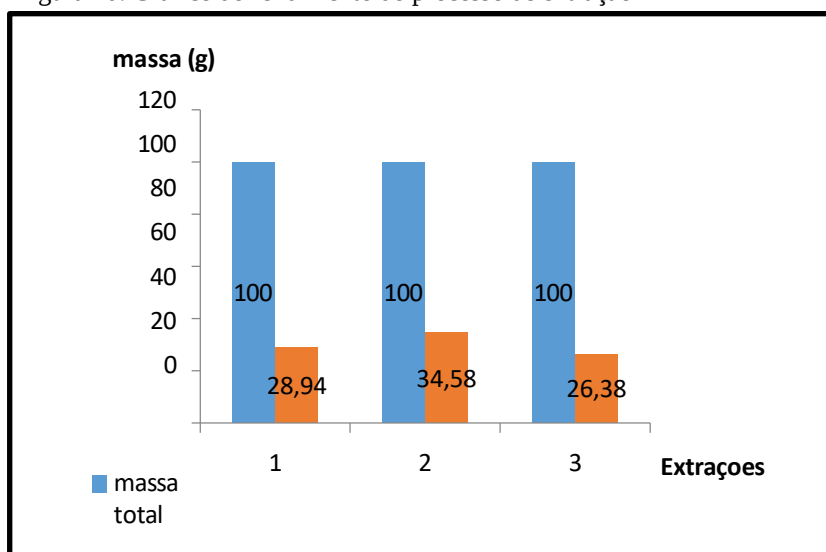
A partir do processo de extração, pôde-se obter três rendimentos sendo, 28,94 %, 34,58 % e 26,38 %, conforme ilustrado na figura 20, respectivamente. Esse experimento obedeceu as seguintes condições: temperatura de extração 69° C (temperatura de ebulição do n-Hexano), tempo de extração de 45 minutos e quatorze sifonada, número necessário de ciclo de reposição de solvente para atingir um extrato quase incolor, indicando o final do processo de extração.

Figura 19: Gráfico da relação da massa com óleo e o farelo



Fonte: Autor

Figura 20: Gráfico do rendimento do processo de extração



Fonte: Autor

A extração por solvente produziu um maior rendimento em um menor tempo se comparado com o método de extração artesanal do óleo empregado por (CARVALHO, 2011), onde o óleo apresentou-se opaco e com alta umidade e um baixo rendimento, e por conta da alta umidade o mesmo teve que ser submetido à centrifugação para evitar a oxidação em poucos dias, e o tempo de extração gastos foram de 12 horas descontínuas.

Porém houve bastante perda de óleo que não foi possível ser extraído, sendo considerado óleo residual.

A extração utilizando solventes líquidos deixam menos de 1 % de óleo residual, que é um valor pelo menos cinco vezes menor do que extração utilizando prensa, no entanto a separação do solvente é feita utilizando processo adicionais, isso reduz a qualidade do óleo para fins alimentícios (GUEDES, 2006).

