

# OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETILÍCOS SOB PRESSÃO A PARTIR DO ÓLEO BRUTO DE MACAÚBA

G.K. SOUZA<sup>1</sup>, T. L. B. PASA<sup>1</sup>, O.A.A. SANTOS<sup>1</sup>, N.C. PEREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: gredsonkeiff@hotmail.com

**RESUMO** – Os combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia no último século. A crise global de combustível fósseis em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade e escassez. Tem-se voltado então para o desenvolvimento de processos para produção de combustíveis alternativos. O biodiesel é uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética de forma sustentável. Este trabalho teve como objetivo a obtenção ésteres etílicos a partir do óleo bruto de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) com teor elevado de ácidos graxos livres. A fim de verificar a melhor condição na reação de esterificação, utilizou-se um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> e a metodologia de superfície de resposta. Nas reações de síntese, as variáveis estudadas foram: Temperatura, Razão Molar etanol:óleo e percentagem de Catalisador em relação a massa de óleo. Os éteres foram quantificados por cromatografia em fase gasosa. Foram obtidos valores de conversão superiores a 90% em ésteres etílicos.

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade em que vivemos é altamente dependente da energia fóssil, assim, fontes como petróleo, carvão e gás natural (SARKAR, 2011). Iniciam-se grandes mudanças na produção e utilização de biodiesel no Brasil e a expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo, devido a grande vantagem em relação aos outros países que já produzem biodiesel, que é a sua biodiversidade (DANTAS *et al.*, 2011; PADULA *et al.*, 2012;).

A produção convencional de biodiesel comercial é baseada na utilização de culturas energéticas comestíveis como o óleo de soja, canola, coco e de palma (Ma & Hanna, 1999; LIM *et al.*, 2010). Buscam-se matérias primas que não seja competitiva com alimentos, a oleaginosa macaúba é altamente produtiva e sua composição confere ótimas características para a produção de biodiesel (BANDEIRA, 2001).

O fruto de Macaúba é constituído por duas fontes de óleo: polpa e amêndoa, e todo fruto é aproveitável – casca, polpa, castanha e amêndoa (CARGNIN *et al.*, 2008). Dentre os diversos óleos vegetais, o óleo de macaúba representa uma alternativa promissora (Azevedo Filho *et al.*, 2012). Sua capacidade de produção de óleo vegetal pode chegar a quatro mil litros por hectare

por ano, sendo que por meio de plantios racionais e de programas de melhoramento este valor pode aumentar consideravelmente (NUCCI *et al.*, 2008), pode-se chegar a uma produção de óleo vegetal de 6.000 kg de óleo por hectare (SILVA e ANDRADE, 2011).

Este trabalho teve como objetivo obter ésteres etílicos por catálise ácida a partir do óleo da polpa da macaúba. Utilizar planejamento fatorial para avaliar a influência da temperatura, catalisador e razão molar (RM) *óleo:álcool* na conversão do óleo em ésteres, determinar a melhor condição reacional por meio da análise dos resultados obtidos pelos gráficos de superfície de resposta.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos experimentos para a obtenção de ésteres foi utilizado o óleo da polpa (mesocarpo) de macaúba pertencente à família Arecaceae, a espécie *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ec Mart. O óleo foi obtido da Associação dos Pequenos Produtores de Riacho Dantas de Monte Claros – MG. O qual suas características físico-químicas foram determinadas conforme a metodologia oficial AOCS (American Oil Chemists' Society).

Neste trabalho, foram avaliados três variáveis, catalisador (Cat), temperatura (T) e (RM) *álcool:óleo*, utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ . Conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis do planejamento fatorial DCCR

Variáveis/Níveis	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Catalisador	0,5	0,7	1	1,3	1,5
Temperatura (°C)	90	96	105	113,9	120
RM <i>etanol:óleo</i>	4:1	5,6:1	8:1	10,3:1	12:1

### 2.1. Obtenção Dos Ésteres Etílicos

Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, para a obtenção dos ésteres etílicos a partir do óleo da polpa da macaúba. Na reação de esterificação, foram utilizados etanol etílico anidro 99,8%, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) marca Sigma-Aldrich como catalisador, sendo a quantidade adicionada calculada sempre em relação à massa do óleo conforme Freedman *et al.*, (1984). Foi utilizado a metodologia de superfície de resposta para que a melhor condição seja determinada. Os parâmetros definidos tem uma resposta em conversão em ésteres. Foi utilizado um reator PARR 4843, sob pressão e agitação constante de 70 psi e 350 rpm respectivamente.

