



## ESTERIFICAÇÃO E TRANESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE POLPA DE ACROCOMIA ACULEATA DE ELEVADA ACIDEZ COM ETANOL EM CONDIÇÕES SUPERCRTICAS

ISBN 978-85-85905-23-1

### Área

Química Verde

### Autores

Smidt, M. (FCQ) ; Rodas, J. (FCQ) ; Correa, L. (FCQ) ; Velazquez, E. (FCQ) ; Rivaldi, D. (FCQ)

### Resumo

Neste trabalho, avaliou-se a esterificação e transesterificação de óleo de polpa de Mokayá (*Acrocomia aculeata*) com etanol em condições supercríticas. A análise do perfil lipídico do óleo mostrou alto conteúdo de ácido oleico (C18:1). A reação para a conversão do óleo foi conduzida em reator Parr utilizando óleo de polpa de alta acidez (56 mg KOH/g) e etanol na relação molar 1:40, em condições de temperaturas elevadas (285 e 315 °C), tempos de reação de 20 e 50 min e agitação de 175 rpm. A maior conversão de óleo de polpa em ésteres etílicos foi obtida nas condições de máxima temperatura e tempo de reação.

### Palavras chaves

*óleo de polpa; Acrocomia aculeata; condição supercrítica*

### Introdução

O fruto de *Acrocomia aculeata*, conhecido no Paraguai como Mbocayá (guarani) tem sido explorado para obtenção de óleo e produtos derivados de interesse comercial desde o século XX. O endosperma (amêndoa) e o pericarpo (casca) do fruto de *A. aculeata* são empregados como fonte de óleo de alta qualidade (alto conteúdo em ácido láurico) e biomassa para obtenção de energia calorífica, respectivamente (FRIEDMMAN, PENNER, 2009). O mesocarpo ou polpa apresenta conteúdo em óleo de 26 a 40% (w/w), entretanto, tem sido pouco utilizado para a obtenção de produtos derivados, principalmente devido à dificuldade de seu processamento e pela elevada acidez do óleo. Neste sentido, óleos de elevada acidez apresentam inconveniente para a obtenção de biodiesel pelo método convencional de catálise básica, uma vez que os ácidos graxos reagem com o catalisador (KOH, NaOH) formando ésteres metálicos de difícil separação (POLICANO et al., 2014) . A aplicação de processos em condições supercríticas sem utilização de catalisadores constitui uma alternativa para contornar o problema de reações de saponificação geradas no processo de produção de biodiesel tradicional (BERNAL et al., 2012). Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de ésteres etílicos a partir de óleo de polpa de *A. aculeata* de alta acidez em condições supercríticas.

### Material e métodos

Óleo de polpa de Mbocayá (*Acrocomia aculeata*) de alta acidez (56 mg KOH/g) foi adquirida da empresa Cavallaro S.A (Capiatá-Paraguai) e submetida a centrifugação a 1600 x g para remoção de sólidos. O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa conforme AOCS Official Method Ce1-62. A

acidez do óleo foi determinada pelo método AOCS Official Method Ca 5a-40. A esterificação e transesterificação simultânea do óleo foram conduzidas em reator Parr 4563, equipado com controlador automático (Parr 4084). A mistura reacional foi composta por óleo de polpa e etanol como agente acilante na proporção 1:40. O reator foi operado em modo descontínuo a 315 y 285 °C, em tempos de reação de 20 e 50 min e agitação de 175 rpm. O rendimento de conversão de óleo de polpa de *A. aculeata* foi determinado conforme metodologia EN-14103, em cromatógrafo de gás SHIMATZU (GC- 2010 PLUS) equipado com detector por ionização e coluna BIO-RAD (30 m; diâmetro: 530 µm). Amostras de 1 µL foram injetadas e H2 foi utilizado como gás de arraste. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

