

# ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DO ÓLEO DE PALMA BRUTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA ROTA ETÍLICA

V. F. C. LEME<sup>1</sup>, A. M. ALVES<sup>1</sup>, K. C. CASTRO<sup>1</sup>, N. F. NAVARRO<sup>1</sup> e G. S. S. ANDRADE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia  
E-mail para contato: vitoria.leme@hotmail.com

**RESUMO** – A produção de biodiesel convencional utiliza a catálise básica homogênea e emprega óleo vegetal refinado e metanol. Com objetivo de utilizar matérias-primas de baixo custo (óleo vegetal bruto) e substituir o metanol (tóxico) pelo etanol (renovável) o presente trabalho investigou duas formas simples e de baixo custo para o tratamento do óleo de palma bruto: a centrifugação, para retirada de sólidos em suspensão e a degomagem para remoção de fosfatídeos e ceras. A técnica de degomagem é amplamente aplicada na área industrial para refino de óleo bruto em virtude do baixo custo. Ambos os tratamentos visaram promover a melhora dos aspectos físico-químicos do óleo, facilitando assim a reação de transesterificação pela rota etílica e catálise básica homogênea. Após os tratamentos verificou-se que não houve mudança significativa nas análises dos índices de acidez e peróxido entre o óleo bruto e os óleos tratados. Entretanto, as amostras de biodiesel obtidas a partir desses óleos apresentaram baixa viscosidade e redução nos índices acidez e peróxido. Esses resultados demonstram que é possível produzir biodiesel de boa qualidade pela catálise química convencional empregando óleo de palma bruto e etanol, sem a necessidade de nenhum tipo de tratamento prévio e dispendioso.

## 1. INTRODUÇÃO

Biodiesel é definido como um combustível renovável constituído por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Trata-se de um combustível ambientalmente amigável visto que a sua utilização em motores diesel convencionais resulta em uma redução substancial na emissão de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e partículas (Sajjadi *et al.*, 2016). Pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas tais como óleos brutos e refinados e gorduras residuais utilizando uma grande variedade de catalisadores. Em virtude de a matéria-prima lipídica representar cerca de 80% dos custos globais de produção de biodiesel, além da questão alimentos *versus* combustível, a investigação sobre óleos não comestíveis ou resíduos vem sendo intensificada globalmente (Kurnia *et al.*, 2016). Além disso, a substituição do metanol (tóxico) pelo etanol (renovável) na reação de transesterificação torna o processo ambientalmente favorável.

Apesar da catálise básica homogênea apresentar algumas desvantagens como possibilidade de saponificação, dificuldade de reutilização do catalisador e geração de elevadas quantidades de águas residuárias, atualmente os catalisadores básicos homogêneos tais como KOH, NaOH, metóxido ou etóxido de sódio são os mais empregados industrialmente devido à sua elevada atividade catalítica e ampla disponibilidade. No entanto, não são adequados em processos que utilizam matérias-primas com elevados teores em água e ácidos graxos livres. Nesse aspecto o presente trabalho tem como objetivo avaliar dois tratamentos simples e de baixo custo (centrifugação e degomagem) no óleo de palma bruto para que possa ser empregado de forma eficiente na síntese de biodiesel pela rota etílica empregando catálise básica homogênea convencional. Espera-se que com a retirada de ceras e fosfatídeos através da separação simples e da precipitação dos fosfatídeos, haja melhora nos aspectos físico-químicos do óleo, permitindo a obtenção de elevados rendimentos de transesterificação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

As matérias-primas utilizadas nas reações de transesterificação foram: óleo de palma bruto e refinado obtido comercialmente (Agropalma-PA), álcool etílico anidro (Synth) e hidróxido de potássio (KOH) em pellets (Synth). Os reagentes empregados nas análises de acidez e peróxido foram de grau analítico.

### 2.2. Caracterização do óleo e do biodiesel

Todas as análises físico-químicas (índice de acidez e de peróxido) foram determinadas pela metodologia oficial descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (Instituto Adolfo Lutz, 2008) e realizadas em triplicatas. Índice de Peróxido (IP): Em um erlenmeyer de 125 mL foram colocados 1g da amostra. Em seguida, adicionou-se 6 mL de solução ácido acético e clorofórmio 3:2 (v/v) e 0,1 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Agitou-se por cerca de 2 minutos. Em seguida, adicionou-se 40 mL de água destilada e 0,1 mL de solução de amido a 1%. Procedeu-se à titulação com solução de tiosulfato de sódio a 0,01 M até a mistura ficar transparente. Índice de Acidez (IA): Em um erlenmeyer de 125 mL colocou-se 2 g da amostra. Adicionou-se 30 mL de solução éter etílico e álcool etílico 1:1 (v/v). Agitou-se até a completa diluição da amostra. Foram adicionados ao sistema 3 gotas do indicador fenolftaleína. Procedeu-se a titulação com solução de KOH (0,1N) até o surgimento da coloração rósea, estável por 30 segundos.

