



Compilação dos Trabalhos da Embrapa Agroindústria de Alimentos na Área de Bioenergia nos Anos 80

Regina C. A. Lago¹

Devido à intensificação de iniciativas para tornar o uso de energias derivadas da biomassa uma realidade econômica, considerou-se oportuno divulgar o conjunto dos resultados obtidos pela Embrapa Agroindústria de Alimentos, relativos ao biodiesel, nos anos 80. A intenção é apenas mostrar o que foi feito, pois algumas ações que estão sendo conduzidas parecem desconhecer esses resultados cuja divulgação anterior, admite-se, foi restrita.

A Embrapa participou, nos anos 80, do primeiro grande esforço de produção de energia a partir de fontes renováveis que não a cana-de-açúcar. Seus projetos constavam do elenco do Programa Nacional de Pesquisas de Energia, PNPE. Entre os vários parceiros estavam a então Secretaria de Tecnologia Industrial, STI, e a Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP.

Entre os biocombustíveis, têm sido mais popularizados os ésteres metílicos ou etílicos de óleos vegetais, que formam o que se convencionou chamar biodiesel, em função de características semelhantes ao diesel.

Uma necessária preocupação ambiental e uma eminente escassez mundial de petróleo tornam estratégica a busca por fontes renováveis de energia.

Assim, um dos objetivos do PNPE foi promover fontes alternativas de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Foi a época do grande interesse em pinhão, *Jatropha curcas*, e macaúba, *Acrocomia aculeata*, por serem plantas pouco exigentes de clima e solo.

Frutos de macaúba, das safras de 1984 (colhidos entre Brasília e Belo Horizonte), 1985 (colhidos ao norte de Goiás e sul do Maranhão) e 1986 (colhidos em Minas Gerais), foram analisados na Embrapa Agroindústria de Alimentos. A maioria das amostras foi coletada em dezembro, armazenada sob congelamento e analisada em janeiro e fevereiro. O estudo visava subsidiar a Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia (Cenargen) nos trabalhos de melhoramento.

Verificou-se que, quando maduros, os frutos de macaúba caíam no chão, de onde eram recolhidos. A polpa era atacada por microorganismos e o óleo resultante apresentou, assim, alta acidez, indesejável do ponto de vista de produção de biodiesel. Portanto, além do aspecto agrônomo em si, outros aspectos deveriam ser resolvidos para viabilizar o fruto de macaúba como fonte alternativa de óleo: o problema da colheita, da conservação e do processamento dos frutos. Os dados obtidos foram, ao final, reunidos num Comunicado Técnico (SPZIZ *et al.*, 1989).

Os ésteres de ácidos graxos, ou biodiesel, resultam, essencialmente, da transesterificação de óleos vegetais ou animais com metanol ou etanol, respectivamente. O principal subproduto é o glicerol, além do excesso do álcool utilizado, quando for o caso.

Existem três caminhos básicos para a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras:

1-transesterificação de óleo neutro catalisada por álcali (bases)

¹Quim., D.Sc., Pesquisadora da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29501, CEP 23.020-470, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: lago@ctaa.embrapa.br

2-esterificação do óleo bruto sob catálise ácida e
3-conversão do óleo em ácidos graxos seguida da esterificação sob catálise ácida.

O primeiro caminho tem sido o preferido por razões econômicas, entre as quais o rendimento, as condições mais suaves de pressão e temperatura e a não exigência de utilizar materiais especiais (aço inox) na construção de equipamentos.

O metanol já vinha sendo usado eficientemente para a produção de ésteres metílicos, um ingrediente importante na indústria oleoquímica. O uso de álcool etílico anidro p.a. não traz problemas especiais na transesterificação, uma vez que a glicerina (glicerol) separa-se naturalmente dos ésteres formados, ao final da reação. Mas a disponibilidade de álcool anidro comercial (de custo bem inferior) fez com que os esforços se voltassem para esse solvente.

Óleos refinados de soja, algodão, colza, girassol e amendoim foram transesterificados com 0,5% de NaOH e etanol anidro comercial, 99,5%. A recuperação dos ésteres foi insatisfatória. Não ocorreu separação espontânea do glicerol e formou-se grandes emulsões durante a lavagem, etapa responsável por perdas substanciais do produto (SZPIZ *et al.*, 1984).

