

PRODUÇÃO DE BIODIESEL E BIOPRODUTOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS EXTRAÍDOS DO CAROÇO DA LARANJA

Iago Ramon de Vasconcelos¹; Prof. Dr. José Ayron Lira dos Anjos²

¹Estudante do Curso de Química/Licenciatura – CAA – UFPE; E-mail: vasconcelosir@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Núcleo de Formação Docente – CAA – UFPE. E-mail: ayronanjos@gmail.com.br.

Sumário: Esse trabalho objetivou-se na criação de um método de extração de óleos vegetais, analisando fatores que influenciam no rendimento, caracterizando-o e propondo um possível destino para seu aproveitamento. Os ácidos graxos foram isolados a partir da trituração das sementes de *citrus reticulata* (tangerina), seguida da extração, empregando etanol como solvente. Os fatores de interação foram calculados em estudo quimiométrico 2², onde tempo e temperatura foram analisados quanto à interferência no rendimento. Em seguida o óleo vegetal obtido foi caracterizado em cromatógrafo GC/MS no começo dos trabalhos realizados, e posteriormente foi realizada uma esterificação para caracterização da fase orgânica obtida, podendo assim comparar os resultados analisando os picos encontrados de acordo com a literatura, por fim realizou-se transesterificação de uma pequena quantidade de óleo para obtenção de biodiesel. Os resultados obtidos para essa oleaginosa foram satisfatórios, pois o método de extração é simples e de baixo impacto ambiental. Quanto ao rendimento, tanto o tempo quanto à temperatura contribuem para seu aumento. Foram encontrados vários tipos de ácidos graxos na amostra de óleo, em sua maioria saturados. Portanto comprova-se o potencial dessa matriz, observando eficácia no método de extração, podendo considerá-la possível matéria prima para produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: ácidos graxos; biodiesel; *citrus reticulata*; óleos vegetais; rendimento

INTRODUÇÃO

Sabe-se da grande demanda energética do mundo, e que fontes de energia renováveis estão tomando proporções maiores, pois conseguem substituir energias fósseis com igual capacidade energética, sem prejudicam tanto ao meio ambiente (Singh, 2010).

Nesse sentido o biodiesel é um potencial substituto para o diesel derivado do petróleo, tendo como fonte de obtenção a biomassa ou mesmo origem animal, onde o Brasil é capaz de produzir cerca de 60% da demanda mundial de biodiesel (Lima, 2005).

O Brasil por possuir dimensões continentais é um dos principais países produtores de alimento do mundo, sendo um dos principais exportadores. Nosso país é o principal exportador de suco concentrado de laranja, fruto que possui sementes consideradas como descarte, essas sementes são oleaginosas com grande potencial energético, pois contem ácidos graxos específicos da espécie *citrus* (NEVES, 2010).

Num comparativo observa-se que a espécie *citrus valencia* proporciona 317 gramas de sementes por caixa do fruto (United Nations, 1970). Na safra 2013/2014 da produção nacional de laranja foram produzidas cerca de 290 milhões de caixas de laranja (Netto, 2014), isso implica dizer que se a produção fosse única da espécie *citrus valencia* proporcionaria cerca de 92 milhões de quilogramas de sementes.

Pesquisou-se na região agreste do estado de Pernambuco qual seria a fonte mais viável de *citrus*, observou-se que a *citrus reticulata* é a mais viável para esses fins, pois possui uma maior quantidade de sementes por fruto, e comumente é consumida in natura pela população.

Na literatura observou-se que o óleo dessa oleaginosa possui características e rendimento em extrações com hexano já estudados (Fernandes, 2002), porém o intuito desse trabalho foi realizar extrações com etanol como solvente, por ser menos danoso ao meio ambiente, tendo assim uma produção do material final totalmente sustentável.

Esse trabalho objetivou-se no estudo de um método de extração que não dispendesse grande quantidade de energia, utilizando etanol como solvente, caracterizar esse óleo obtido no início das atividades em um cromatógrafo GC/MS e posteriormente caracterizar uma amostra de todo o óleo obtido em cromatógrafo com coluna específica para óleos vegetais.

