



IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*)

Bruna dos Santos Moura¹; Marisa Fernandes Mendes¹; Hélio Fernandes Machado Júnior¹

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, e-mail: bs_moura@yahoo.com.br, marisamf@ufrj.br, hfmj@ufrj.br

RESUMO – O biodiesel é um combustível produzido através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com alcoóis de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores ácidos ou básicos. A utilização da irradiação de microondas acelera significativamente a reação de transesterificação e, como consequência, é possível obter elevados rendimentos de produtos em um curto período de tempo, consumindo menos energia. A composição e as características do óleo do pinhão manso fazem dele uma matéria-prima promissora para produção de biodiesel. Portanto, este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão-manso utilizando irradiação de microondas, com razão molar metanol/óleo de 6:1 e KOH como catalisador em concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%p/p. A tecnologia utilizada apresentou valor de conversão de 73,3% em 25 segundos de reação utilizando 0,5% KOH.

Palavras-chave – Pinhão manso, microondas, transesterificação alcalina,

INTRODUÇÃO

As fontes energéticas são extremamente importantes no cotidiano do seres humanos atuais, pois originam eletricidade e combustíveis que movimentam as indústrias e os meios de transportes, viabilizam as atividades comerciais, domésticas e de serviços. No entanto, a energia encontrada na natureza precisa ser transformada nas refinarias de petróleo, nas usinas hidrelétricas, nas termelétricas, nas termonucleares; entre outras.

As necessidades energéticas existentes no mundo são supridas, na sua maioria, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural. No entanto, em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatos incontestáveis, a necessidade de alteração da matriz energética tornou-se prioritária. Isso estimulou a busca de alternativas aos derivados de petróleo. Um bom combustível alternativo deverá ser viável tecnicamente, economicamente competitivo, ambientalmente seguro e prontamente disponível. Neste contexto surgem, os combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais e gorduras, os chamados de biodiesel.





A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução ANP N° 7, de 19/3/2008 (www.anp.gov.br, 2009).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira de acordo com a lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005. De acordo com tal lei, a partir de 1° de julho de 2008 o óleo diesel comercializado no Brasil deve conter, obrigatoriamente, 2% em volume de biodiesel. A Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel e atualmente o percentual obrigatório é de 4% (WWW.MME.GOV.BR, 2009).

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis semelhantes ao óleo diesel, a transesterificação é o único processo utilizado industrialmente.

A transesterificação é uma reação em que uma molécula de triglicerídeo reage com 3 moléculas de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes e glicerina como subproduto (PARENTE, 2003).

Uma vez que a reação é um processo de equilíbrio, a transformação ocorre simplesmente pela mistura dos reagentes, porém um baixo rendimento reacional é obtido devido ao equilíbrio ser alcançado rapidamente. Por essas razões, é necessário otimizar as condições operacionais a fim de deslocar o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. A utilização de catalisadores ácidos ou básicos acelera significativamente a obtenção dos produtos.

A reação de transesterificação de triglicerídeos catalisada por uma base apresenta a desvantagem de produzir reações secundárias indesejáveis como a reação de neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Segundo SCHUCHARDT *et al.* (1998), Essas reações consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol, pois o sabão produzido se solubiliza na glicerina durante a etapa de separação, aumenta a solubilidade dos ésteres no glicerol e, conseqüentemente, a conversão dos triglicerídeos em ésteres diminui.

A tecnologia mais comumente utilizada para a transesterificação de triglicerídeos é um processo simples, porém requer reatores de grandes tamanhos e levam longos tempos de reação. Segundo LERTSATHAPORNUSUK *et al.* (2008) boas conversões de biodiesel (90 a 97%) são obtidas





entre 2 e 4 horas, mas o maior inconveniente é o alto consumo de energia e alta relação molar de metanol/óleo. Diversos trabalhos publicados recentemente comprovam a redução do tempo reacional quando as reações são aceleradas por microondas (LIDSTRÖM *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002 e VARMA, 2001) o que leva a redução no consumo energético.

As principais matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos e gorduras que podem ser de origem vegetal, animal ou mesmo microbiana.

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) pertence à família das Euforbiáceas, a mesma da mandioca, seringueira e mamona. Trata-se de uma planta rústica, que se adapta a várias condições de clima e solo, é resistente à seca e pouco atacada por pragas e doenças. Tem a vantagem de ser uma planta perene, que produz por mais de 40 anos, desta forma não precisa ser plantada todo ano.

Segundo Pereira (2009), o pinhão manso é uma oleaginosa com teor de óleo que pode variar de 40-60%. Tem sido motivação de diversos estudos por ser uma oleaginosa com grande potencial como matéria-prima na produção de biodiesel.