5.3 DENSIDADE DO ÓLEO DE BURITI

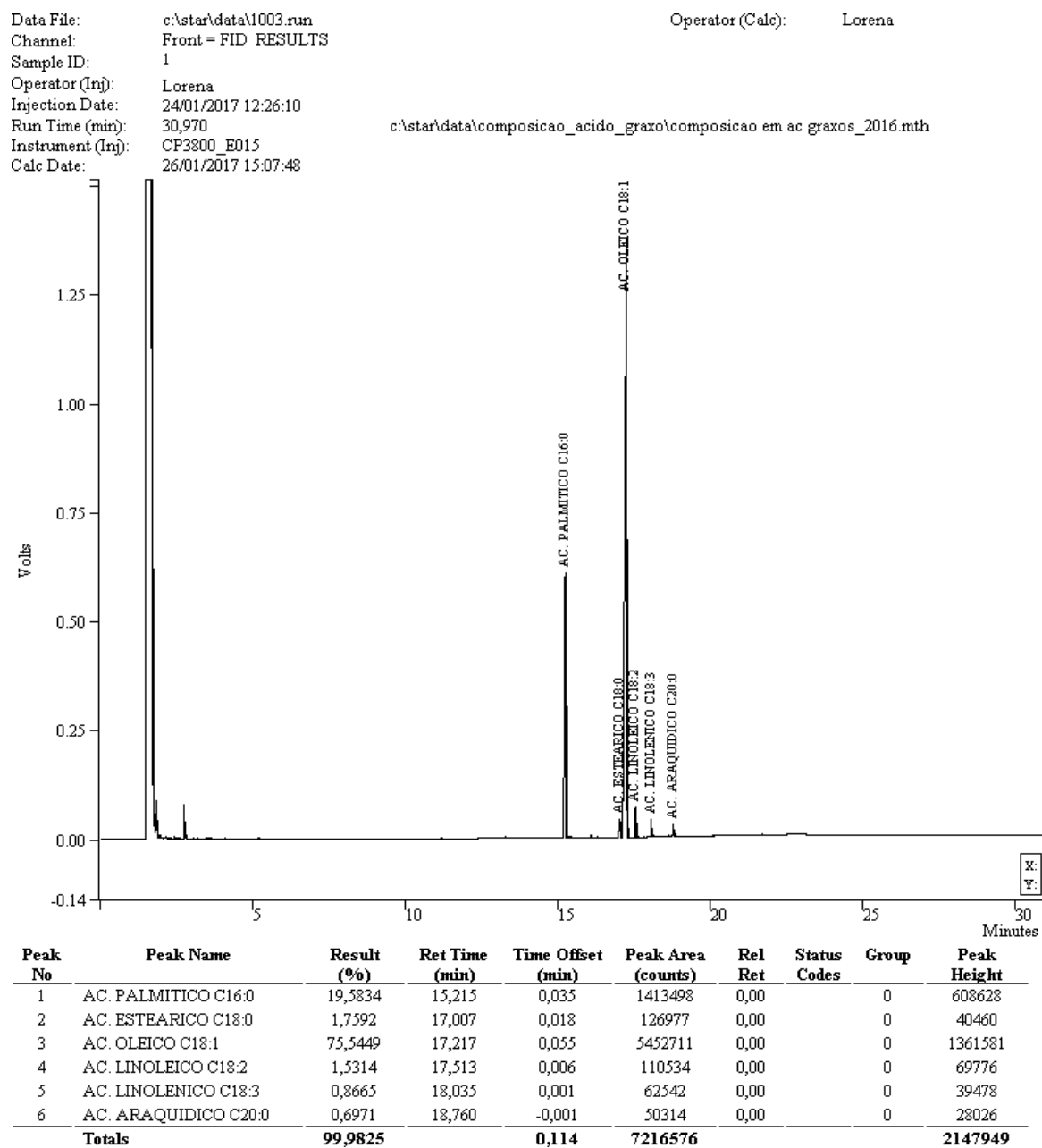
A densidade do óleo foi obtida, conforme descrito no item 4.2.4 (pág.29), onde se utilizou a equação 03 descrita no mesmo item, o processo foi realizado triplicata, o óleo analisado apresentou densidade $0,909 \text{ g.mL}^{-1}$, um valor comparável com (ALQUINO *et al*, 2012), onde o valor obtido foi de $0,92 \text{ g.mL}^{-1}$.

5.4 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BURITI

A massa molar do óleo de buriti foi determinada utilizando a equação 06 e 07.

