

SÍNTESE DO BIODIESEL DE MAMONA EM ULTRASSOM

TUCHTENHAGEN, Caroline Pinheiro^{1,2,3,4}; SANTOS, Marco Aurélio Ziemann dos^{2,3,4}; CRIZEL, Marcelo Guerreiro^{2,3}; MUCHALE, Bruno Vargas^{2,3,4}; MARQUES, Roger Vasques²; CORRÊA, Érico Kunde²; MESKO, Márcia Foster^{2,3}; PEREIRA, Claudio Martin Pereira de^{2,3,4}

¹Licenciatura em Química; ²Universidade Federal de Pelotas; ³Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos; ⁴Laboratório de Heterocíclicos Bioativos e Bioprospecção (LAHBBio); tuch_rock@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

A mamona conhecida pelo nome científico de *Ricinus communis* é uma oleaginosa de grande importância no setor industrial. No Brasil os maiores produtores são o nordeste com 95,0%, seguido das regiões sudeste com 3,60% e região sul com 0,92% (CONAB, 2012). A parte mais importante da planta são as sementes, a qual é extraído o óleo. No setor industrial a mamona tem sido utilizada nas mais diversas áreas, como cosmética, fabricação de polímeros e devido suas características químicas, tal como, alta viscosidade, é utilizada em motores de aviação de alta rotação e como lubrificantes em freios de automóveis (PRATA, 2007). Devido ao seu grande potencial na indústria, este óleo tem sido alvo de pesquisas na área de biocombustíveis. Neste sentido o Programa Nacional de Biodiesel tem incentivado o plantio desta oleaginosa em algumas regiões, principalmente no nordeste entre pequenos agricultores (MILANI & SEVERINO, 2006).

O biodiesel, um dos produtos que podem ser provenientes do óleo de mamona é obtido a partir de uma reação química chamada transesterificação. Esta reação acontece quando reagimos um triacilglicerol com álcool, sendo os mais utilizados etanol e metanol, na presença de um catalisador básico ou ácido, gerando um mono-álquil ester e glicerol (FERRARI et al., 2005).

Inúmeras técnicas tem sido utilizadas para obtenção do biodiesel, tais como reatores providos de camisa de circulação de água aquecida com agitação mecânica (JATURONG et al. 2006), métodos convencionais que utilizam catalisadores homogêneos e heterogêneos em reatores de vidro (GAMA, 2010), reações com catalisadores enzimáticos assistidos por microondas (NOGUEIRA et al., 2010), porém são técnicas com tempos prolongados de reação, baixas taxas de conversão e gastos excessivos de energia.

Na busca de novas técnicas que produzam biodiesel de alta qualidade através de reações mais eficientes, taxas maiores de conversão e menor tempo de reação, podemos citar a transesterificação assistida por ultrassom ou também conhecida como sonoquímica.

A aplicação da sonoquímica em reações no laboratório tem se mostrado habitual, por se tratar de uma metodologia alternativa e sustentável (HOBUSS et al., 2012). O princípio de funcionamento do ultrassom é a cavitação, a qual é uma fonte de vibração que ocasiona a implosão de bolhas e/ou cavidades. Esta metodologia normalmente reduz o tempo de reação e aumenta a conversão de reagentes em produtos (VERONESE, 2004).