As análises de viscosidade, densidade e umidade foram determinadas conforme norma da ANP (ANP, 2014) para biodiesel. Viscosidade: A viscosidade dinâmica foi determinada por viscosímetro Brookfield modelo LVDV-I Prime (Brookfield Engineering Laboratories, Estados Unidos), à temperatura de 40 °C. A viscosidade cinemática foi calculada pela divisão simples entre a viscosidade dinâmica e a densidade. Densidade: A densidade foi determinada pela técnica de picnometria a temperatura de 20°C. Mediu-se a massa do picnômetro limpo e vazio. Completou-o com água para a calibração e mediu-se a massa. Em seguida, adicionou-se a amostra e mediu-se a massa. De posse das massas da amostra e do volume do picnômetro, foi possível obter a densidade específica na temperatura estabelecida. Umidade:

Secou-se o cadinho por 1 hora em estufa a 105°C e logo após colocou-o no dessecador com sílica para resfriamento total. Mediu-se a massa do cadinho vazio e então adicionou-se 1,00 g da amostra. O sistema foi colocado em estufa a 105°C e após 1 hora foi para o dessecador até resfriamento à temperatura ambiente. Realizou-se a pesagem. Repetiu-se o procedimento até massa constante. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): A análise de espectroscopia no infravermelho das amostras foi realizada no espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630. As amostras foram inseridas diretamente no equipamento e as análises foram conduzidas na faixa de comprimento de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3. Tratamento do óleo bruto

Os óleos foram submetidos a dois tratamentos, centrifugação e degomagem. Centrifugação: Para separar os sólidos em suspensão, o óleo de palma bruto foi centrifugado a 3500 rpm por 15 minutos em centrífuga SL-700 (Solab). Degomagem: Para retirar ceras e gomas, foi adicionado 3% v/v de água a 70°C ao óleo de palma centrifugado sob agitação mecânica (350 rpm). O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida, centrifugou-se (centrífuga SL-700 Solab) a mistura novamente (3500 rpm, 15 minutos) para separação da fase aquosa.

### 2.4. Reação de transesterificação e purificação dos ésteres etílicos

O meio reacional foi composto por óleo de palma (bruto, centrifugado, degomado e refinado) e etanol anidro em uma razão molar de 1:9 (óleo:álcool) com adição de 2% m/m (em relação à massa de óleo) de catalisador homogêneo KOH. Em quatro balões de fundo redondo de 250 ml o KOH foi adicionado ao etanol e mantido sob agitação magnética até completa dissolução. Logo em seguida, o óleo de palma (bruto, centrifugado, degomado e refinado) previamente aquecido a 45°C foi adicionado a solução álcool/catalisador e mantidos sob agitação magnética e aquecimento a 45°C em banho de glicerina por 30 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicata. Decorrido esse período, o produto obtido foi colocado em um funil de separação para separar as fases contendo glicerol e os ésteres etílicos. O glicerol foi descartado. Para a purificação dos ésteres etílicos, ainda no funil de separação foi adicionada uma quantidade de água (um terço do volume do líquido obtido). A mistura foi agitada levemente e deixada em repouso por 24 h para separação das fases. A fase inferior (aquosa) foi descartada. Esse procedimento foi realizado em triplicata. O etanol residual contido na fase superior (ésteres etílicos) foi evaporado em rotaevaporador (15 min, 90 °C). Por fim, adicionou-se sulfato de sódio anidro ao biodiesel obtido para retirada da água residual.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Caracterização do óleo de palma

A fim de avaliar o efeito dos tratamentos realizados sobre a matéria-prima lipídica bruta, a mesma foi caracterizada antes e após os tratamentos. Para fins de controle, as mesmas análises foram realizadas também no óleo de palma refinado (comercial). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

A análise físico-química da matéria prima é uma etapa muito importante uma vez que estas características podem influenciar no tipo de processo a ser utilizado e na qualidade final do biocombustível.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do óleo de palma bruto, centrifugado, degomado e refinado

