

# Reesterificação de Óleo Ácido de Macaúba Visando a Produção de Biodiesel

Daniel Bastos de Rezende (UFMG, daniel@deq.ufmg.br), Vânia Márcia Duarte Pasa (vanya@ufmg.br)

**Palavras Chave:** biodiesel de macaúba,, óleo ácido, glicerólise.

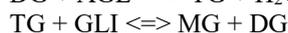
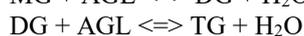
## 1 - Introdução

O biodiesel tem sido usado em larga escala como substituto parcial do diesel de petróleo. Um dos grandes desafios nesta área é a utilização de óleos menos nobres, que não competem com o setor alimentício e que apresentem preços baixos, uma vez que a matéria-prima corresponde a 80% do custo total de produção, segundo Tu et al. (2017).

A rota mais utilizada industrialmente para a produção do biodiesel é a transesterificação homogênea alcalina. Todavia, essa rota requer uma matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres, inferior a 2% em massa.

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), palmeira naturalmente encontrada no Brasil, tem sido apontada como potencial matéria-prima na produção de biocombustíveis devido a sua robustez e elevada produtividade (6000 l óleo/ha/ano). Por ser uma planta nativa, pode ser usada em recuperação de áreas de preservação e em proteção de áreas de nascentes, segundo estudo de Nobre et al. (2014). Porém, a forma extrativista de colheita gera um óleo degradado, com elevada acidez, o que dificulta sua utilização na produção de biodiesel por transesterificação alcalina.

A reesterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo é uma rota com grande potencial para recuperação de óleos degradados, visando a produção de biodiesel. Nesta rota, os ácidos graxos livres (AGL) reagem com o glicerol (GLI), formando monoglicerídeos (MG), diglicerídeos (DG) e triglicerídeos (TG):



Como as reações são reversíveis, a água gerada deve ser continuamente removida a fim de se deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, conforme reportado por Felizardo et al. (2011).

O objetivo deste trabalho foi reduzir a acidez de uma amostra degradada de óleo de macaúba através da sua reesterificação e posterior obtenção de biodiesel via transesterificação com metanol (catálise homogênea alcalina).

## 2 - Material e Métodos

As reações de reesterificação foram conduzidas em um reator de aço inoxidável com fluxo de nitrogênio de 1,0 L/min para remoção da água formada e para manter o meio livre de oxigênio, temperatura de  $235 \pm 5$  °C e agitação magnética. Cada reação foi monitorada por 180 minutos, com amostras sendo coletadas a cada 30 minutos para determinação da acidez. Após cada coleta, as amostras foram

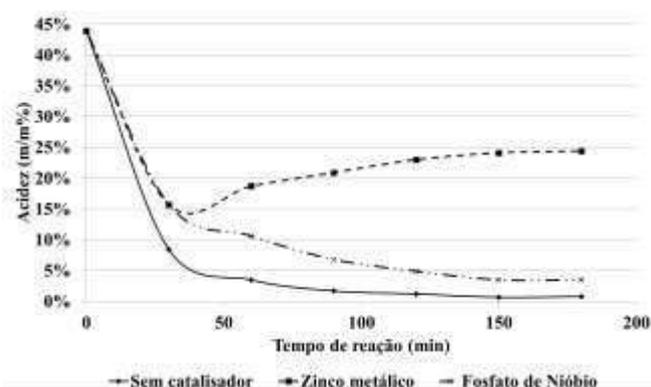
centrifugadas (7000 rpm, 15 minutos) para remoção de sólidos, glicerol, água e catalisador.

Foram realizadas três reações: sem catalisador, com fosfato de níbio (NbOPO<sub>4</sub>) e zinco metálico como catalisadores. Em todas elas, o glicerol foi adicionado em 100% de excesso, considerando que cada mol de glicerol pode reagir com três mols de ácidos graxos livres. O teor de ácidos graxos livres foi determinado por titulação ácido-base conforme AOCS Cd3d-63.10. Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A reação de transesterificação foi realizada com metanol na razão molar de 6:1 (metanol:óleo), 0,5% m/m de NaOH com relação à massa de óleo, a 65 °C por 1 hora, sob agitação vigorosa e refluxo. Após a reação, as fases glicerol e éster foram separadas por decantação e a fase éster foi lavada com água destilada até a remoção total do catalisador. A água residual contida no biodiesel foi removida por rotaevaporação, segundo protocolo de Maddikeri et al. (2012). O teor de éster do produto foi avaliado por Cromatografia Gasosa (CG) (método EN 14103-2011).

## 3 - Resultados e Discussão

A amostra de óleo da polpa do fruto da macaúba utilizada neste trabalho apresentou cor escura indicando forte degradação, além de acidez inicial de 43,90 % em massa de ácido oleico. Sua acidez foi acompanhada durante as reações de reesterificação e os resultados estão apresentados na Figura 1.

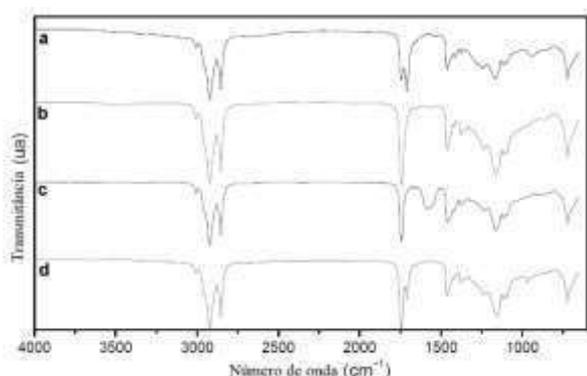


**Figura 1.** Variação da acidez do óleo de macaúba em função dos tempos de reação de reesterificação (sem catalisador e catalisadas com zinco metálico e fosfato de níbio).

