

Solventes alternativos para desacidificação do óleo de polpa de Macaúba por extração líquido-líquido para produção de biodiesel

Júlia de Barros Dias Moreira (Universidade Federal de Minas Gerais, jbdmoreira@gmail.com), Daniel Bastos de Rezende (Universidade Federal de Minas Gerais, bastos_rezende@hotmail.com) e Vânia Márcia Duarte Pasa (Universidade Federal de Minas Gerais, vmdpasa@gmail.com).

Palavras Chave: óleo de macaúba, desacidificação, extração líquido-líquido.

1 - Introdução

A escolha da matéria-prima a ser utilizada na produção de biodiesel é um dos fatores mais relevantes que influenciam no preço do combustível bem como nas propriedades do produto final (ANUAR; ABDULLAH, 2016). A utilização de óleos com baixo custo e de boa qualidade é essencial para garantir a viabilidade econômica do biocombustível, uma vez que a maior parte do preço final do biodiesel é associada ao custo da matéria-prima (MANAF et al., 2019). Nesse sentido, o uso de óleos não comestíveis, como o óleo de macaúba, apresenta-se como uma alternativa vantajosa, podendo resultar na redução de custos de produção e evitando a competição de mercado com setores alimentícios (AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

A macaúba é uma palmeira nativa de regiões tropicais que apresenta alta produtividade de óleo por área plantada, alta capacidade de adaptação e alta capacidade de recuperação de solos, podendo ser plantada consorciada com outras culturas ou com a agropecuária, como alternativa para recuperação de áreas degradadas (CÉSAR et al., 2015; PIRES et al., 2013). Entretanto, a colheita e a extração do óleo do fruto da macaúba favorecem processos degradativos, resultando em óleos de polpa com alto teor de ácidos graxos livres (AGLs), o que é indesejável para sua utilização como matéria-prima na produção de biodiesel via transesterificação alcalina (SOUZA et al., 2016). Em contrapartida, AGLs são compostos de grande interesse industrial (REZENDE et al., 2015). Alguns processos de desacidificação de óleos já foram propostos, como a neutralização química com hidróxido de sódio. Porém, nesse tipo de processo, a recuperação dos AGLs se torna inviável, visto que tais compostos reagem com a base formando sabão. Além disso, há grande perda de óleo neutro, devido à hidrólise dos triglicerídeos, assim como à oclusão de óleo no sabão formado (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2005; NUNES et al., 2015).

Considerando o exposto, neste estudo avaliou-se a utilização da extração líquido-líquido como um processo alternativo para remoção dos AGLs do óleo de macaúba. Esse método se baseia na diferença de solubilidade entre os AGLs e os triglicerídeos em um solvente (extratante). Trata-se de um processo vantajoso por apresentar baixo consumo de energia e possível recuperação de todos compostos envolvidos, diminuindo gastos e a geração de resíduos.

2 - Material e Métodos

Os solventes foram escolhidos de acordo com resultados apresentados na literatura, sendo eles: acetonitrila

99,5%, acetonitrila 95%, isopropanol 95%, etanol 95% e mistura de etanol e acetonitrila 1:1. A acidez inicial em ácido oleico do óleo de polpa de macaúba utilizado foi de 4,76 % m/m.

As extrações foram realizadas em batelada, com agitação magnética moderada por 15 minutos, à temperatura ambiente e na proporção entre solvente e óleo de 1:1 em massa. Após as extrações, realizou-se a separação das fases por centrifugação a 7000 rpm por 10 minutos.

As composições das fases foram determinadas a partir da acidez em ácido oleico (AAO) e dos teores de solvente das fases. O teor AAO foi obtido por titulação colorimétrica de acordo com o método AOCS Cd3d-63.10. Já a determinação do teor de solvente no extrato e no refinado foi feita indiretamente por evaporação em estufa a 105°C.

A partir da composição das fases, calcularam-se parâmetros físico-químicos do equilíbrio líquido-líquido: o coeficiente de partição (β) e a seletividade (k), de acordo com as equações químicas 1 e 2, respectivamente, apresentadas na Figura 1.

$$\beta = \frac{(\text{fração em massa de C em E})/(\text{fração em massa de A em E})}{(\text{fração em massa de C em R})/(\text{fração em massa de A em R})} \quad (1)$$

$$k = \frac{(\text{fração em massa de C em E})}{(\text{fração em massa de C em R})} \quad (2)$$

A = alimentação E = extrato (fase rica em solvente)

C = soluto R = refinado (fase rica em óleo neutro)

Figura 1. Equações para cálculo do coeficiente de partição e da seletividade.

O valor de β é inversamente proporcional à quantidade de solvente necessária para promover a separação do soluto. Já a seletividade reflete a efetividade do solvente em remover preferencialmente o soluto da alimentação. Para que haja uma extração líquido-líquido eficaz, a seletividade deve ser maior do que uma unidade (TREYBAL, 1981). Além desses dois parâmetros, calculou-se o coeficiente de partição livre de solvente, que é o coeficiente de partição desconsiderando a contribuição do solvente, sendo um parâmetro mais significativo para avaliar um equilíbrio líquido-líquido. Os parâmetros citados foram utilizados para estudar a eficiência dos solventes testados na extração de AGLs do óleo macaúba.