Análises	Óleo Bruto	Óleo Centrifugado	Óleo Degomado	Óleo Refinado
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	10,28 ± 0,17	10,16 ± 0,07	10,37 ± 0,10	1,00 ± 0,07
Índice de Peróxido (meq/ kg óleo)	21,50 ± 0,7	18,00 ± 0,00	25,50 ± 0,71	16,00 ± 4,24
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	882,36 ± 3,05	888,76 ± 0,93	898,96 ± 1,55	886,40 ± 0,65
Viscosidade Dinâmica (cP)	45,09 ± 0,07	34,10 ± 0,20	33,15 ± 0,07	33,40 ± 0,10
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	55,59 ± 0,08	38,31 ± 0,24	36,88 ± 0,08	37,68 ± 0,16
Umidade (%)	0,05 ± 0,12	0,01 ± 0,13	0,13 ± 0,06	0,00

Conforme descrito na Tabela 1, os tratamentos realizados não conseguiram reduzir a acidez no óleo bruto que ficou em torno de 10 mgKOH/g óleo, dez vezes acima do obtido para o óleo de palma refinado. Isso indica que o processo de degomagem não é capaz de remover os ácidos graxos livres, havendo a necessidade de adicionar um processo de neutralização com um reagente básico. Altos índices de acidez e água podem dificultar ou mesmo inviabilizar o processo de produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino favorecendo a reação paralela à reação de transesterificação que é a saponificação. No entanto, segundo a Resolução nº 184 da ANVISA (2005) (Agência de Vigilância Sanitária) esse valor está dentro do limite estabelecido que é de 10mgKOH/g óleo.

Com relação ao índice de peróxido, houve uma pequena redução após a centrifugação do óleo bruto, que passou de 21,5 para 18 meq/kg óleo. Entretanto, após a etapa de purificação por degomagem, o IP aumentou para 25,5 meq/ kg óleo, indicando que o tratamento foi prejudicial a amostra bruta. Além disso, o óleo refinado também apresentou elevado IP de 16 meq/kg óleo, provavelmente pelo elevado tempo de armazenamento em condições não ideais, o que contribuiu para o aumento da oxidação do óleo. Esses valores encontram-se acima do estabelecido pela Resolução nº 184 da ANVISA (2005), que estabelece IP máximo de 10 meq/kg para óleos refinados e 15 meq/kg para óleos não refinados.

Os valores de densidade encontrados foram semelhantes para os óleos tratados e não tratados, na faixa de 882 a 898 kg/m<sup>3</sup>. Por outro lado, a umidade aumentou de 0,01 % (óleo centrifugado) para 0,13% para o óleo purificado, indicando que a água residual não foi removida completamente após o tratamento por degomagem. Quanto a viscosidade cinemática, houve redução do valor obtido após os tratamentos realizados, passando de 55,6 mm<sup>2</sup>/s (óleo bruto) para a faixa de 36-37 mm<sup>2</sup>/s para os demais óleos tratados e refinado.

### 3.2. Análises Físico-Químicas do Biodiesel

A caracterização dos óleos de palma bruto, tratados e refinados mostrou que os óleos não exibem condições físico-químicas ideais para síntese de biodiesel pela catálise básica homogênea. Entretanto, com intuito de avaliar a possibilidade da utilização de matérias-primas deterioradas na produção de biodiesel sem afetar a qualidade do produto obtido, foram

realizadas reações de transesterificação empregando esses óleos como matéria-prima lipídica, pela catálise básica homogênea. Os valores para as propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do biodiesel a partir do óleo de palma bruto, centrifugado, degomado e refinado.

Caracterização	Biodiesel Bruto	Biodiesel Centrifugado	Biodiesel Degomado	Biodiesel Refinado
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	0,31 ± 0,03	0,38 ± 0,07	0,26 ± 0,03	0,07 ± 0,03
Índice de Peróxido (meq/ kg óleo)	0,75 ± 0,07	0,33 ± 0,04	0,48 ± 0,04	0,43 ± 0,04
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	906,2 ± 21,71	852,5 ± 14,57	884,30 ± 9,47	826,24 ± 25,77
Viscosidade Dinâmica (cP)	5,54 ± 0,02	5,79 ± 0,01	5,82 ± 0,01	3,65 ± 0,01
Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	6,11 ± 0,02	6,79 ± 0,01	6,58 ± 0,01	4,42 ± 0,02
Umidade (%)	2,55 ± 2,03	2,48 ± 0,25	1,87 ± 0,80	3,28 ± 1,04

Apesar da má qualidade apresentada pelas matérias-primas, verifica-se pelos dados da Tabela 2 que a análises físico-químicas das amostras de biodiesel obtidas apresentaram resultados satisfatórios. O índice de acidez obtido foi de 0,07 a 0,38 mg KOH/g óleo, o que atende a especificação da Resolução ANP nº 45 (2014), que estabelece que o limite máximo de acidez do biodiesel deve ser de 0,5 mg KOH/g óleo. O índice de peróxido também apresentou uma drástica redução para valores de 0,33 a 0,75 meq/kg óleo, indicando que todas as amostras obtidas não apresentam deterioração oxidativa.