Os resultados da cinética das reesterificações apresentados na Figura 1 apontam para a reação sem catalisador como a melhor alternativa para redução da acidez. Nesta reação, foram necessários, aproximadamente, 80 minutos para se atingir o equilíbrio, alcançando um produto com acidez de 0,8% em massa, valor suficientemente baixo para a transesterificação alcalina

homogênea. Reações com zinco metálico e fosfato de nióbio, indicados em literatura como bons catalisadores, apresentaram menores conversões.

A reação com zinco metálico como catalisador apresentou resultado que contradiz a literatura disponível. A acidez reduziu a 15% e, a partir desse valor, voltou a subir até o equilíbrio em 25% em massa de ácido oleico.



**Figura 2.** Espectros FTIR para (a) óleo de macaúba ácido e produtos de reação (b) sem catalisador, (c) com zinco metálico e (d) com fosfato de nióbio após 180 minutos de reação.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR do óleo de macaúba ácido e dos produtos após 180 minutos de reação. No espectro do óleo de macaúba verifica-se a presença de uma banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$  referente C=O de ésteres (glicerídeos) e em  $1712\text{ cm}^{-1}$  referente a C=O de ácidos carboxílicos (ácidos graxos livres) conforme Sousa et al. (2018). Observou-se o desaparecimento da banda de ácidos graxos livres nas reações sem catalisador e com zinco metálico. A redução desta banda foi apenas parcial na reação com fosfato de nióbio, ratificando a baixa conversão obtida nesta reação. Observou-se o surgimento de uma nova banda em  $1536\text{ cm}^{-1}$  na reação com zinco metálico, associada a presença de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) [Hermans et al.]. Esta banda indica a formação de sabão de zinco durante a reação, o que é evidenciada na sobreposição das bandas em  $1465\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação simétrica do grupo  $\text{COO}^-$ .

Com relação à formação do sabão de zinco, o comportamento da acidez apresentado na Figura 1 para esta reação pode ser explicado conforme se segue. Inicialmente, durante os primeiros 30 minutos de reesterificação, a reação entre o glicerol, mono- e diglicerídeos com os ácidos graxos livres ocorreu de forma intensa, reduzindo a acidez e formando água como subproduto. A água formada oxidou o Zn metálico a  $\text{Zn}^{2+}$  que, por sua vez, reagiu com ácidos graxos livres, formando o carboxilato de zinco. Após os primeiros 30 minutos, o carboxilato de zinco reagiu com o excesso de água ainda não purgada do meio, produzindo o ácido, aumentando a acidez. Comportamento semelhante não foi observado para o fosfato de nióbio devido a sua baixa solubilidade e lixiviação para o meio reacional.

Observou-se a partir da Figura 2, que não houve aumento de intensidade da banda em  $3008\text{ cm}^{-1}$ , indicando que as insaturações dos triglicerídeos continuaram presentes após as reações, sem variações significativas, sugerindo que o óleo não sofreu degradação, nem polimerização.

O óleo obtido na reação de reesterificação não catalisada foi utilizado para a produção de biodiesel por

transesterificação alcalina homogênea. Após a transesterificação, o teor de éster foi determinado por cromatografia gasosa, obtendo-se em valor de 98,4%, resultado em conformidade com a norma ASTM D 6751-15<sup>a</sup>, indicando êxito no processo como um todo.

#### 4 – Conclusões

A acidez de uma amostra degradada de óleo da polpa do fruto da macaúba foi reduzida de 43,9% a 0,8% através de reesterificação do óleo com glicerol, sem a presença de catalisador. O método se mostrou eficiente na recuperação de óleos degradados, sendo uma aplicação adicional para o glicerol gerado na transesterificação.

Uma amostra de biodiesel foi produzida por transesterificação alcalina homogênea a partir do óleo de macaúba reesterificado. O biodiesel produzido apresentou teor de éster de 98,4%, valor em conformidade com os requisitos internacionais de qualidade do biodiesel.

Contrariando a literatura disponível, o zinco metálico não deve ser utilizado com catalisador nas condições de reesterificação testadas, pois pode reagir com o ácido graxo livre produzindo carboxilatos de zinco.

#### 5 – Agradecimentos

Agradecemos ao LEC/UFMG pelo financiamento deste estudo.

#### 6 – Bibliografia

- EVARISTO, A. B.; GROSSI, J. A. S.; PIMENTEL, L. D.; et al. Harvest and post-harvest conditions influencing macaúba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 63–73, 2016.
- FELIZARDO, P.; MACHADO, J.; VERGUEIRO, D.; et al. Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1225–1229, 2011.
- HERMANS, J. J.; KEUNE, K.; VAN LOON, A.; IEDEMA, P. D. An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, n. 7, p. 1600–1608, 2015.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 45, p. 14610–14628, 2012.
- NOBRE, D. A. C.; TROGELLO, E.; BORGHETTI, R. A.; DAVID, R. M. S. S. Macaúba: sustainable palm extraction for biofuel. **Colloquium Agrariae**, v. 10, n. 2, p. 92–105, 2014.
- SOUSA, F. P.; SILVA, L. N.; DE REZENDE, D. B.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; PASA, V. M. D. Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, p. 149–156, 2018.
- TU, Q.; LU, M.; KNOTHE, G. Glycerolysis with crude glycerin as an alternative pretreatment for biodiesel production from grease trap waste: Parametric study and energy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 504–511, 2017.