Por fim transesterificar parte desse óleo para analisar suas características, podendo empregá-lo como possível fonte de produção de biodiesel, tendo em vista que a ANP decretou que o diesel vendido nos postos de combustíveis pelo país devem possuir uma concentração de 7% de biodiesel em sua composição, conhecido como B7, a partir de 1º de novembro de 2015 (Barroso, 2015).

MATERIAIS E MÉTODOS

As sementes de laranja foram coletadas de frutos saudáveis, já em estado de maturação considerado para consumo, onde foram secas em estufa de secagem e esterilização durante 24 horas, em uma temperatura de 40°C, após secas foram pesadas em massas de 5 gramas para trituração, proporcionando o estudo de rendimento. A trituração foi realizada em multiprocessador, onde foram trituradas até aparentar-se com uma espécie de farinha das sementes. Daí seguiram para a extração via solvente, utilizando as sementes trituradas imersas em etanol, ou hexano sob agitação constante em chapa elétrica.

Foram realizadas extrações com hexano e etanol para comparar o rendimento que cada solvente proporcionava, porém sempre se teve o intuito de trabalhar com o etanol, por ser menos danoso ao meio ambiente, onde todas extrações foram feitas em duplicata.

Nessa etapa foram estudados os parâmetros de interação, onde se pôde variar a temperatura e o tempo de extrações, onde foram temperatura ambiente e aquecimento a 40°C, e tempos de extração de 1 hora e de 2 horas, tendo assim um planejamento 2² (Neto, 2010). Após essa etapa cada extração foi filtrada com bomba de vácuo por 3 vezes, e uma filtração normal ao final, para que não houvesse qualquer interferência de resíduo sólido proveniente da semente.

Evaporou-se o etanol para obtenção apenas do óleo através de evaporador rotativo, assim foi possível observar o rendimento de cada extração, onde pesou-se o balão antes e depois da evaporação. Após essa etapa, a primeira extração obtida foi caracterizada na central analítica do Departamento de Química Fundamental.

Realizou-se uma esterificação de uma amostra do óleo todo que dispúnhamos, onde foi feita utilizando metanol e BF₃, essa etapa foi realizada no laboratório de Ecologia Química, e a caracterização desse óleo será feita no laboratório de cromatografia ligado ao mesmo, nesse laboratório existe uma coluna específica para a caracterização de óleos vegetais, já com os padrões de ácidos graxos presentes no sistema computacional do equipamento.

Por fim realizou-se uma transesterificação do óleo, para produção e análise de biodiesel utilizando o óleo de laranja, etanol 99,5% e ácido sulfúrico como catalizador. Porém não foi possível caracterizar o material obtido da transesterificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nessa metodologia de extração foram mais vantajosos com o etanol que com o hexano, onde em média o rendimento foi cerca de 3% maior, ajudando na escolha do etanol como solvente de obtenção. Os dados estão expressos na figura 1:

Tabela 1 – Comparativo dos rendimentos com cada solvente

Tempo/temperatura	Etanol	Hexano
1hora/T. A.	26,56%	24,45%
1hora/40°C	31,03%	27,4%

Obs.: (T. A.) refere-se à temperatura ambiente.

A coloração desse óleo obtido é verde escuro, com uma densidade de 0,8547 g/cm³, possuindo um pH 5 medido em papel indicador, considerado ácido. Sua densidade é similar a de óleos vegetais encontrados, e sua acidez é explicada pelo ácido cítrico presente em todos os *citrus* encontrados, além de alguns ácidos graxos encontrados em seu óleo possuírem essas características.

Fez-se análise da perda de massa entre a trituração e a extração, notou-se que em média existe um desperdício de 0,2% de massa de sementes, o que não influencia tanto no rendimento de extração.

As extrações posteriores a esses estudos de perda e de comparativo de rendimento estão na figura 2, onde os parâmetros utilizados foram de 1 hora e 2 horas em temperatura ambiente e 40 °C.

Tabela 2 – Extrações nos parâmetros analisados e seus rendimentos

Extração	Temperatura	Tempo	Rendimento	Média
1	T. A.	1 hora	20,4% 25,7%	23,05%
2	40°C	1 hora	23,7% 28,3%	26%
3	T. A.	2 horas	24,6% 23,2%	23,9%
4	40°C	2 horas	33% 35,6%	34,3%

Nota-se que os maiores rendimentos estão nas extrações a 40°C em tempos de 2 horas. O óleo vegetal obtido foi dirigido ao cromatógrafo GC/MS e colocado na coluna de caracterização, a amostra analisada demonstrou alguns picos, que foram enquadrados como ácidos graxos referentes às suas cadeias carbônicas, estão expressos na figura 3.