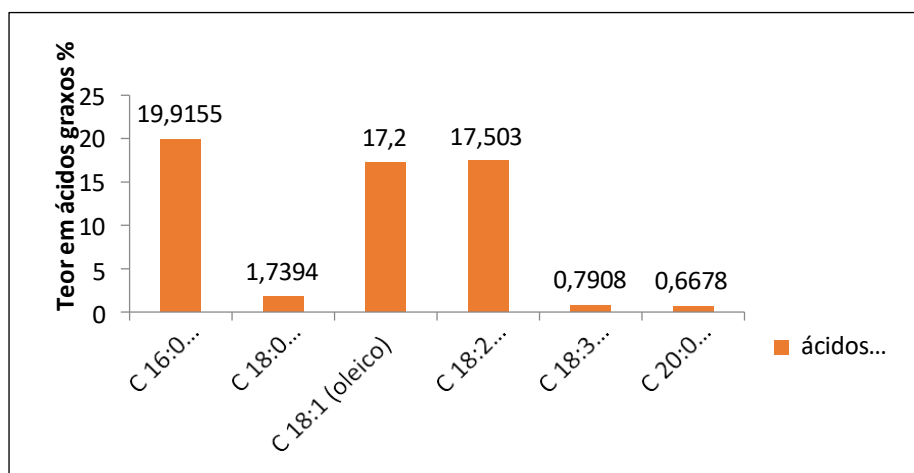
Como o óleo de buriti possui ácidos graxos de diferentes naturezas e em diferentes quantidades em sua composição. O cálculo preciso da massa molar deste óleo é dificultado, sendo possível obter uma composição média com base nas informações obtidas pela cromatográfica gasosa, conforme ilustrado na figura 21. Nesta estimativa, os ácidos graxos identificados foram os, o ácido Palmítico (19,9155 %), Esteárico (1,7394 %), oleico (17,200 %), linoleico (17,503 %), Linolênico (0,7908 %) e o Araquidico (0,6678 %), conforme ilustrado na figura 22, obtendo-se assim, um valor médio de $832,2 \text{ g.mol}^{-1}$. A partir desta massa molar média foi possível determinar a massa de óleo a ser usada no processo de obtenção do biodiesel.

Figura 21: Cromatograma do perfil de ácidos graxos no óleo de buriti



Fonte: Autor

Figura 22: Gráfico da composição em ácidos graxos do óleo de buriti



Fonte: Autor

5.5 CÁLCULO DA MASSA DE ÓLEO DE BURITI UTILIZADA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para o procedimento de obtenção do biodiesel a partir do óleo de buriti, coletou-se uma amostra de 43 mL do óleo de buriti. Sabendo-se que a densidade do óleo é em torno de $0,909 \text{ g.mL}^{-1}$, pôde-se calcular a massa de óleo a ser utilizada no processo, conforme equação 07 descrita no item 4.2.8 (pág. 31), que neste caso corresponde a 38,76 g de óleo e buriti, equivalente a 43 mL aproximadamente.

Após a determinação da massa dos reagentes e catalisador há serem empregado na reação de transesterificação, o biodiesel foi sintetizado seguindo os processos descritos no item 4.2.9 (pág. 34), sendo a razão molar entre óleo e álcool empregada nesse processo foi de 1:12. A razão entre óleo e álcool é uma das variáveis de fundamental importância para reação de transesterificação, pois ela é um fator fundamental para o rendimento dessa reação, a relação estequiométrica da reação requer um mol de triglicerídeo para reagir com três mols de álcool para obter-se um rendimento de três mols de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), e um mol de glicerol, porém essa reação é reversível e caminha para o equilíbrio químico, e exige a utilização de um excesso de álcool para direcionar a reação no sentido da formação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e para obter-se um elevado rendimento a relação molar entre óleo e álcool desse ser igual ou maior do que 1:6 (mol/mol) (KRAUSE, 2008).

A agitação da mistura reacional foi de fundamental importância na reação, pois óleo apresentava uma elevada viscosidade que foi sendo alterada lentamente com decorrer da

reação e a cada instante passado a viscosidade se alterava e a agitação tinha que ser diminuída para não espalhar a mistura reacional no balão, A mistura reacional em agitação constante pode ser ilustrado conforme a figura 23.

Figura 23: Mistura reacional em constante agitação no aparato experimental



Fonte: Autor

A necessidade de uma agitação intensa é fundamental para poder transferir quantidades de massa de triglicerídeos da fase do óleo para interface com metanol, a mistura reacional é heterogênea, ou seja, possui duas fases, e quanto maior agitação maior o contato entre óleo e álcool, maior rendimento a reação alcançará (KRAUSE, 2008).

O biocombustível obtido, após ser separado da glicerina, lavado e seco, ver figuras, 24 e 25 respectivamente, o mesmo apresentou a mesma coloração do óleo, conforme ilustrado na figura 26.

Figura 24: Separação da glicerina do biodiesel através do funil de decantação



Fonte: Autor

Figura 25: Lavagem do biodiesel



Fonte: Autor

Figura 26: Aspecto visual do biodiesel



Fonte: Autor

Em relação ao odor do biodiesel, pode-se perceber que possuía um cheiro levemente de óleo, sendo um dos possíveis indicativo que a reação não se completou totalmente. Isso se deve a uma série de fatores tais como: o aparato experimental utilizado, a deficiência de quem o manuseia, impurezas dos reagentes e principalmente a reversibilidade da reação. Portanto as reações químicas produzem uma quantidade de produtos menor que o esperado (AFONSO *et al*, 2005).