O problema foi resolvido pela adição de 25% de glicerina à mistura reacionante. Possivelmente, a glicerina formada mais o excesso adicionado, os sabões e o excesso de álcool, separaram-se dos ésteres por um simples efeito de densidade. Os ésteres eram lavados com água e secados a vácuo. Acidificando-se a fase glicérica com ácido sulfúrico recuperava-se o excesso de álcool. Após evaporação do álcool separava-se o glicerol resultando uma fase oleosa consistindo de ácidos graxos e dos ésteres arrastados. Esta fase era esterificada com álcool e a solução usada no reinício do processo.

Enquanto a transesterificação catalisada por NaOH com álcool 99,5% não permitia a separação com glicerol, bons resultados podiam ser obtidos com etóxido e metóxido de sódio, reagentes três vezes mais caros do que o NaOH. A novidade consistiu da utilização de gliceroxido de sódio que, embora de preço comparável aos demais alcoóxidos, é de fácil preparo (CROSS; JACOBS, 1926) e representa um uso para o glicerol. As reações foram conduzidas com 100g de óleo, dois (2) equivalentes do álcool (40ml) e quantidade de catalisador correspondente a 0,46g de sódio. O aquecimento da mistura reacionante era, obrigatoriamente, gradual até 50°C, e o tempo de reação era de uma hora.

A notar que todos os ésteres, exceto os do óleo de amendoim, extraído por prensagem, apresentaram boas características como combustível.

Foi também desenvolvido um processo de extração semi-contínua de óleos vegetais seguida da transesterificação com etanol anidro comercial.

Sementes de soja, amendoim e colza foram moídas, condicionadas a 4% de umidade e extraídas, em contracorrente, com álcool anidro comercial (99,5%) a 78°C. Após resfriamento formaram-se duas fases: uma miscela rica ou fase oleosa contendo 15-20% de álcool e baixo índice de acidez e uma miscela pobre ou fase alcoólica com 2-5% de óleo e quase todos os ácidos graxos livres preexistentes nas sementes (ou no óleo). A miscela pobre, depois da adição de álcool pôde ser reutilizada para extração de um novo lote de sementes.

A miscela rica foi transesterificada, complementando-se o volume de álcool para dois equivalentes e juntando-se 0,8g de NaOH como catalisador, deixando-se a reação prosseguir durante uma hora a 50°C. Depois de resfriar adicionou-se 25% de glicerol na base do óleo, para induzir a separação de glicerol. Os ésteres, fase superior, foram lavados com água e secados sob vácuo, a 110°C. Tratamentos subsequentes permitiram a recuperação do excesso de álcool e do glicerol. Os ácidos graxos e ésteres arrastados foram esterificados com álcool e retornaram ao processo.

Os resultados obtidos foram divulgados em congresso (SZPIZ *et al.*, 1984) e após melhoria do processo foram publicados no exterior (LAGO *et al.*, 1985). Foi ainda solicitado Privilégio de Invenção, posteriormente abandonado por questões de custo de manutenção.

Finalmente, foram realizados experimentos com óleos de alta acidez. Considerava-se que uma das saídas para tornar o preço do biodiesel competitivo era o aproveitamento desses óleos provenientes, por exemplo, de sementes estragadas ou da acidulação de borras de neutralização, resultantes da neutralização alcalina de óleos comestíveis. No caso de catalisadores ácidos a transesterificação tem de ser processada a temperaturas acima do ponto de ebulição do álcool.

As reações foram conduzidas em autoclave, tipo digestor Parr 2445, de aço inoxidável, contendo um cadinho de teflon sob, portanto, pressão superior à atmosférica. Empregaram-se óleos de palma (10% de ácidos graxos livres, agl) de macaúba (45% agl) e óleo de soja acidificado com ácido oléico (diversos níveis de acidez) e álcool anidro comercial. Entre os catalisadores empregados foram selecionados os ácidos sulfúrico e p-toluenossulfônico, e entre as condições de reação testadas definiu-se como melhor compromisso de rendimento e energia o tempo de duas horas e a temperatura de 120°C. O glicerol separou-se, mas os ésteres formados apresentaram uma acidez em torno de sete o que exigiria sua neutralização posterior, encarecendo o processo. Uma alternativa que se mostrou tecnicamente viável foi

dispensar a autoclave e proceder-se inicialmente à esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo com o álcool comercial, em presença de ácido sulfúrico e, subseqüentemente, transesterificar a mistura óleo + éster com hidróxido de sódio. Todavia, o gasto de energia era maior. Os resultados não chegaram a ser desanimadores, pois abriam possibilidades para melhoria, incluindo o desenho de equipamento etc., mas os experimentos foram descontinuados.

