



PRODUÇÃO DE BIODIESEL DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA POR CATÁLISE HETEROGÊNEA E APLICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Thiago Luiz Belo Pasa¹; Janaína Fernandes Medeiros¹; Jéssica Violin Berni¹; Fernanda
Naiara Campos de Almeida¹; Nehemias Curvelo Pereira¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química – thiagopasa@hotmail.com

RESUMO

O biodiesel surge como alternativa para o diesel, sua produção pode ser feita com várias matérias primas e a busca por um produto mais barato e não competitivo com a alimentação, destaca o óleo da polpa de macaúba. A resina ácida Amberlyst 15 utilizado como catalisador heterogêneo ácido pode tornar viável a utilização do óleo da polpa de macaúba que tem um alto teor de acidez ($45,31 \pm 0,32$ mgKOH/g óleo). Foi realizada uma caracterização completa do óleo e a reação para a produção de ésteres etílicos foi feita em reator Parr. Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta para otimização do processo de produção. As variáveis estudadas foram razão molar (4:1 – 14:1), temperatura (80 – 180 °C) e massa de catalisador (1 – 20%). Os resultados indicam que o óleo contém características favoráveis para produção de biodiesel, dentro do planejamento DCCR foi possível obter teores de 88,9% em ésteres etílicos.

Palavras-chave: Biodiesel, macaúba, Amberlyst 15, reator parr.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade em que vivemos é altamente dependente da energia fóssil, fontes como petróleo, carvão e gás natural [SARKAR *et al.*, 2011]. A matéria prima é um dos principais pontos para produção de biodiesel e se deve levar em conta alguns fatores como, o valor agregado em alguns tipos de óleos, podendo impactar no preço final do biodiesel, o percentual de óleo no grão e a produção de grãos por área, a facilidade agrícola de cada região e principalmente a produção de biodiesel por fontes não alimentares [QUINTELLA *et al.*, 2009].

O óleo da polpa é constituído principalmente de ácido oleico e palmítico, sendo o óleo com maior potencial para a fabricação de biodiesel [CARGNIN *et al.*, 2008].

Catalisadores sólidos são utilizados com o intuito de aprimorar o processo de produção de biodiesel, sendo considerado

uma alternativa promissora e, atualmente, a mais estudada [HELWANI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010].

As principais vantagens relacionadas ao uso é o fato de serem insensíveis ao alto teor de ácidos graxos livres presentes no óleo, como é o caso da macaúba e a possibilidade de promover reações de esterificação e de transesterificação simultaneamente [KULKARNI e DALAI, 2006]. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura [COUTINHO *et al.*, 2003]. Chavan *et al.*, [2002] e Modrogan *et al.*, [2009] reportaram que a resina Amberlyst-15 atua como catalisador ácido de Brønsted-Lowry. Os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions.



O trabalho teve como objetivos utilizar e caracterizar o óleo da polpa da macaúba, produzir ésteres etílicos utilizando a Amberlyst 15 como catalisador e empregar a metodologia de superfície de resposta para determinação da melhor condição experimental.

2. METODOLOGIA

Nos experimentos para o acompanhamento do óleo da polpa de macaúba armazenado a 25°C, e para a obtenção de ésteres etílicos foi utilizado o óleo da polpa [mesocarpo] de macaúba pertencente à família Arecaceae, espécie *Acrocomia aculeata* [Jacq.] Lodd. Ec Mart. O óleo foi obtido da Associação dos Pequenos Produtores de Riacho Dantas de Monte Claros – MG. Suas características físico-químicas foram determinadas conforme a metodologia oficial AOCS [American Oil Chemist's Society]. O catalisador utilizado foi a resina ácida Amberlyst 15.

2.1. Caracterização do Óleo da Polpa

A determinação do índice de acidez foi realizada conforme o método oficial da AOAC - 940-28. O índice de saponificação foi determinado de acordo com a norma AOCS Cd 3-52.

O teor de umidade foi determinado utilizando-se um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade controle KF-1000, pelo método ASTM D – 4377.

Para o estudo do comportamento reológico do óleo foi utilizado um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III.

Para a determinação da massa específica foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000.

2.2. 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

transesterificação foi utilizado etanol etílico anidro 99,8%, Amberlyst 15 como catalisador, sendo a quantidade adicionada calculada sempre em relação à massa do óleo. A metodologia de superfície de resposta foi aplicada para determinar a melhor condição experimental. Os parâmetros definidos tem uma resposta em teor em ésteres. Utilizou-se um reator PARR 4842, sob pressão e agitação constante de 70 psi e 700 rpm respectivamente em um tempo reacional fixo de 8 horas.