A confirmação da conversão de óleo em biodiesel foi realizada a partir do teste de chama, ilustrado na figura 27 (pág. 43), onde percebeu-se que a queima do combustível se deu de forma rápida, porém liberando uma fumaça muito escura e um odor desagradável.

Figura 27: Teste de chama do biocombustível



Fonte: Autor

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos foi possível perceber que a polpa do buriti continha bastante umidade e por consequência gastou-se bastante tempo para remoção da mesma. Então nota-se que a retirada da água contida na polpa necessita de um estudo que envolva um planejamento fatorial para que possa otimizar o tempo gasto nesse processo de remoção da água.

Além disso, o processo de extração do óleo adotado nesse trabalho não é viável, pois, além de se utilizar um solvente de alto custo, o mesmo traz risco a saúde humana, e a realização de um processo adicional para recuperação do solvente é essencial. O óleo obtido, cuja coloração deve-se a presença de carotenoides (β -Caroteno) teve como componentes os seguintes ácidos graxos que podem ser divididos em saturados e insaturados. Os ácidos graxos saturados encontrados no óleo foram: ácido Palmítico (19,9155 %) e o Esteárico (1,7394 %).

Os insaturados foram: ácido oleico (17,200 %), linoleico (17,503 %), Linolênico (0,7908 %) e o Araquídico (0,6678 %), os ácidos graxos majoritários encontrados na amostra lipídica são insaturados, o oleico, linoleico e o palmítico (saturado), os ácidos graxos insaturados são considerados ideias para a produção de biodiesel, pois produzem um combustível com boas propriedades de fluidez a frio, já os ácidos graxos saturados produzem um combustível com alta estabilidade oxidativa e alto número de cetano (boa ignição), sendo assim o óleo de buriti produziu um ótimo biocombustível.

O processo de redução da acidez do óleo, através de neutralização, foi de fundamental importância para transesterificação metílica com catalisador alcalino, pois óleos com alto índice de acidez exigem realizações de etapas anteriores a transesterificação, tais etapas como a esterificação seguida da transesterificação.

Em relação à purificação do biodiesel, procedeu-se com sucessivas lavagens com água destilada a 80° C, porém esse processo foi bastante dificultado devido à demora da remoção total do biodiesel da glicerina. A partir da transesterificação do óleo de buriti foi possível comprovar a viabilidade de síntese do biodiesel, onde a reação produziu um rendimento volumétrico de 81,4 %, conforme as condições adotadas de temperatura de 60° C, razão molar óleo/álcool de 1:12 e percentual de catalisador 0,5 % (m/m) e sua combustibilidade foi comprovada através do teste de chama no qual ocorreu sem nem um imprevisto.

Portanto, é necessário que se faça estudos que possibilitem a identificação da melhor técnica de extração do óleo de buriti, que seja viável economicamente, em relação ao rendimento da extração pode se confirmar que essa técnica não é viável do ponto de vista industrial, pois, teve um baixo rendimento se comparado com outras técnicas de extração.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, 816 p.

AQUINO, J. S. *et al.* Refining of buriti oil (*Mauritia flexuosa*) originated from the Brazilian Cerrado: Physicochemical thermal-oxidative and nutritional implications. **J. Braz. Chem. Soc.**, 23 : 212 - 219. 2012.

ATKINS, PETER.; JONES, LORRETA. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

ALLINGER, NORMAN L. *et al.* **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 961 p.

CHIISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**: estudo de caso Guaratuba, litoral paranaense. 2006. 82 f. Dissertação de mestrado. Curitiba: Instituto de tecnologia para o desenvolvimento. Lactec, 2006.

CARRILHO, E; TAVARES, C.M.; LANÇAS, M.F. Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, 24: 509 - 515. 2001.

COELHO, R.A. **Obtenção de óleo de sementes de Quiuí (*Actinidia deliciosa*) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom**. 2015. 75 f. Tese de Doutorado. Curitiba. Universidade Federal do Paraná, 2015.