Este trabalho teve como objetivo utilizar um equipamento de microondas para melhorar a taxa de conversão da reação de transesterificação alcalina e homogênea de óleo de pinhão manso em ésteres metílicos. Foi avaliada a influência da concentração inicial de catalisador, nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% de KOH, em tempos de reação que variaram de 10 a 35 segundos no rendimento mássico do biodiesel e do glicerol.

METODOLOGIA

Materiais

As sementes de pinhão manso foram doadas pela NNE Minas Agro Florestal LTDA, cultivada na cidade de Janaúba, Minas Gerais. As sementes foram enviadas com um teor de umidade de 10,6%. A figura 1 mostra as sementes de pinhão manso com casca, utilizadas no processo de prensagem.

Os reagentes utilizados foram álcool metílico absoluto (99,8% de pureza), hidróxido de potássio e sulfato de sódio. Todos são originais da VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.

Metodologia Experimental

O processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação, partindo das sementes de pinhão manso, envolve as seguintes etapas operacionais: extração do óleo, preparo da





matéria prima, preparo da solução alcóoxida, reação de transesterificação, separação de fases, purificação do biodiesel, recuperação do álcool e purificação da glicerina.

Processo de extração do óleo de pinhão manso: A extração do óleo de pinhão manso foi realizada em uma unidade de extração de óleo vegetal da ECIRTEC Equipamentos e Acessórios Industriais Ltda. Cerca de 8 kg de sementes de pinhão manso foram prensadas em uma mini prensa ECIRTEC MPE-40 3CV apresentada na figura 2. O óleo foi armazenado para utilização na reação de transesterificação e análises necessárias.

Preparação da solução alcóoxida: Para a realização da reação de transesterificação faz-se necessário o preparo da solução alcóoxida. Após a determinação da quantidade de óleo a ser utilizada na reação podem ser determinadas, de acordo com a concentração de catalisador e razão molar entre o óleo e o álcool, as massas dos demais reagentes.

O alcóoxido de potássio foi formado através da solubilização do álcool com o hidróxido de potássio em quantidades pré-determinadas. Foram preparadas soluções alcóoxidas com concentrações de catalisador de 0,5, 1,0 e 1,5% p/p de óleo e razão molar de álcool/óleo de 6:1. Todas as soluções alcóoxidas foram secas com CaCl_2 antes de serem utilizadas.

Reação de transesterificação alcalina com utilização de irradiação de microondas: A massa de óleo foi pesada e adicionada a um balão de fundo chato de 500 mL. A solução alcóoxida, recentemente preparada, foi adicionada no balão ao óleo e levado ao forno microondas a uma potência de 100% e em tempos que variaram entre 10, 15, 20, 25, 30 e 35 segundos. Após o tempo pré-determinado, a reação foi cessada com a retirada do balão do forno e os produtos obtidos foram levados para as etapas de separação e purificação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Separação de fases e purificação dos produtos: Os produtos obtidos foram levados a uma centrífuga (Nova Técnica Equipamentos para Laboratório, modelo NT 820) por 5 minutos a uma velocidade de 3000 rpm para separação das fases. Na figura 3 pode ser observada nitidamente as duas fases formadas: uma menos densa e clara, rica em ésteres e outra mais densa e escura rica em glicerina.

Após a separação de fases, a camada de ésteres foi levada a um funil de decantação para a etapa de purificação. O biodiesel formado foi lavado com solução saturada de sulfato de sódio (figura 4) e, em seguida, com água destilada. Após a etapa de lavagem, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro e filtrado. A partir disso, o biodiesel formado foi armazenado para análises de caracterização.





Análises e Caracterizações do Óleo de Pinhão Manso

Índice de acidez: É definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Ribeiro e Seravalli, (2004) revelaram que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

Foi utilizado o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1993). Aproximadamente, 5 gramas do óleo foram diluídos em 50 mL de uma solução diluente contendo álcool e éter etílico (1:1). A solução foi titulada com NaOH a 0,01 M, utilizando como indicador fenolftaleína.

Índice de refração: A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos, mas também para as gorduras. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

Para a determinação do índice de refração foi utilizado um refratômetro de Abbé, onde gotas da amostra foram adicionadas diretamente em seu prisma. A leitura é realizada no ponto onde se pode observar a interseção entre a porção clara e escura da luz que incide em determinado ponto do aparelho. A metodologia seguiu o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993).

Teor de água: A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas por dessecação em estufa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). Cerca de 5 gramas de amostra foi pesada em um cadinho de porcelana e aquecida a 105 °C durante uma hora em estufa convectiva da Marca Brasdonto, Modelo 3. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Foram, então, pesados novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/óleo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado obtido do processo de extração, aplicados para a obtenção do óleo do pinhão-





manso, foi analisado através da eficiência, definindo-a como a razão entre a massa de óleo extraída e a massa de semente alimentada segundo a equação 1.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{ME}{MA} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: *ME* representa a massa de óleo extraída e *MA* representa a massa de semente alimentada.

