

**METANÓLISE DO ÓLEO DE ANDIROBA VISANDO A PRODUÇÃO DE ÉSTERES**

Gabriel Vinicius Barroso Da Silva
Universidade Federal do Amazonas
Gabriel.vini15cius@gmail.com

Anderson Mathias Pereira
Universidade Federal do Amazonas
ampereira.eng@gmail.com

RESUMO

O estudo da sustentabilidade dos combustíveis tem se tornado essencial, devido às preocupações ambientais com as emissões de gases poluentes dos combustíveis fósseis. Os óleos vegetais, como o de andiroba, destacam-se pela capacidade de produção de biocombustíveis. Neste trabalho, o óleo de andiroba foi submetido a caracterização físico-química através das análises de massa específica, umidade, viscosidade, índices de acidez, refração e saponificação, no entanto, o óleo de andiroba apresentou índice de acidez fora das características ideais para a utilização no processo de transesterificação, logo, sendo realizado um pré-tratamento para adequá-lo a seguir para as reações de transesterificação. Neste estudo, houve a produção dos ésteres metílicos nas razões molares de 1:6, 1:8, 1:10 e 1:12, na temperatura de 60 °C, no tempo de 50 min e a reação foi catalisada por base, com o uso de 1% de hidróxido de potássio (KOH) além da averiguação qualitativa comparando-o aos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Das características estudadas dos ésteres produzidos, apenas a estabilidade oxidativa não está segundo a ANP, apresentando tempos de indução inferiores a 6 h, bem abaixo do regulamentado, 12 h, necessitando de aditivos para adequação.

Palavras-chave: Ésteres; Transesterificação; Óleo de andiroba.



1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido ao grande desenvolvimento populacional e consequentemente o aumento no uso de combustíveis, gerou-se muitos debates com foco socioambiental e com o desenvolvimento de processos industriais sustentáveis, iniciando as pesquisas por fontes alternativas de geração de energia. Portanto, a produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis têm se tornado uma promissora solução, já que reduz a emissão de poluentes (Ambat et al., 2018). A produção de biocombustíveis além de reduzir a dependência gerada pelo uso dos combustíveis fósseis, fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para os óleos vegetais, assim como, o seu uso em motores de ciclo diesel demanda pouca ou nenhuma adaptação (Brasil, 2016).

Na região amazônica encontra-se uma grande variedade de espécies vegetais, como a Andiroba (*Carapa guianensis*), o coco (*Cocos nucifera*) e a mamona (*Ricinus communis*), a partir dos quais se extraem óleos que possuem grande potencial para serem utilizados nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e até mesmo na produção de combustíveis renováveis. Dentre as com potencial para produção do biodiesel temos a andiroba, fruto da árvore *Carapa guianensis* Aubl., da família Meliaceae presente em toda a floresta amazônica. A partir de suas sementes é extraído o óleo de andiroba, constituído quimicamente de triacilglicerídeos e ácidos graxos (Bataglion, et al., 2014; Cabral, et al., 2013; Carvalho, et al., 2013; Farias, et al., 2011).

O óleo vegetal não pode ser utilizado diretamente na substituição do diesel, pois este detém alta viscosidade podendo gerar danos ao motor e para que isto não ocorra é necessário o uso do método de transesterificação. Após a reação de transesterificação, as propriedades dos óleos vegetais são alteradas tornando-os adequados para uso como combustível.

2. OBJETIVO GERAL

Utilizar o óleo de andiroba para produzir ésteres metílicos através da transesterificação, catalisada por base, com o uso de hidróxido de potássio.

3. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos de Separações (LABPROS), vinculado ao curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Ciências Agrárias na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

Ao realizar previamente o índice de acidez do óleo vegetal de andiroba, foi determinado que o mesmo apresentava uma elevada acidez. Portanto, foi necessário que o óleo de andiroba fosse submetido ao processo de neutralização para reduzir a sua acidez e adequá-lo para seguir para as reações de transesterificação. Na caracterização físico-química do óleo de andiroba foi realizado o índice de acidez utilizando o método AOCS Ca 5a-40, o índice de saponificação foi realizado segundo a prática recomendada pela AOCS Cd 3-25, o índice de refração foi realizado em refratômetro de bancada do tipo (AR1000S) de acordo com o método AOCS Cc 7-25, a massa específica do óleo de andiroba foi determinada pelo método AOCS Cc 10c-95, a estabilidade oxidativa foi determinada utilizando os métodos AOCS Cd 12b-92 e ISO 6886, o teor de umidade foi realizado com base nas metodologias da American Oil Chemists' Society e da Instrução Normativa Brasileira Nº 49, a viscosidade cinemática foi determinada de acordo com as normas ISO 3105 e ASTM 446, a cromatografia gasosa foi determinada utilizando os métodos da ISO 12966-2 e da ISO 5508, Os espectros de FTIR foram obtidos em um Espectrofotômetro IRAffinity-1S, marca Shimadzu, utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) de cristal de seleneto de zinco, cobrindo a região espectral de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, a produção dos ésteres metílicos foi realizada nas razões molares de 1:6, 1:8, 1:10 e 1:12, na temperatura de 60 °C, no tempo de 50 min e a reação foi catalisada por base, com o uso de 1% de hidróxido de potássio (KOH). (AOCS, 2017)



Após a produção dos ésteres, foram realizadas as análises de aspecto, de viscosidade cinemática, da massa específica e estabilidade à oxidação à 110°C, previstas na Resolução da Agência Nacional do Petróleo (ANP) N°45 de 2014 e as atualizações feitas na mesma que estão na Resolução da ANP N°51 de 2015 e na Resolução da ANP N°798 de 2019 que estabelece as especificações dos ésteres e os resultados obtidos foram comparados aos limites estabelecidos pelo mesmo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros físico-químicos realizados no óleo de andiroba revelam que o índice de acidez do óleo de andiroba do presente estudo apresentou valor dentro do que é permitido e estabelecido para óleos brutos e refinados, enfatizando o sucesso da neutralização do mesmo. O índice de saponificação é uma medida importante quando tratamos da qualidade de óleos vegetais, logo, o índice de saponificação encontrado para o óleo de andiroba foi alto, enfatizando que o óleo possui alto teor em material saponificável (Martins et al., 2022).

O óleo de andiroba apresentou uma viscosidade cinemática a 40°C de 46,01 mm²/s. Esse estudo é bastante importante, visto que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais carrega consigo parte das propriedades da matriz que o originou. Elevados valores de viscosidade para a matéria prima podem originar um biocombustível com esta propriedade fora dos padrões aceitáveis, tendo como consequências diretas a heterogeneidade na combustão do biodiesel devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (Lôbo et al., 2009).

O valor do teor de umidade encontrado para a amostra do óleo de andiroba foi de 0,116 ± 0,03, valor relativamente baixo, revelando que o óleo é adequado para ser utilizado na transesterificação. O espectro de infravermelho do óleo andiroba apresenta concordância de bandas características aos grupos funcionais presentes nos óleos vegetais (Silva, 2005).

Foram identificados ácidos graxos, predominando os ácidos oleico (C18:1), palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) que correspondem a 96,044 % do total dos ácidos graxos. Esses valores foram obtidos através da cromatografia gasosa para a composição química em ácidos graxos dos óleos vegetais e apresentaram concordância com os dados da literatura para a composição média dos óleos de andiroba (Knothe, 2002).

As análises de qualidade de qualidade dos ésteres, quanto aos aspectos mostram que os ésteres produzidos apresentam uma coloração de amarelo mais claro e, aparentam estar límpidos e isentos de impurezas, especificação alinhada à qualidade estabelecida na Resolução da ANP (ANP, 2019).

Tabela 1: Resultados das análises de estabilidade à oxidação, massa específica e viscosidade cinemática.