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 ésteres etílicos e da água foi realizada por decantação.

Após a decantação e separação, com a fase superior da etapa de purificação dos ésteres etílicos, foi feita lavagens com água destilada a 85°C. Para eliminar a umidade, as amostras foram submetidas em um evaporador rotativo a 85°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°C, com aquecimento até 160°C a 8 C/min e 230°C a 3,5°C/min. A temperatura do detector foi mantida em 220°C e a do injetor em 260°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 23:0 Tricosanoato de metila [Sigma-Aldrich]. Este éster foi escolhido como PI por não ter sido identificado como componente da amostra de ésteres produzidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As determinações das características físico-químicas de um óleo vegetal são necessárias para importantes considerações na escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados. Na Tabela 1 são apresentadas características do óleo da polpa de macaúba.

Tabela 1: Características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba.

Parâmetros	Resultados	Método
Índice de Acidez (mgKOH/g de óleo)	45,31 ± 0,32	AOAC-948-28
Índice de Saponificação (mgKOH/g de óleo)	197,77 ± 0,42	AOCS Cd 3-52
Teor de Umidade (%)	0,188 ± 0,005	ASTM D - 4377
Viscosidade cinemática 40°C (mm ² /s)	33,01 ± 0,001	Reômetro Brookfield
Densidade (g/cm ³)	0,914 ± 0,001	Anton Paar DMA 5000

O óleo da polpa da macaúba depois do pré tratamento e filtração, apresentou

um índice de acidez conforme [SOUZA et al., 2013], esse valor é maior do que o recomendado por Freedman et al. [1984] para a utilização de transesterificação alcalina.

O índice de saponificação ficou de acordo com Souza et al. [2013] [178,53 mgKOH/g de óleo] e Silva [2009] [201,13 mgKOH/g de óleo], esse resultado é um indicativo do comprimento da cadeia de ácido graxo.

O teor de umidade, que foi realizado pelo método de Karl – Fisher, é um dos principais indicativos da qualidade do óleo para consumo ou combustível, segundo Amoedo e Muradian [2002]. Os resultados para essa análise estão de acordo com a literatura [SOUZA et al., 2013].

A viscosidade e a densidade estão de acordo com [SOUZA et al., 2013], essas características, principalmente a viscosidade, é um indicativo para a difusividade do catalisador dentro do óleo, complementando a rotação do reator.

A utilização do planejamento experimental DCCR 2³, juntamente com a metodologia de superfície de resposta possibilita em 17 experimentos, sendo 3 repetições do ponto central, determinar a melhor condição experimental dentro dos valores impostos para a produção de ésteres etílicos. Na Tabela 2 mostra as condições dos experimentos e o resultado para cada produção em batelada utilizando o reator Parr.



Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial e os resultados obtidos das variáveis para análise da produção de ésteres etílicos do óleo da polpa de Macaúba.

Ensaio	Variáveis			Resultados
	Temp. °C	Catalisador %	Razão álcool/óleo	Teor de ésteres etílicos (%)
1	160	16,2	12,0	66,2
2	160	16,2	6,0	55,2
3	100	16,2	12,0	56,9
4	100	16,2	6,0	53,0
5	160	4,8	12,0	61,6
6	160	4,8	6,0	33,6
7	100	4,8	12,0	74,5
8	100	4,8	6,0	18,2
9	130	20	9,0	89,1
10	130	1	9,0	85,0
11	130	10,5	14,0	77,7
12	130	10,5	4,0	58,7
13	180	10,5	9,0	82,2
14	80	10,5	9,0	12,6
15	130	10,5	9,0	87,5
16	130	10,5	9,0	88,9
17	130	10,5	9,0	86,7

Os dados foram submetidos a análise no software ESTATISTICA 8.0 para obtenção, através da ANOVA, do modelo de regressão e também superfícies de resposta. A equação apresentou 76,19% de confiança para o teor (Equação 1).

A Tabela 3 mostra que para os valores de F calculados maiores que o valor de F tabelado (3,677) as variáveis são estatisticamente significativas ao nível de significância de 95%. Da mesma maneira para os p-valores que são menores do que 5%.

$$Y = - 501,01 + 7,023X_C - 0,102X_C^2 + 32,629X_R - 1,132X_R^2 + 5,662X_T - 0,020X_T^2 - 0,509X_CX_R + 0,002X_CX_T - 0,029X_RX_T \quad [1]$$



Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) para o teor em ésteres obtidos a partir do óleo bruto da polpa de Macaúba.