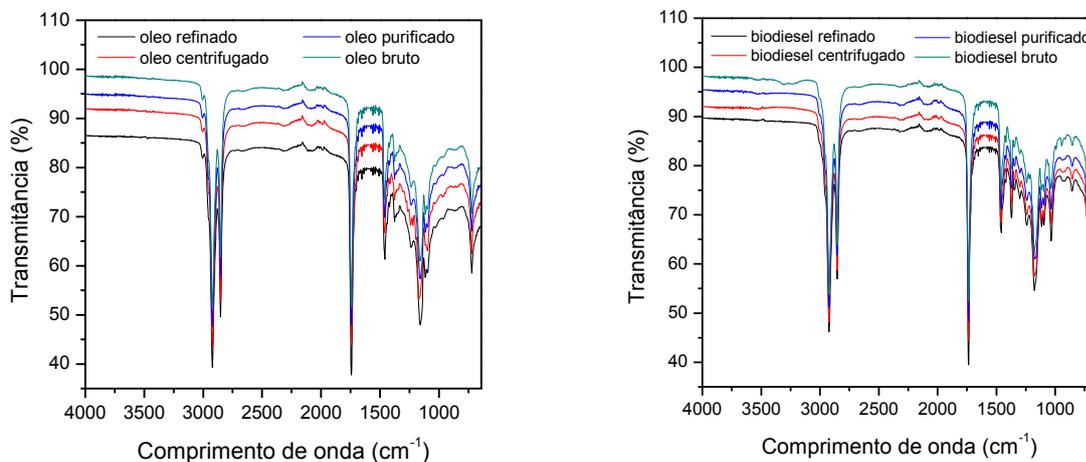
Com relação a densidade a 20°C as amostras de biodiesel encontram-se dentro das especificações da ANP (2014), que limita em 850 a 900 kg/m<sup>3</sup>. Entretanto, os valores de umidade que indicam o teor de água contido nas amostras variaram entre 1,87 a 3,28 %, considerados elevados para os padrões na norma que estabelece o limite de 0,02%. Os altos teores de água obtidos revelam que o processo de secagem não foi eficiente para remover a água residual proveniente da etapa de purificação.

A viscosidade pode ser usada como um parâmetro para o controle da reação de transesterificação através da redução acentuada da viscosidade da matéria-prima. Verifica-se que, em comparação aos óleos tratados e não tratados, as amostras de biodiesel apresentaram uma redução acentuada da viscosidade (Tabela 2) sendo o menor valor obtido para o biodiesel proveniente do óleo refinado (4,42 mm<sup>2</sup>/s) e os demais variando entre 6,11 a 6,79 mm<sup>2</sup>/s. Esses valores estão bem próximos ao estipulado pela norma ANP que é de 3-6 mm<sup>2</sup>/s.

### 3.3. Espectroscopia FTIR do óleo e do biodiesel

Para avaliar qualitativamente as amostras dos óleos antes e após o tratamento e as amostras de biodiesel obtidas, a análise de FTIR foi realizada e está ilustrada na Figura 1(a,b). Em ambos os casos, observa-se a ocorrência de bandas de absorção características em 3000-2840 cm<sup>-1</sup> correspondentes a deformação axial de grupos metil (C-H) e em 1760 cm<sup>-1</sup> correspondentes a deformação axial da carbonila (C=O). Comparando os espectros verifica-se que nos espectros das amostras de biodiesel (Figura 1b) houve a inserção de uma banda característica de grupos ésteres provenientes de álcool primário (O-C-C) em 1031 cm<sup>-1</sup>, indicando a conversão dos óleos em ésteres etílicos (Silverstein, 1998).

Figura 1 – Espectros dos (a) óleos de palma (bruto, centrifugado, degomado e refinado) e das (b) respectivas amostras de biodiesel.



#### 4. CONCLUSÃO

Tendo em vista a significativa redução de viscosidade e dos índices de acidez e peróxido dos produtos obtidos da transesterificação dos óleos tratados e não tratados, constatou-se a viabilidade da produção de biodiesel pela catálise homogênea convencional a partir de matérias-primas lipídicas não refinadas empregando etanol como agente acilante.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela FAPEMIG.

#### 6. REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Resolução nº45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014.*
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 12 março 2017.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos.* São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- KURNIA, J. C.; JANGAM, S. V.; AKHTAR, S.; SASMITO, A. P.; MUJUMDAR, A. S. Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: A review. *Biofuel Res. J.*, v. 9, p. 332–346, 2016.
- SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYA, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F. X. *Spectrometric identification of organic compounds*, 6th ed. New York: Wiley, 1998.