CARVALHO, C.O. **Comparação entre métodos de extração do óleo de *mauritia flexuosa* L.f. (arecaceae - buriti) para o uso sustentável na reserva de desenvolvimento tupé: rendimento e atividade antimicrobiana**. 2011. 109 f. Dissertação de mestrado. Manaus. Universidade estadual do Amazonas, 2011.

DIB, H.F. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e produção de mistura em um moto – gerador**. 2010. 114 f. Dissertação de mestrado. São Paulo. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2010.

DEUS, T. N. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis camb.*) para o uso sustentável em formulações cosmética óleo/água (o/a)**. 2008. 75 f. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar. Universidade Católica de Goiás, 2008.

FALCÃO, P. W.C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. 2011. 507 f. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

FONSECA, S.S. **Síntese e análise de biodiesel**: um estudo teóricoprático. 2014. 83 f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Ciência da Natureza-Habilitação em Química). Instituto federal de educação, ciência e tecnologia de Santa Catarina – Campus São José, São José, 2014.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. 55 f. Dissertação de mestrado. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GUEDES, A. M. M. **Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico**. 2006. 78 f. Dissertação de mestrado. Belém. Universidade Federal do Pará, 2006.

GUILHON, G. M.S. P. **Química orgânica experimental**. Belém, Pará: Ed.UFPA, 2009. 56 p.

MURTA, A.L. S. **Análise da viabilidade de autoprodução de biodiesel por frotistas**: o caso do Vale. 2008. 204 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

MENDES, A.S. *et al.* **Química analítica**. Belém, Pará: Ed.UFPA, 2005. 127 p.

MANSO, L. *et al.* **Biodiesel**: aspectos gerais e produção enzimática. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. 24 p.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Departamento do Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

SOLOMONS, T.W GRAHAM; FRYHLE, CRAIG.B. **Química orgânica** (volume 1). 20 ed: Rio de Janeiro: LTC, 2015.

SOLOMONS, T.W GRAHAM; FRYHLE, CRAIG.B. **Química orgânica** (volume 2). 20 ed: Rio de Janeiro: LTC 2015.

SILVA, P.V. **Estudo da Produção de Biodiesel de Óleo de Coco bruto via catálise básica**. 2013. 46 f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Ciência e Tecnologia)- Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA, Campus Angicos. ANCGICAS, 2013.

SILVEIRA, D.S. **Produção de biodiesel de óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico**. 2014. 121 f. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

APÊNDICE A - CÁLCULO DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES.

Foram realizadas três extrações, onde foi calculado o rendimento em cada processo, conforme a equação 01.

$$R = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \%$$

EXTRAÇÃO I

$$m_1 = 10,0085 \text{ g}$$

$$m = 2,8965 \text{ g}$$

$$R_1 = \frac{2,8965}{10,0085} \times 100 \% = 28,94 \%$$

EXTRAÇÃO II

$$m_1 = 10,0039 \text{ g}$$

$$m = 3,4594 \text{ g}$$

$$R_2 = \frac{3,4594}{10,0039} \times 100 \% = 34,58 \%$$

EXTRAÇÃO III

$$m_1 = 10,0039 \text{ g}$$

$$m = 2,6404 \text{ g}$$

$$R_2 = \frac{2,6404}{10,0094} \times 100 \% = 26,4 \%$$

APÊNDICE B - CÁLCULO DA MASSA MOLAR MÉDIA DO ÓLEO DE BURITI

Como o óleo de buriti possui ácidos graxos de diferentes naturezas e em diferentes quantidades em sua composição, conforme ilustrado Figura 22 (pág. 40), cálculo preciso da massa molar deste óleo é dificultado, sendo possível obter uma composição média, aplicando o cálculo da média ponderada da massa dos ácidos graxos, conforme a equação 01. Nesta estimativa, os ácidos usados foram os, os ácidos o ácido Palmítico (19,9155 %), Esteárico (1,7394 %), oleico (17,200 %), linoleico (17,503 %), Linolênico (0,7908 %) e o Araquidico (0,6678%), identificados conforme o item 4.2.6 (pág. 30) obtendo-se assim, um valor médio de 277,4 g.mol⁻¹. A partir desta massa molar média foi possível determinar a massa molar média do óleo, conforme a equação 02, resultando em um valor de 832,2 g.mol⁻¹.