3 - Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta as composições das fases obtidas após as extrações.

Tabela 1. Composições das fases solvente e óleo após as extrações.

| SOLVENTE | FASES | FRAÇÃO DE SOLVENTE (%m/m) | FRAÇÃO DE ÓLEO (%m/m) | FRAÇÃO DE AGLs (%m/m) |
|-------------------------------|----------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Etanol 95% | Solvente | 94,79 | 3,13 | 2,08 |
| | Óleo | 6,11 | 91,68 | 2,21 |
| Acetonitrila 99,5% | Solvente | 98,68 | 0,15 | 1,17 |
| | Óleo | 8,43 | 88,58 | 2,99 |
| Acetonitrila 95% | Solvente | 98,39 | 0,37 | 1,24 |
| | Óleo | 6,06 | 90,65 | 3,29 |
| Isopropanol 95% | Solvente | 89,88 | 7,56 | 2,56 |
| | Óleo | 18,98 | 78,68 | 2,34 |
| Mistura etanol e acetonitrila | Solvente | 96,72 | 1,19 | 2,09 |
| | Óleo | 9,33 | 87,43 | 3,24 |

A partir das composições das fases, calcularam-se o coeficiente de partição, a seletividade e o coeficiente de partição livre de solvente para as extrações de cada solvente testado. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos obtidos para os equilíbrios líquido-líquido entre os solventes e o óleo ácido de macaúba.

| Solvente | Seletividade (β) | Coefficiente de partição (k) | Coefficiente de partição livre de solvente (k') |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|---|
| Etanol 95% | 27,57 | 0,94 | 16,96 |
| Acetonitrila 99,5% | 231,08 | 0,39 | 27,15 |
| Acetonitrila 95% | 92,34 | 0,38 | 21,99 |
| Isopropanol 95% | 11,39 | 1,09 | 8,76 |
| Mistura etanol e acetonitrila | 47,39 | 0,65 | 17,83 |

Foi possível observar que o equilíbrio líquido-líquido utilizando a acetonitrila 99,5% como solvente apresentou valores de seletividade e de coeficiente de partição livre de solvente consideravelmente maiores, quando comparados aos outros solventes testados. Quanto maior o valor da seletividade, menor é a perda de óleo neutro, resultando na obtenção de compostos de maior pureza e na obtenção de maior quantidade de óleo neutro. Quanto maior o valor de coeficiente de partição livre de solvente, menor a quantidade de solvente necessária para extrair uma mesma quantidade do composto de interesse (TREYBAL, 1981). Valores altos de seletividade e coeficiente de partição livre de solvente são duas características desejáveis para viabilizar o processo de desacidificação de óleos ácidos pelo método de extração líquido-líquido. Sendo assim, pode-se afirmar que a acetonitrila é o melhor solvente nas condições avaliadas, dentre os solventes testados, para extrair AGLs do óleo de macaúba. Além disso, pode-se observar que a maior quantidade de água na acetonitrila implica em redução da eficiência da extração, já que os valores de seletividade e coeficiente de partição livre de solvente diminuem com um aumento da porcentagem de água. Pode-se observar também

que os álcoois testados, etanol e isopropanol hidratados, foram os menos eficientes.

4 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos, foi possível avaliar a eficiência na extração de AGLs do óleo de polpa de macaúba utilizando-se diversos solventes. Concluiu-se que, dentre os solventes testados, a acetonitrila apresentou os resultados mais promissores, sendo muito eficiente na extração proposta. Além disso, concluiu-se também que os álcoois hidratados testados apresentaram os piores resultados, sendo pouco eficientes para serem utilizados no processo de desacidificação. Trabalhos futuros devem focar em um estudo do equilíbrio líquido-líquido do óleo ácido de macaúba, com maiores valores de acidez, com a acetonitrila, a fim de se obter um processo eficiente para remoção dos AGLs e obtenção de um óleo neutro adequado para produção de biodiesel via transesterificação alcalina.

5 – Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP; à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

6 - Bibliografia

- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 90, 356-369.
- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 58, 208-223.
- BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils - A review. *Journal of Food Engineering* **2005**, 69, 481-494 v.
- CÉSAR, A. D. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 49, 1213-1220.
- MANAF, I. S. A. et al. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. *Energy Conversion and Management* **2018**, 185, 508-517.
- NUNES, A. A. et al. Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2015**, 2036-2043.
- PIRES, T. P. et al. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Industrial Crops and Products* **2013**, 44, 200-210.
- REZENDE, D. B. DE et al. Kinetic Modeling of Esterification Reaction of Free Fatty Acids Present in Macauba Oil Using a Cationic Resin as Catalyst. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2015**, 9, 153-161.
- SOUZA, G. K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. *Fuel* **2016**, 165, 360-366.
- TREYBAL, R. E. Mass-Transfer Operations. 3rd. ed. Singapura: McGraw-Hill Book Company, 1981.