Após o termino da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo marca Fisatom, modelo 803. Ligado a uma bomba hidro vácuo sob vácuo de 600 mmHg, e temperatura do banho a 60°C para a recuperação do álcool excedente. A separação dos éteres etílicos e da água foi realizada por decantação.

Após a decantação e separação, a fase superior, contendo os ésteres etílicos, foi adicionada água saturada de  $\text{CaCO}_3$  para a neutralização do ácido sulfúrico. Na etapa de purificação dos ésteres etílicos foram feitas lavagens com água destilada a  $65^\circ\text{C}$ . Para eliminar a umidade as amostras foram submetidas em um evaporador rotativo a  $75^\circ\text{C}$ .

Para as análises dos ésteres, foi utilizado um cromatografo da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm. Hélio foi utilizado como gás de arraste, numa razão split de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciada a  $110^\circ\text{C}$ , com aquecimento até  $160^\circ\text{C}$  a 8  $^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $230^\circ\text{C}$  a 3,5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura do detector foi mantida em  $220^\circ\text{C}$  e a do injetor em  $260^\circ\text{C}$ .

Os componentes da amostra analisada foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção na coluna com os tempos de retenção de uma amostra padrão. Foi utilizado um FAME Mix (*fatty acid methyl ester*). O padrão interno (PI) utilizado foi o éster metílico 23:0Me Tricosa-noato de metila, adquirido da Sigma-Aldrich. Este éster foi escolhido como PI por não ter sido identificado como componente da amostra de ésteres produzidos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Composição dos Ácidos Graxos

Para ácidos graxos insaturados, observou-se, para o ácido oleico, uma média de 52,47% e de ácido linoleico uma média de 15,78 %, e 4,60% para o ácido palmitoleico. Quanto para os ácidos graxos saturados, a variação média observada para o ácido palmítico foi 22,10% e para o ácido esteárico, 1,61%. Para produção de biodiesel, DUART, *et al.*, (2010) cita que elevados teores de ácidos graxos saturados podem levar a cristalização, devido à temperatura. A Tabela 2 apresenta as percentagens dos ácidos graxos obtidos por cromatografia em fase gasosa a partir do óleo bruto da polpa do fruto de macaúba.

Tabela 1 - Percentagem dos ácidos graxos do óleo da polpa de macaúba

Ácidos Graxos	Ácidos Graxos (%)
Ácido Palmítico C 16:0	22,15
Ácido Palmitoleico C16:1	4,60
Ácido Esteárico C 18:0	1,61
Ácido Oleico C 18:1n-9	52,47
Ácido Linoleico C 18:2n-6 cis	15,78
Ácido Linolênico C 18:3	3,39

### 3.2. Obtenção de Ésteres a Partir do Óleo da Polpa de Macaúba

Na Tabela 3 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento experimental  $2^3$  e os respectivos valores de rendimento para reação de esterificação ácida via rota etílica com óleo da polpa de Macaúba, apresentando alto índice de acidez ( $55,21 \text{ mgKOH/g}$  de amostra).

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial e os rendimentos obtidos das variáveis para análise da catálise ácida de esterificação do óleo da polpa de Macaúba

Ensaio	Variáveis			Variáveis Codificadas			Y%
	Catalisador	RM	Temperatura (°C)	X <sub>C</sub>	X <sub>R</sub>	X <sub>T</sub>	
1	1,3	10,38:1	113,93	1	1	1	93,90
2	1,3	5,62:1	113,93	1	-1	1	91,16
3	1,3	10,38:1	96,07	1	1	-1	86,53
4	1,3	5,62:1	96,07	1	-1	-1	62,77
5	0,7	10,38:1	113,93	-1	1	1	83,50
6	0,7	5,62:1	113,93	-1	-1	1	72,87
7	0,7	10,38:1	96,07	-1	1	-1	49,63
8	0,7	5,62:1	96,07	-1	-1	-1	73,07
9	1,5	8:1	105,0	1,68	0	0	78,27
10	0,5	8:1	105,0	-1,68	0	0	75,23
11	1	12:1	105,0	0	1,68	0	89,17
12	1	4:1	105,0	0	-1,68	0	58,03
13	1	8:1	120,0	0	0	1,68	81,77
14	1	8:1	90,0	0	0	-1,68	47,80
15	1	8:1	105,0	0	0	0	78,27
16	1	8:1	105,0	0	0	0	79,93
17	1	8:1	105,0	0	0	0	81,67