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor
$X_{C(L)}$	1	164,30	164,30	0,5167	0,4955
$X_{C(Q)}$	1	115,72	115,72	0,3639	0,5653
$X_{R(L)}$	1	1178,65	1178,65	3,7068	0,0955
$X_{R(Q)}$	1	1131,21	1131,21	3,5576	0,1012
$X_{T(L)}$	1	1250,77	1250,77	3,9336	0,0877
$X_{T(Q)}$	1	3403,64	3403,64	10,7042	0,0136
$X_C X_R$	1	565,84	565,84	1,7795	0,2239
$X_C X_T$	1	1,30	1,30	0,0041	0,9507
$X_R X_T$	1	55,44	55,44	0,1743	0,6887
Erro	7	2225,79	317,97		
Total corrigido	16	9349,29			

A Figura 1 mostra o diagrama de Pareto, obtido no planejamento experimental para o teor dos ésteres etílicos obtidos a partir do óleo da polpa. Os valores de p-valor menores que 0,05 indicam que o fator de temperatura [Q] é a única variável estatisticamente significativa a 95% de confiança. Pode-se observar que a temperatura foi a variável que apresentou maior efeito significativo durante as reações.

O efeito da temperatura, sendo a variável que mais influenciou na reação também foi observado por Son *et al.*, (2011), em seu trabalho os autores utilizaram a Amberlyst 15 como catalisador e observaram um efeito positivo da temperatura durante a reação, uma vez que ao variar a temperatura de reação de 80°C para 120°C, os rendimentos aumentaram de 69,9 % para 84 %.

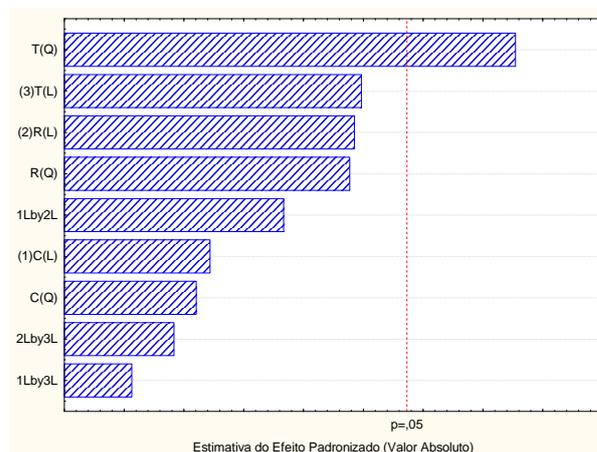


Figura 1: Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial DCCR que avalia os efeitos de cada variável para o Teor.

Para o gráfico de superfície de resposta de razão molar por catalisador (Figura 2) pode-se observar a pouca influência da quantidade de catalisador



quando é utilizada uma razão molar álcool/óleo de 9:1 a 12:1.

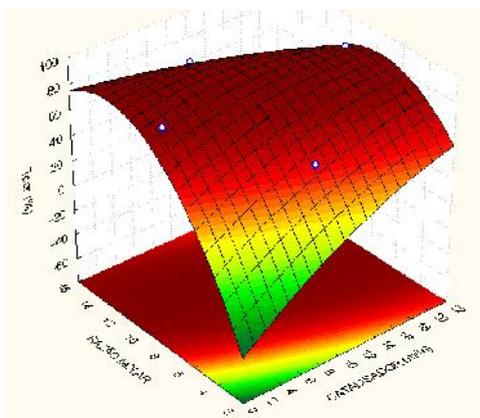


Figura 2: Superfície de resposta da razão molar por catalisador.

O gráfico de superfície de resposta onde se tem a temperatura por catalisador (Figura 3) sugere que a melhor faixa de temperatura, para obter o maior teor em ésteres, está a 120 - 140°C, onde fora dessa faixa de temperatura, a quantidade de catalisador não influencia na obtenção de ésteres etílicos.

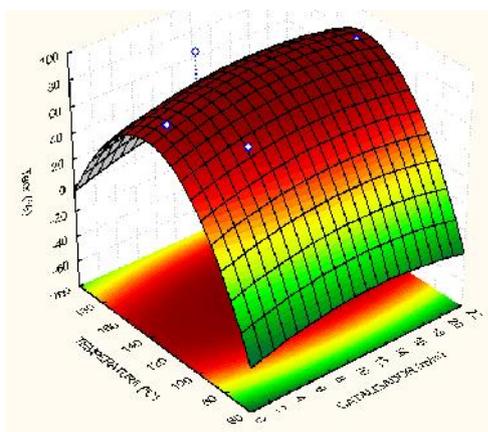


Figura 3: Superfície de resposta da temperatura por catalisador.