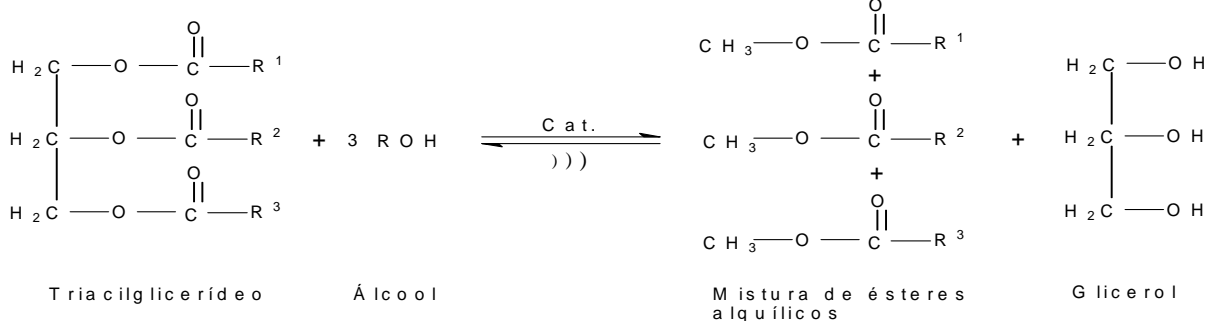
O presente trabalho tem como objetivo a preparação do biodiesel do óleo de mamona por transesterificação alcalina assistida por ultrassom, para avaliar a conversão de ésteres frente a diferentes tempos de reação.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

A reação de transesterificação (Esq. 1) foi realizada utilizando-se 25 mL de óleo comercial de mamona da marca Campestre, 13mL de metanol P.A (Synth) e 0,17g de KOH P.A. (Vetec). Os reagentes foram misturados em frasco reacional e sonicados em ultrassom marca SONICS modelo 500 W por diferentes períodos de tempo. Os tempos reacionais foram: 10, 20 e 25 min, com amplitude de 24% para todos os tempos reacionais.

Os ésteres obtidos das reações em tempos variados, foram separados individualmente da glicerina com o auxílio de um funil de separação. O produto formado pelo processo de transesterificação, após separado da glicerina, foi lavado com 15 mL de solução HCl (0,15N) para neutralização do meio, sendo a fase aquosa descartada e a fase orgânica lavada com 15 mL de solução saturada de NaCl (Vetec). Logo após 10 min de repouso, a fase aquosa foi descartada e o biodiesel lavado com 15 mL de água destilada para retirada total dos sais remanescentes. Posteriormente aos processos de separação e lavagem o biodiesel foi seco com Na₂SO₄ anidro (Vetec) e filtrado, obtendo-se assim o biodiesel puro.

As análises do biodiesel foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC/FID marca Shimadzu, modelo 2010, seguindo a norma EN14103 para determinação de metil ésteres em biodiesel. A coluna utilizada foi uma RTx-Wax (30m x 0,32 mm x 0,25 µm), gás carreador H₂ à 1,2 mL/min, injetor/detector em 250°C, split 1:50 e temperatura constante da coluna em 210°C por 20 min. Utilizando heptadecanoato de metila na concentração de 10 mg/mL como padrão interno.



Esquema 1: Reação de transesterificação

As amostra de biodiesel foram analisadas com relação a viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação, segundo normas do Instituto Adolfo Lutz (2005).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 mostra os resultados de conversão dos ésteres de ácidos graxos obtidos por GC/FID pelo método EN 14103. As especificações da ANP para o teor mínimo de ésteres do biodiesel é 96,5%. O maior rendimento obtido no trabalho foi de 73,1% em 10min e amplitude de 24%.

Tabela 1: Conversão do Biodiesel de mamona.

AMPLITUDE 24%	CONVERSÃO (%p/p)
)))10'	73,1
))) 20'	72,3
))) 25'	70,1

Este rendimento ficou abaixo ao teor de ésteres especificado pela ANP e ao encontrado por Hincapié (2011) que obteve valores de conversão entre 89,1 e 98% para ésteres etílicos em método convencional com o óleo puro de mamona. Novos testes devem ser realizados variando o tipo de álcool, a quantidade de reagentes e amplitude utilizada

Para a amostra de biodiesel que apresentou maior conversão foram efetuadas análises de viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação (Tab. 2).

Tabela 2: Características Físico-Químicas

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES OBTIDOS
Viscosidade	mm ² /s	12,5
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	18,1
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,5
Índice de Saponificação	mg KOH/g	165,5

O índice de acidez esta de acordo com as normas da ANP que estipula um teor máximo de 0,5 mg KOH/g. Os limites para índice de iodo e índice de saponificação não são estipulados segundo a ANP para biodiesel.