Os dados foram analisados usando metodologias estatísticas convencionais (programa Statistic 7.1) e foi obtido o modelo de regressão representado pela Equação 1.

$$Y = 79,55 + 4,45X_C + 0,11X_C^2 + 4,83X_R - 1,02X_R^2 + 9,27X_T - 4,91X_R^2 + 4,91X_CX_R + 0,26X_CX_T + 1,62X_RX_T \quad 1$$

O modelo de regressão apresentado na Equação 1 indica que o rendimento em ésteres foi influenciado positivamente pela Temperatura, Catalisador e RM. O efeito da interação entre as variáveis determinada foi positivo, indicando que o aumento da quantidade de álcool utilizada na reação minimiza o efeito negativo causado pelo aumento da temperatura. O coeficiente de

determinação ( $R^2$ ) obtido para este modelo foi de 0,7207 indicando que 72,07% da variabilidade das respostas podem ser explicados por este modelo.

A análise de variância (ANOVA) dos rendimentos foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático, os efeitos significativos dos termos individuais e as interações no rendimento em ésteres estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para o rendimento em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
$X_C(L)$	1	806,192	806,192	12,980	0,0008
$X_C(Q)$	1	0,432	0,432	0,00696	0,9669
$X_R(L)$	1	958,134	958,134	15,4271	0,0003
$X_R(Q)$	1	35,267	35,267	0,56785	0,4554
$X_T(L)$	1	3518,128	3518,158	56,6463	0,0000
$X_T(Q)$	1	580,500	580,500	9,3468	0,0039
$X_C X_R$	1	579,184	579,184	9,3256	0,0039
$X_C X_T$	1	1,654	1,654	0,0266	0,8711
$X_R X_T$	1	63,700	63,700	1,0256	0,3171
Erro	41	2546,381	62,107		
Total Corrigido	50	9118,579		$F_{0,05; 9,41} = 2,129$	

A tabela 4 mostra que para os valores de F calculados maiores que o valor de F tabelado (2,129), demonstra que os modelos são estatisticamente significativos ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira, os p-valores são menores do que 5%, indica também que, os termos quadráticos são estatisticamente significativos no modelo. A partir deste modelo foram construídos o gráfico de superfície de resposta, conforme Figura 2, para que fossem avaliadas as condições em que são obtidos as maiores conversões em ésteres.

O melhor condição encontrada foi no ensaio 1 conforme mostra a Tabela 3, obtendo uma conversão em ésteres de 93,9%. Nascimento *et al.*, (2010) estudaram a reação de transesterificação a partir do óleo de macaúba com alto índice de acidez, 30% em ácido oleico e como catalisador enzimático utilizaram Novozin® 435 e Lipozyme® TL IM e reportaram uma conversão de 85 e 79% respectivamente, e observaram que a variável que menos influenciou foi a temperatura e RM *etanol:óleo* no meio reacional.

A Figura 2(A) mostra o gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental, para o rendimento dos ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa.