## Resultado e discussão

Na Tabela 1, apresenta-se a composição e características do óleo de polpa de *A. aculeata*. O óleo contém principalmente ácido oleico (C18:1), ácido palmítico (C16:0), junto com uma concentração importante de ácido linoleico (C18:2). O conteúdo de ácidos graxos saturados foi aproximadamente 21% (p/p) com concentrações superiores a 70% (p/p) em ácidos graxos insaturados. Esta composição é favorável para a produção e qualidade de biodiesel, uma vez que alta concentração de ácido oleico confere maior estabilidade ante processos de oxidação (CARVALHO et al., 2018). Os valores de conversão do óleo de polpa de *A. aculeata* em ésteres etílicos em condições supercríticas são apresentados na Tabela 2. O maior rendimento (88,1% p/p) em ésteres etílicos foi observado no ensaio realizado em condições máximas de temperatura (325 °C) e tempo (50 min) de reação. Observa-se ainda o efeito positivo na conversão do óleo com aumento do tempo de reação e temperatura. Em relação à viscosidade do produto, nota-se ainda na Tabela 2 que este parâmetro diminuiu com o aumento da conversão do óleo de polpa de *A. aculeata*. Navarro-Diaz et al. (2014), utilizando óleo de polpa de *A. aculeata* e condições supercrítica e modo contínuo, reportaram rendimento em ésteres etílicos de 69,6% (p/p). Os rendimentos obtidos no presente trabalho são superiores a 80%, entretanto, para que os ésteres etílicos sejam utilizados como biocombustíveis devem cumprir as normativas que estabelecem concentrações de ésteres superiores a 96% (p/p). Estudos para a otimização da produção de ésteres de polpa de óleo vem sendo realizados.

**Tabela 1** – Composição do óleo de polpa de *Acrocomia aculeata* e propriedades.

| Propriedade            | Valor |
|------------------------|-------|
| Ácido graxo (%)        |       |
| Caprilico, C8:0        | 0,49  |
| Caprico, C10:0         | 0,30  |
| Laurico, C12:0         | 1,95  |
| Mirístico, C14:0       | 0,64  |
| Palmitico, C16:0       | 15,02 |
| Palmitoleico, C16:1    | 3,27  |
| Estearico, C18:0       | 1,81  |
| Oleico, C18:1          | 58,23 |
| Linoleico, C18:2       | 0,00  |
| Alfa-Linolenico, C18:3 | 2,21  |
| Heneicosanoico, C21:0  | 0,43  |
| Saturados              | 20,51 |
| Insaturados            | 64,13 |
| Acidez (mgKOH/g)       | 56    |
| Umidade (%)            | >1    |

**Tabela 2** - Rendimentos de ésteres etílicos obtidos de óleo polpa de *A. aculeata* em diferentes condições de reação supercrítica.

|   | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Ésteres Etílicos (%) | Viscosidade (cP) |
|---|------------------|-------------|----------------------|------------------|
| 1 | 315              | 20          | 86,3                 | 7,85             |
| 2 | 315              | 50          | 88,1                 | 7,68             |
| 3 | 285              | 20          | 82,2                 | 8,40             |
| 4 | 285              | 50          | 85,8                 | 7,98             |

## Conclusões

A conversão de óleo de polpa do fruto da palma *A. aculeata* contendo alta acidez apresentou rendimento máximo de 88% em ésteres etílicos. Isto demonstra o potencial de processos supercríticos na esterificação e transesterificação simultânea de óleo de alta acidez e umidade para a obtenção de ésteres etílicos. Estudos para a obtenção de ésteres etílicos a partir de óleo de polpa de *A. aculeata* em modo contínuo e condições supercríticas se encontram em fase de desenvolvimento.

## Agradecimentos

Ao Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) – Programa PROCIENCIA – Proyecto 14-INV-093 pelo apoio financeiro.

## Referências

BERNAL et. al. Supercritical Synthesis of Biodiesel. *Molecules* 2012, 17, 8696-8719; doi:10.3390/molecules17078696.

CARVALHO, A.K.F.; BENTO, H., RIVALDI, J.D.; CASTRO, H.F. Direct transesterification of *Mucor circinelloides* biomass for biodiesel production: Effect of carbon sources on the accumulation of fungal lipids and biofuel properties. *Fuel*, 234, 789-796, 2018.

FRIEDMMAN, A.; PENNER, R. Biocombustibles- alternativa de negocios verdes. 2009. p.78. Disponível: <http://www.mag.gov.py/usaidd/biocombustibles-alternativa-negocios-verdes> 2009.pdf

NAVARRO-DIAS, H.J., GONZALEZ, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIAN, I., HENSEA, H.; OLIVEIRA, W. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *Journal of Supercritical Fluids*, 93, 130-137, 2014.

POLICANO, M.; MARTIN, L.; CARNEIRO, L., RIVALDI, J.D.; CASTRO, H.F. Desenvolvimento de catalisador óxido de nióbio sulfatado para a síntese de ésteres etílicos a partir óleo de elevada acidez. Anais – XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química 2014, Florianópolis – Brasil.

## Patrocinadores



## Apoio



## Realização