Na Figura 4 tem-se a superfície de resposta da temperatura por razão molar, pode-se observar um pico definido, onde a melhor condição ficou nas temperaturas de 120-140°C e uma razão molar de 9:1 – 12:1.

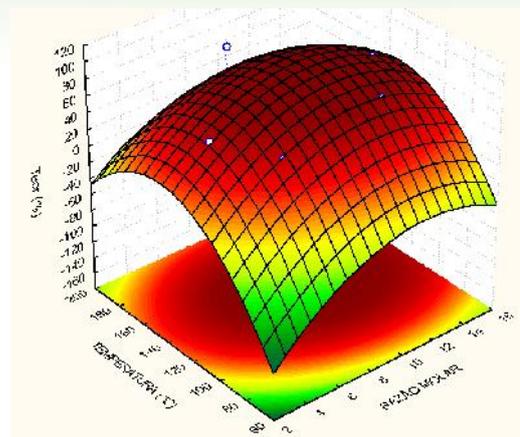


Figura 4: Superfície de resposta da temperatura por razão molar.

Com a utilização do planejamento pode-se verificar que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou na obtenção dos ésteres etílicos.

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir diante das análises de caracterização do óleo da polpa de macaúba que, além de não ser necessária purificação, ela se apresentou com características interessantes para a utilização como matéria prima na produção de biodiesel. A acidez do óleo foi elevada ($45,31 \pm 0,32$), mas, assim como os outros parâmetros, umidade, saponificação, viscosidade e densidade, os resultados ficaram conforme os encontrados na literatura.

Quando se utilizou o reator PARR para a reação, juntamente com a Amberlyst 15 como catalisador, pode-se obter teores próximos a 90%, conforme ensaio 9. Através do diagrama de pareto pode-se verificar que a variável que mais influenciou no processo de produção de ésteres etílicos foi a temperatura. Resultados que podem ser otimizados e melhor compreendidos com a utilização da metodologia de superfície de resposta. Obteve-se para a temperatura de 120-140°C, para uma razão molar de 9:1-12:1 as melhores condições de reação. A quantidade de catalisador foi a variável que menos influenciou, resultado que pode ser comprovado através da comparação entre os ensaios 9 e 16.



A utilização do óleo da polpa de macaúba, sendo uma matéria prima de baixo valor comercial e de grande produção, juntamente com a Amberlyst 15 como catalisador, se mostrou promissora para a produção de biodiesel, obtendo teores próximos de 90%.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

CHAVAN, S. P.; SUBBARAO, T.; DANTALE, S. W.; SIVAPPA, R. **Zinc mediated transesterification of B-ketoesters and coumarin synthesis.** Tetrahedron Letters 43 (2002) 8583–8586

DALAI, A. K.; JACOBSON, K.; GOPINATH, R.M.; MEHER, C. L. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil.** Applied Catalysis B: environmental, n.85, 2008.

MODROGAN, E.; VALKENBERG, M. H.; HOELDERICH, W. F. **Phenol alkylation with isobutene — influence of heterogeneous Lewis and/or Brønsted acid sites.** Journal of Catalysis; v.261(2), p.177-187, 2009.

HELWANI, Z.; OTHMAN M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C. **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review.** Fuel Processing Technology. n. 90., p. 1502–1514, 2009.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. **Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review.** Ind Eng Chem Res. n. 45, n. 2901–2913, 2006.

COUTINHO, F. M. B.; APONTE, M. L.; BARBOSA, C. C. R.; COSTA, V. G.; LACHTER, E. R.; TABAK, Resinas Sulfônicas: Síntese, D.; **Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação.** Departamento de Processos Químicos, UERJ e IMA, UFRJ. 2003

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A. **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

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

SILVA, I. C. C. **Uso de processos combinados para aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba.** Dissertação Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro, 2009.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. **Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst.** Bioresource Technology, v. 102, p. 2130–2132, 2011.

SOUZA, G. K.; FERNANDES, T. C.; FRANCISCO, D. O.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. **Caracterização Físico-Química do Óleo da Polpa da Macaúba.** V simposio de engenharia química. P. 994. 2013.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D., KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment.** Bioresource Technology. 2003.