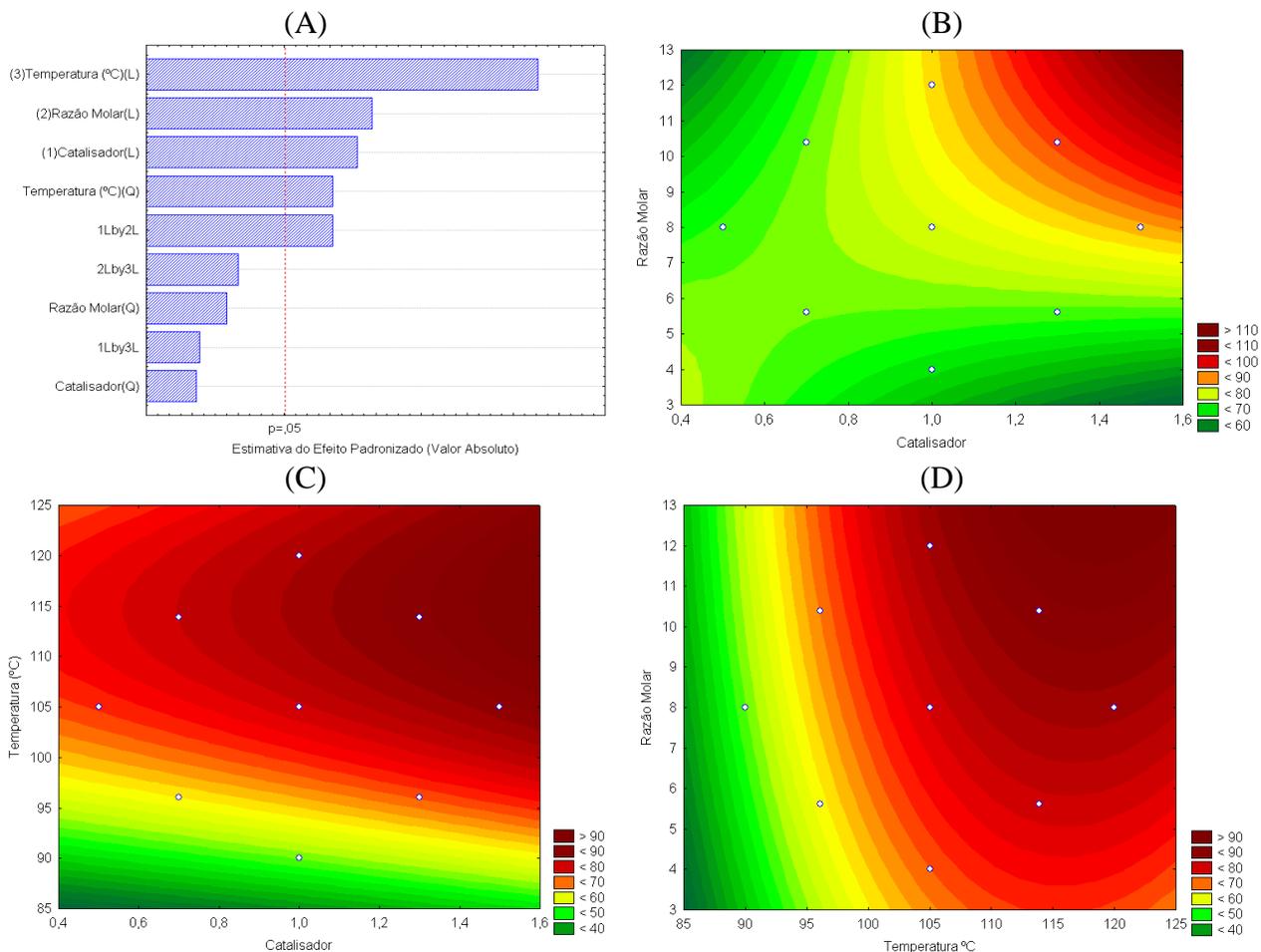


Figura 2 - Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial ( $2^3$ ) que avalia os efeitos de cada variável (A). Superfície de resposta para a conversão em ésteres obtidos em função: RM *etanol:óleo* e catalisador (B); Temperatura e Catalisador (C); RM *etanol:óleo* e Temperatura (D).

Pode-se verificar que todas as variáveis independentes apresentaram efeitos significativos. Os valores de p-valor menores que 0,05 indicam que os fatores catalisador (1) RM *etanol:óleo* (2) e temperatura (3) são variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança. Pode-se observar, também, que a temperatura (C) foi a variável que apresentou maior efeito significativo.