O rendimento da prensagem das sementes de pinhão-manso foi em média de 32,26%. A Figura 5 mostra o óleo do pinhão-manso extraído por prensagem.

Resultados das Análises do Óleo de Pinhão Manso

O valor de acidez depende da matéria-prima empregada na produção de biodiesel. A ANP determina que o valor máximo permitido de 0,80 mg KOH/g de óleo para os combustíveis e o padrão europeu estabelece um valor de acidez de 0,50 mg KOH/g (PEREIRA 2007).

O óleo de pinhão manso utilizado neste estudo, como fonte de glicerídeos, apresentou valor de ácidos graxos livres de 0,659 mg KOH/g de óleo. Este valor corrobora com os resultados relatados por PEREIRA (2009) e está de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para uso como matéria-prima na produção de biodiesel pela transesterificação alcalina.

O índice de refração, determinado pela técnica descrita anteriormente, obtido para o óleo de pinhão manso foi de 1,469. Este parâmetro tem a finalidade de medir o grau de hidrogenação do óleo vegetal. Esta análise informa o nível e insaturações da amostra, com isso, a estabilidade à oxidação.

O óleo de pinhão manso utilizado nesta pesquisa apresentou teor de umidade de 0,3%p/p de óleo e está de acordo com os resultados recomendados por FREEDMAN *et al.* (1984), RAMADHAS *et al.* (2005), MA & HANNA (1999) e BERCHMANS & HIRATA (2008) que relatam que o teor de água na matéria-prima deve estar abaixo de 0,5%, devido ao favorecimento a reação de saponificação.

As figuras 6, 7 e 8 mostram as curvas de conversão mássica percentual dos produtos com o tempo reacional para as concentrações iniciais de catalisador de 0,5, 1,0 e 1,5%, respectivamente.

Quando se variou o tempo de reação e a concentração de catalisador foi mantida constante, a conversão mássica em biodiesel não apresentou diferenças significativas. Porém em tempos superiores à 25 segundos houve uma queda na conversão o que pode ser explicado devido ao favorecimento da reação paralela de saponificação dos triglicerídeos com o aumento do tempo de





reação. O aumento do tempo de reação está diretamente ligado ao aumento da temperatura final de reação favorecendo, assim, a reação de saponificação.

Os resultados apresentados nas figuras 6, 7 e 8 também mostram que a temperatura teve uma influência positiva, apesar de pequena, na conversão mássica de glicerol.

CONCLUSÕES

Os altos valores de conversão mássica em curtos tempos reacionais obtidos neste trabalho com o auxílio das microondas conferem a esta técnica uma enorme vantagem frente ao método convencional, hoje utilizado em grande escala. Para esta técnica, foram analisadas as concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% de catalisador, em 10, 15, 20, 25, 30 e 35 segundos de reação.

Para a todas as concentrações iniciais de catalisador estudadas, os resultados obtidos de conversão mássica de biodiesel foram baixos, entre 60 e 80%. O valor máximo da conversão mássica em biodiesel foi de 73% utilizando 0,5% p/p de catalisador em 25 segundos de reação. A diminuição da conversão mássica de biodiesel e glicerol com o tempo de reação estudado, apesar de pouca, está diretamente ligada com a reação paralela de saponificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP) - Acessado em 07/03/2009.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S.; Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, v. 99, Issue 6, p. 1716-1721, 2008.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesteritified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.61, nº.10, p.1638-1643, 1984.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. São Paulo: O Instituto, 1985.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; PAIRINTRAB, R.; ARYUSUKB, K.; KRISNANGKURA, K.; Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, *Fuel Processing Technology*, v89, p.1330-1336, 2008.

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J.; Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron*, v 57, p 9225, 2001.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.





Ministérios de Minas e Energia (MME) – Disponível em http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do;jsessionid=AB7C52FFEB462ADD1EEE7803FCF851B6?channelId=27&pageld=15058. Acessado em 07/03/2009.

MORETTO, E.; FETT, R.; *Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo. Varela, p. 144, 1998.

Parente E. J. S.; Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza; *Tecbio*, 2003, 68p.

PEREIRA, C. S. S.; Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas L*). *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PEREIRA, F. E. A.; Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera Mart*. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Federal de Viçosa, 2007.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, v 84, p 335–340, 2005.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G.; *Química de Alimentos*, p. 194. 2004.

SANSEVERINO, A. M.; Microondas em Síntese Orgânica. *Química. Nova*, v.25, p. 660, 2002.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Bras. Chem. Soc.*, v. 9, n°. 1, p. 199-210, 1998.