Resultados comparáveis têm sido vistos em estudos atuais, como é o caso da patente da Petrobrás envolvendo extração/transesterificação de óleo de mamona (informação verbal)² ou trabalho, ainda mais recente, envolvendo transesterificação in situ de sementes de soja (HAAS *et al.*, 2005)

Em síntese, portanto, foram registradas as seguintes inovações:

- transesterificação de diversos óleos com etanol anidro comercial, 99,5%, com subsequente separação de glicerol através da adição de quantidade extra de glicerol, correspondente a 25% em peso do óleo, ou seja, 1,5 vezes a quantidade média produzida de glicerol na reação.

- introdução do gliceróxido de sódio como catalisador da reação de transesterificação, mais eficiente que o NaOH e, além disso, de menor custo e mais fácil preparo que os etóxido e metóxido de sódio.

- processo de extração seguida da transesterificação de óleos vegetais com álcool anidro comercial com reutilização dos subprodutos.

² Comunicação pessoal fornecida por Carlos Khalil, em Berlim, em 2004.

Referências Bibliográficas

CROSS, C. F.; JACOBS, J. M. New method for the preparation of alkali glyceroxides. **J. Soc. Chem. Ind.**, 45, p. 320T-321T, 1926.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; MCALOON, A. J.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Biodiesel production by the direct alkaline transesterification of lipid-bearing materials. In: WORLD CONGRESS AND EXHIBITION OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR FAT RESEARCH, 26., 2005, Praga. **Abstracts...** Praga: ISF, 2005. p. 90.

LAGO, R. C. A.; SZPIZ, R. R.; HARTMAN, L. Transformação de óleos vegetais de alta acidez em ésteres etílicos na presença de catalisadores ácidos para fins combustíveis. **Rev. Quim. Ind.**, v. 58, n. 666, p. 8-11, 1988.

LAGO, R. C. A.; SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; HARTMAN, L. Extraction and transesterification of vegetable oils with ethanol. **Oleagineux**, v. 40, n. 3, p. 147-154, 1985.

SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; LAGO, R. C. A.; HARTMAN, L. **Transesterificação de óleo de soja com etanol com diversos catalisadores alcalinos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1985. 11 p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 12).

SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A.; HARTMAN, L. **Transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1984. 21p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 08.).

SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A.; LAGO, R. C. A.; HARTMAN, L. Extração seguida de transesterificação de óleos vegetais com etanol anidro comercial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 3., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ-COPPE, 1984. v.4/5. p. 1594-1600.

SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. **Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1989. 10 p. (EMBRAPA-CTAA. Comunicado Técnico, 14).

Comunicado Técnico, 94

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroindústria de Alimentos
Endereço: Av. das Américas, 29.501 - Guaratiba
23020-470 - Rio de Janeiro - RJ
Fone: (0XX21) 2410-9500
Fax: (0XX21) 2410-1090 / 2410-9513
Home Page: <http://www.ctaa.embrapa.br>
E-mail: sac@ctaa.embrapa.br

1ª edição
1ª impressão (2006): tiragem (50 exemplares)

Comitê de publicações

Presidente: *Virgínia Martins da Matta*
Membros: *Marcos José de Oliveira Fonseca, Marília Penteado Stephan, Márcia Nitschke, Ronoel Luiz de O. Godoy e André Luis do Nascimento Gomes*
Secretárias: *Renata Maria Avilla Paldês e Célia Gonçalves Fernandes*

Expedito

Supervisor editorial: *André Luis do N. Gomes*
Revisão de texto: *Comitê de Publicações*
Normatização bibliográfica: *Luciana S. de Araújo*
Editoração eletrônica: *André Guimarães de Souza e André Luis do N. Gomes*