GOMES *et al.*, (2011), avaliaram a influência da temperatura e da RM *etanol:óleo* na reação de transesterificação alcalina de óleo de soja degomado e canola refinado, utilizaram a um planejamento experimental e hidróxido de sódio como catalisador. A melhor condição encontrada foi na temperatura de 30°C; RM *álcool:óleo* de 9:1, conversão em ésteres de 98,7%. Para o óleo de canola refinado foi na temperatura de 45°C; RM *álcool:óleo* de 7,5:1, logo a conversão em ésteres foi de 99,8%.

A condição de processo de esterificação por catálise homogênea ácida via rota etílica para o óleo da polpa de macaúba resultou em maior rendimento utilizando uma RM de 10,38:1 *etanol:óleo*, uma temperatura de 113,93°C e 1,3% de catalisador. Essas condições estão descritas na Tabela 3.

#### 4. CONCLUSÃO

Na reação de esterificação do óleo bruto da polpa de macaúba com alto índice de acidez 55,21 mgKOH/g amostra, obteve uma conversão em ésteres etílicos de 93,9%, sendo este parâmetro apresentou-se abaixo das especificações da ANP, assim sendo necessário realizar uma reação de transesterificação para aumentar a conversão dos ácidos graxos livres presente na amostra que não reagiram durante a reação de esterificação, apresentando um valor de 6,58 mgKOH/g amostra. Os resultados apresentados, e os fatores estudados mostra a viabilidade da produção de biodiesel, entre os fatores técnicos estão o rendimento do processo e a pureza do produto, por ser uma matéria prima de baixa qualidade, conclui-se que o óleo bruto da polpa da Macaúba possuem características que viabiliza seu uso como matéria prima para a produção de biodiesel.

#### 5. AGRADECIMENTOS

CAPES

Mestrado em Eng. Química – PEQ/UEM

Mestrado em Bioenergia – PPB/UEM

#### 6. REFERÊNCIAS

AOCS; AOCS official method Ca 5a-40: free fatty acids. In *Official Methods and Recommended ractices of the AOCS (5<sup>th</sup> ed.)*. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL. (1997).

AZEVEDO FILHO, J. A.; COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. *Pesquisa & Tecnologia*, vol. 9, n. 2, Jul-Dez 2012.

BANDEIRA, A. L. Incentivo à pesquisa da macaúba abre novas perspectivas. *Maria da Fé*. V. 32 – n. 265. nov/dez. 2011.

CARGNIN, A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; FOGAÇA, C. M. Potencial de macaubeira como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. 16 p. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008.

DANTAS, M.B.; ALBUQUERQUE, A.R.; BARROS, A.K.; RODRIGUES FILHO, M.G.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; SINFRÔNIO, F.S.M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L.E.B.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidativestability of corn biodiesel. *Fuel* (Guildford), v. 90, p. 773-778, 2011.

DUART, I. D.; ROGÉRIO, J. B.; ANTONIASSI, R.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V. Variação da composição de ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte – MG. Out. 2010.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1–15.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; Mounts, T.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1638. 1984

FORTES, I. C. P., BAUGH, P. J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. Belo Horizonte, Brazil & Salford UK. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 10, No. 6, 469-477, 1999.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Biodiesel Production From Degummed Soybean Oil and Glycerol Removal Using Ceramic Membrane. *Journal of Membrane Science* 378 - 453– 461. Maio. 2011

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. *Bioresource Tecnologia*, 2010, Vol. 101, p.7169-7172.

MELO, P. G. Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*). *Dissertação de mestrado* - UFU. Uberlandia –MG, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; MARIANO R. G. B.; BRIGIDA, A. I. S.; ROCHA-LEÃO, M. H.; FREITAS. S. P.; Produção de biodiesel a partir do óleo ácido de macaúba. *RQI* – 2010.

NUCCI, S. M.; AZEVEDO-FILHO, J. A.; COLOMBO, C. A.; PRIOLLI, R. H. G.; COELHO, R. M.; MATA, T. L.; ZUCCHI, M. I. Development and characterization of microsatellites markers from themacaw. *Molecular Ecology Resources (Online)* v. 8, p. 224-226, 2008.

PADULA, A. D; SANTOSA, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy* 44, pag 395–405. 2012.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. *Bioethanol production from agricultural wastes: An overview*. West Bengal, India. 2011.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C. Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree. *J. of Food Process Eng.* 36 (2013) 134–145 – 2011.