VARMA, R. S.; Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. *Pure Appl. Chem.*, v 73, p 193, 2001.



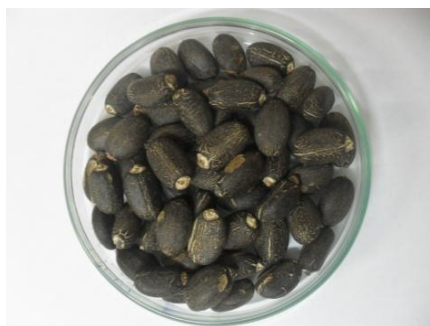


Figura 1 – Sementes de pinhão manso



Figura 3 – Separação das fases de biodiesel e glicerol.



Figura 2 – Mini prensa ECIRTEC



Figura 4 – Processo de lavagem do biodiesel com solução saturada de sulfato de sódio



Figura 5 – Óleo de pinhão manso extraído por prensagem.

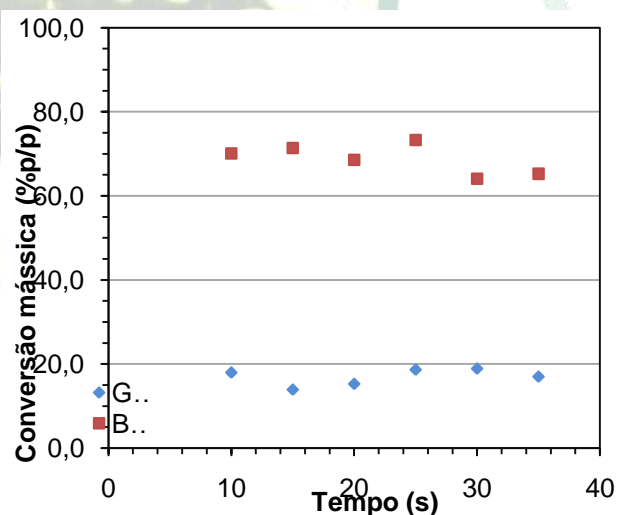


Figura 6 – Conversão mássica percentual dos produtos com o tempo de reação utilizando 0,5% de KOH e razão molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1.



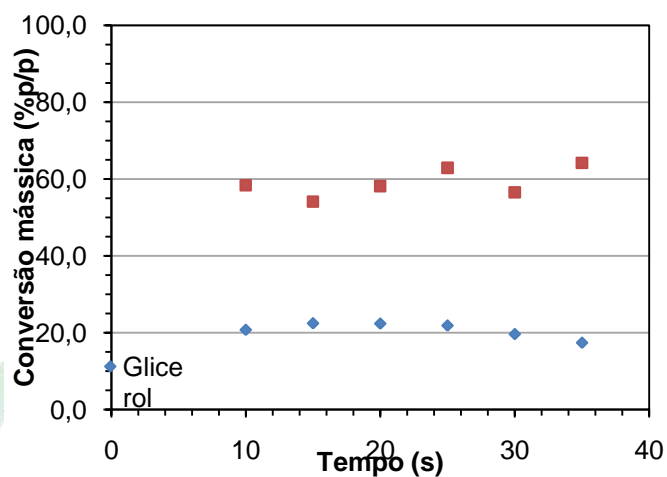


Figura 7 – Conversão mássica percentual dos produtos com o tempo de reação utilizando 1,0% de KOH e razão molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1.

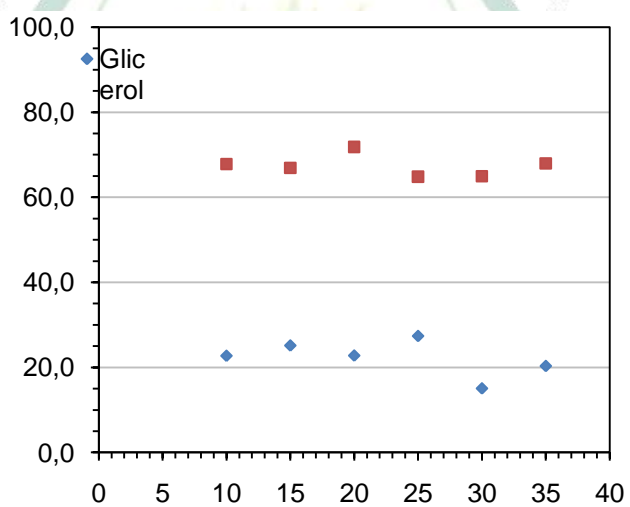


Figura 8 – Conversão mássica percentual dos produtos com o tempo de reação utilizando 1,5% de KOH e razão molar metanol/óleo de pinhão manso de 6:1.