Equação 01

$$MM = \frac{(19,915 \times 256,42) + (1,739 \times 284,47) + (75,421 \times 282,46) + (1,465 \times 280) + (0,790 \times 278,43) + (0,667 \times 304,46)}{19,915 + 1,739 + 75,421 + 1,465 + 0,790 + 0,667}$$

$$MM(\text{Ácidos graxos em g/mol}) = 277,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

Equação 02

$$MM(\text{óleo de buriti em g.mol}^{-1}) = 3 \times (277,4 \text{ g.mol}^{-1}) = 832,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Cálculo do volume de óleo utilizado na reação de transesterificação

Para o procedimento de obtenção do biodiesel a partir do óleo de buriti, coletou-se uma amostra de 38,7646 g do óleo. Sabendo-se que a densidade do óleo é em torno de 0,909 g.mL⁻¹, pôde-se calcular o volume de óleo a ser utilizada no processo, conforme equação 03, que neste caso corresponde aproximadamente a 43 mL.

Equação 03

$$d_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{V_{(\text{mL})}} = V_{(\text{mL})} = m_{\text{óleo}}/d_{(\text{mL})} = 43 \text{ mL}$$

Cálculo da massa de álcool necessária para transesterificação de 43 mL de óleo de buriti

Para a reação de transesterificação foi utilizado um excesso de álcool na proporção de 1:12 (óleo/álcool). Baseado nesta proporção foi calculada a quantidade de álcool metílico a ser usada no processo, que neste caso, corresponde a 17,856 g, conforme demonstrado na sequência.

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{M}$$

Onde:

$n_{\text{óleo}}$ = número de mols de óleo

$m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo

M = massa molar média do óleo

Assim tem-se:

Como a proporção de óleo:álcool será de 1:12, tem-se:

$$n_{\text{álcool}} = n_{\text{óleo}} \times 12$$

$$n_{\text{álcool}} = 0,0465 \text{ mol} \times 12$$

$$n_{\text{álcool}} = 0,558 \text{ mol}$$

Para encontrar a massa de álcool tem-se:

$$m_{\text{álcool}} = n_{\text{álcool}} \times M_{\text{álcool}}$$

$$m_{\text{álcool}} = 0,558 \text{ mol} \times 32 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{\text{álcool}} = 17,856 \text{ g}$$

Para encontrar volume de álcool metílico a ser usado tem-se:

$$d_{\text{álcool metílico}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$V_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{álcool}}}{d_{\text{álcool}}}$$

$$V_{\text{álcool}} = \frac{17,856 \text{ g}}{0,79 \text{ g.mL}^{-1}}$$

$$V_{\text{álcool}} = 22 \text{ mL}$$

Cálculo da massa de catalisador necessária para transesterificação de 43 mL de óleo de buriti

Para o catalisador (NaOH), utilizou-se uma proporção de 0,5 % m/m , obtendo-se uma massa de 0,193 g de NaOH:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{0,5 \times 38,7646}{100} = 0,193 \text{ g NaOH}$$

Cálculo da massa de catalisador necessária para neutralizar o ácido oleico do óleo de buriti.

A partir do índice de acidez do ácido oleico, pôde-se calcular a quantidade de NaOH a ser adicionada para neutralizar, segundo os cálculos:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{0,9 \times 38,7646}{100} = 0,3488 \text{ g NaOH}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M} \quad n_{\text{NaOH}} = 0,3488 \text{ g} / 282,46 \text{ g.mol}^{-1} = 0,00123 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}$$

Então, a quantidade total de NaOH que deverá ser adicionada no processo será de 0,193 g (quantidade necessária para transesterificação de 43 mL de óleo) + 0,0492 g (quantidade necessária para neutralização), totalizando 0,24 g de NaOH.

$$m_{\text{NaOH}} = 0,00123 \text{ mol} \times 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,0492 \text{ g}$$

$$m_{\text{total}} = 0,193 \text{ g} + 0,0492 \text{ g} = 0,24 \text{ g NaOH}$$

Rendimento da conversão de óleo em biodiesel

$$R_{\text{biodiesel}} = \frac{V_{\text{biodiesel}}}{V_{\text{óleo}}} \times 100 \%$$

$$R_{\text{biodiesel}} = \frac{35}{43} \times 100\% = 81,4 \%$$