Amostras	Estabilidade à oxidação a 110 °C, min. (h)	Massa específica (kg/m ³)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
1. (1:4;50°C;30min)	0.49 ± 0.06	0.89 ± 0.00	6.67 ± 0.00
2. (1:4;50°C;40min)	0.04 ± 0.00	0.89 ± 0.00	6.01 ± 0.00
3. (1:4;40°C;40min)	0.56 ± 0.00	0.89 ± 0.00	6.94 ± 0.06
4. (1:4;40°C;30min)	0.05 ± 0.00	0.89 ± 0.00	6.78 ± 0.00

Conforme observado na tabela 1 as amostras de ésteres metílicos apresentaram tempos de indução muito menores que o mínimo determinado pela resolução nacional, que estipula o tempo limite de 12 h (ANP, 2019), e a estabelecida pela ASTM D6751, onde segundo Nivetha e Vetha (2013), o combustível deve ter no mínimo 3 h. Os resultados de massa específica e viscosidade cinemática apresentam valores dentro do intervalo limite permitido pela resolução da ANP.



5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo mostram que é viável a produção de ésteres metílicos utilizando o óleo de andiroba através da transesterificação catalisada por base, com o uso de hidróxido de potássio. A utilização dos ésteres metílicos do óleo de andiroba como biodiesel tenderia a ser uma alternativa apropriada para uso em motores geradores de energia elétrica nas localidades de difícil acesso da região amazônica, uma vez que os frutos da árvore de andiroba são facilmente encontrados próximos às habitações da população local.

Das características estudadas nos ésteres neste trabalho, a massa específica, viscosidade cinemática e o aspecto dos ésteres estão dentro das especificações da ANP. Em questão de estabilidade a oxidação, todos os ésteres produzidos necessitam de aditivos, como IONOL e PDA, para adequação visto que os tempos de indução são muitos menores ao mínimo determinado pela resolução nacional.

6. REFERÊNCIAS

- AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.
- ANP. RESOLUÇÃO Nº 798, DE 1 DE AGOSTO DE 2019. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-798-2019-altera-a-resolucao-anp-no-45-de-25-de-agosto-de-2014-que-estabelece-as-especificacoes-de-qualidade-de-biodiesel-para-determinar-a-obrigatoriedade-da-aditivacao-do-biodiesel-com-antioxidante-e-estabelecer-novo-limite-de-especificacao-da-caracteristica-estabilidade-de-oxidacao?origin=instituicao> >. Acesso em: 22 maio. 2023.
- AOCS Official Method Cd 3d-63: Acid Value In: AOCS. 7. ed. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2017.
- BATAGLION, Giovana A. et al. Comprehensive characterization of lipids from Amazonian vegetable oils by mass spectrometry techniques. **Food Research International**, v. 64, p. 472-481, 2014.
- CABRAL, Elaine C. et al. Typification and quality control of the andiroba (*Carapa guianensis*) oil via mass spectrometry fingerprinting. **Analytical Methods**, v. 5, n. 6, p. 1385-1391, 2013.
- CARVALHO, Ana KF et al. Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 485-493, 2013.
- BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional de Produção e uso de biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/> Acesso em: 02.05.2023.
- SILVA, Cleber Luís Maia. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. Tese de Doutorado. Tese de Mestrado. Campinas-SP.
- FARIAS, Aline Mendes et al. Os combustíveis verdes do Brasil-avaliação da lubricidade do biodiesel B5 e óleos de mamona e coco. **Holos**, v. 3, p. 3-17, 2011.
- KNOTHE, Gerhard. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 847-854, 2002.
- LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.
- MARTINS, Lucas de Sousa et al. Utilização do óleo de andiroba (*Carapa Guianensis*) para a produção de sabão em combinação com extrato aquoso de cinzas. 2022.
- NIVETHA, S.; VETHA, R. D. Storage stability of fatty acid methyl esters from *Hevea brasiliensis*. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 5, p. 53-60, 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPEAM pelo financiamento, à UFAM pelo ambiente acadêmico e ao Laboratório de Processos de Separações LABPROS pelo inestimável apoio durante este estudo. Quero também agradecer ao meu orientador Anderson Mathias Pereira.