Tabela 3 – Ácidos graxos encontrados no óleo da semente de *Citrus Reticulata*.

Nome trivial	Nome sistemático
Ácido cáprico	Ácido decanoico
Ácido laurítico	Ácido dodecanoico
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico

Com os dados da figura 2 pôde-se fazer o estudo quimiométrico de interação dos parâmetros através do cálculo dos efeitos. Quando se aumenta o tempo de extração á temperatura ambiente, tem-se um aumento de 0,85% no rendimento. Quando se aumenta o tempo de extração á 40°C se tem um aumento de 8,3%. Assim, as duas variáveis dependem uma da outra, pois quanto maior o tempo e temperatura maior o rendimento. Logo, o rendimento aumenta, em média, 6,675% com o aumento da temperatura. Existe um

aumento de, em média, 4,575% no rendimento quando se aumenta o tempo. Assim se tem o efeito de interação entre o tempo e a temperatura igual a 3,725%.

Foi realizada uma esterificação de uma alíquota do óleo total obtido, nessa etapa ao óleo foi adicionado sulfato de sódio e agitado no vortex para retirar qualquer vestígio de água que pudesse estar presente. Daí partiu-se para a esterificação, utilizando metanol e BF_3 no processo de obtenção.

Após a esterificação a fase orgânica foi separada da água gerada na esterificação. A fase orgânica foi superconcentrada com injeção de nitrogênio, para deixar uma pequena quantidade para a aplicação em coluna, onde os solventes utilizados para a interação com os ácidos graxos foram hexano, hexano/dicloro metano e dicloro metano. Paralelamente fez-se uma transesterificação com parte do óleo obtido nas extrações, onde utilizou-se etanol como reagente para obtenção de um provável biodiesel e ácido sulfúrico como catalisador no processo de obtenção.

CONCLUSÕES

O óleo obtido possui características próprias, onde a maioria dos ácidos graxos são saturados, foi possível observar a coloração e algumas propriedades do óleo, como densidade e acidez. Quanto ao processo de extração observa-se a eficácia do método e que, para obtenção do óleo de *citrus reticulata*, é bastante viável por ser de baixo impacto ambiental e os fatores tempo e temperatura, quando combinados, aumentam exponencialmente o rendimento do óleo. Portanto o óleo mostra-se como potencial matéria prima para produção de biodiesel e possíveis bioprodutos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de bolsas PIBIC/PROPESQ/CNPq pelo financiamento da bolsa, e também ao Laboratório de Química e ao Laboratório de Ecologia Química pela ajuda na análise dos dados e procedimentos.

REFERÊNCIAS

- BARROSO, W. M. Boletim mensal do biodiesel: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletins ANP, janeiro de 2015.
- FERNANDES, J. B.; DAVID, V. FACCHINI, P. H.; SILVA, M. F. G. F.; FILHO, E. R.; VIEIRA, P.C. Extrações de óleos de sementes de citrus e suas atividades sobre a formiga cortadeira *Atta sexdens* e seu fungo simbionte. *Quim. Nova*, vol. 25, n. 6B, p. 1092, 2002.
- LIMA, P. C. R. Biodiesel: um novo combustível para o Brasil. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Brasília DF, 2005.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- NETTO, I. Disponível em: http://www.citrusbr.com/download/Press%20Release%20Segunda%20estimativa%20de%20sa%20fra%20de%20laranja%20para%20safra%202014_2015.pdf. Data de acesso: 28 de março de 2015.
- NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; PEREIRA, F. C.; KALAKI, R. B. O Retrato da Citricultura Brasileira. 1. ed. Ribeirão Preto, 2010.
- SINGH, S.P.; SINGH, D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 14, p. 200-216, 2010.
- UNITED NATIONS. FAO; *Nutritional Studies. Amino Acid Content of Foods and Biological Data on Proteins*. Rome. 1970.