A viscosidade apresentou valor acima do permitido pela ANP que deve estar em torno de 3,0-6,0 mm²/s, porém o valor encontrado ficou dentro dos parâmetros de viscosidade encontrado para biodiesel de mamona. Este valor alto é consequência da presença de grupo hidroxila encontrado no ácido ricinolêico. O alto índice de ácido ricinolêico (80-90%) gera aumento da densidade e viscosidade do biodiesel (CANDEIA et al., 2009). Uma das soluções para o ajuste desta propriedade é a mistura do biodiesel de mamona com outros biodieseis de baixa viscosidade, denominadas misturas binárias (VASCONCELOS, 2009)

O perfil de ácidos graxos para o biodiesel de mamona apresentou em sua composição: 0,9% de ác. palmítico, 0,6% de ác. esteárico, 2,9% de ác. oleico, 4,4% de ác. linoleico, 0,3% de ác. linolênico e 89% de ác. ricinolêico, valores que corroboram com os encontrados, para óleo de mamona, por Schneider (2003).

4 CONCLUSÃO

Para conversão de ésteres foram obtidos valores abaixo das especificações da ANP, porém significativos, considerando o baixo tempo reacional em relação aos encontrados na literatura.

As características físico-químicas ficaram de acordo com os padrões para biodiesel de mamona, mostrando ser possível a utilização de ultrassom para produção do mesmo. No entanto, são necessárias algumas modificações no método a fim de alcançar melhores resultados na conversão lipídica.

5 REFERÊNCIAS

Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Disponível em <http://www.conab.gov.br>. Acessado em 02.07.2012

Agência nacional do petróleo (Brasil) (ANP). Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo e gás natural. Disponível em: <www.anp.gov.br/conheca/apresenta.asp?id=1>. Acessado em 02.07.2012.

PRATA, B. de A. **Controle supervisório da cadeia produtiva do biodiesel da mamona baseado em redes de petri**, 2007, Dissertação de Mestrado em Pesquisa e Logística Operacional, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MILANI, M., SEVERINO, L. S., **Cultivo da mamona - Sistemas de produção**, Embrapa Algodão, n. 4, 2ª edição, ISSN 1678-8710, versão eletrônica, set/2006, FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia, **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, 19-23, 2005.

JATURONG, J., KITIYANAN, B., RANGSUNVIGIT, P., BUNYAKIAT, K., ATTANATHO, L., JENVANITPANJAKUL, P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, **Chem. Engineering Journal**, n. 116, 61-66, 2006.

GAMA, P. E., GIL, R. A. S. San, LACHTER, E. R., Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea, **Quím. Nova**, v. 33, n. 9, 1859-1862, 2010.

HOBUSS, C. B. ; Venzke, D. ; PACHECO, B. S. ; SOUZA, A. ; Santos, M. A. Z. ; MOURA, S. ; QUINA, F. H. ; FIAMETTI, K. G. ; OLIVEIRA, J. V. ; PEREIRA, C. M. P. . Ultrasound-assisted synthesis of aliphatic acid esters at room temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, 387-389, 2012.

SCHNEIDER, R. C. S., **Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino**, 2003, Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

NOGUEIRA, B. M., CARRETONI, C., CRUZ, R., FREITAS, S., MELLO Jr., P. A., FÉLIX, R. C., PINTO, J.C., NELE, M., Microwave activation of enzymatic catalysts for biodiesel production, **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 67, 117-121, 2010.

VERONESE, D., **A Reação de Baylis-Hillman em Síntese Orgânica: Estudos visando o Aumento da Velocidade de Reação, à Síntese de Heterociclos e a sua Aplicação na Preparação de Alcalóides**, 2004, Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

HINCAPIÉ, G., MONDRAGÓN, F., LÓPEZ, D., Conventional and *in situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production, **Fuel**, v. 90, n. 4, 1618-1623, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**, v. 1, 4 ed., 1018p, Brasília, 2005.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. **Fuel**, n. 88, 738-743, 2009.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de misturas de biodiesel etílico quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**, 2009. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.