



Avaliação do potencial dos óleos da macaúba (*Acrocomia aculeata*) como fonte de ácidos graxos precursores para a produção de ésteres metílicos *via* reação de transesterificação por catálise heterogênea

Alice Lopes Macedo¹, Bárbara Gonçalves Rocha², Ricardo Salviano dos Santos³, Márcio César Pereira⁴, José Domingos Fabris⁵

¹Universidade federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFMG (alicesm@hotmail.com), ²UFVJM (barbara.rocha@ufvjm.edu.br), ³UFVJM (ricardo.farm@yahoo.com.br), ⁴UFVJM (mcpqui@gmail.com), ⁵UFVJM (jdfabris@gmail.com)

Resumo

A matriz global de produção ou consumo de energia é principalmente sustentada em fontes não renováveis, como carvão e petróleo. Fontes alternativas de energia, capazes de reduzir a demanda por combustíveis fósseis e dos impactos ambientais correspondentes, incluem o bioquerosene e o biodiesel. O presente trabalho foi dedicado à avaliação do potencial do óleo de macaúba como fonte de precursores químicos para a síntese de ésteres metílicos, de cadeias moleculares de carbono mais curtas ou mais longas, que possam, respectivamente, constituir o bioquerosene ou biodiesel. Os ésteres foram produzidos por transesterificação de triacilglicerídeos dos óleos da amêndoa e da polpa do fruto da macaúba com um catalisador heterogêneo à base de sílica, óxido de ferro e iodeto de potássio. As reações foram conduzidas em sistema de refluxo com metanol e óleo de macaúba na razão molar de 30:1, com 4,5% de catalisador, em relação à massa do óleo. Os produtos das reações foram monitorados por cromatografia de camada delgada. A reação com o óleo da polpa da macaúba não produziu ésteres. A mistura de ésteres do óleo da amêndoa foi identificada em cromatógrafo de fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas. Os resultados da análise dos ésteres metílicos por CG/EM mostraram que cerca de 38 massa% dos ésteres da amostra têm cadeias moleculares de 8 a 12 carbonos, componentes leves que podem constituir *bioquerosene*. Os resultados demonstram uma perspectiva promissora para a síntese de biocombustíveis líquidos, alternativos tanto para o querosene de petróleo, utilizado na aviação, como para o diesel, através do óleo da amêndoa da macaúba.

Palavras-chave: Bioquerosene, Biodiesel, Energia Renovável.

Área Temática: Tema 2- Biocombustíveis.



Evaluation of oils from macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm as potential sources of fat acids as precursors for the production of methyl esters *via* transesterification reaction by heterogeneous catalysis

Abstract

The current global energy matrix is mainly based on non-renewable sources, such as coal and oil. Some alternative energy sources, including biodiesel and bio-kerosene, are thought to reduce the current demand of fossil fuels and to reduce their consequent harmful environmental effects. This study was addressed to the evaluation of the macaúba oils as a potential precursor to the synthesis of methyl esters of short and long carbon molecular chains to compose the biokerosene and the biodiesel, respectively. The pulp and kernel oils from the macaúba fruit were used as precursor source media for transesterification reactions with a heterogeneous catalyst based on silica, iron oxide and potassium iodide. The reactions were conducted by refluxing methanol and the macaúba oils at a molar ratio of 30:1 with 4.5% catalyst relative to the mass of the oil. The reaction products were monitored by thin layer chromatography. No ester was formed in the pulp oil macaúba medium. The mixture of esters in the kernel oil medium was chemically identified by gas chromatograph coupled with mass spectrometry. Results from GC/MS show that about 38 mass% of the sample are esters from fatty acids with molecular chains of 8 to 12 carbons, which may constitute light components to the bio-kerosene. These results clearly evidence a promising approach for the synthesis of liquid biofuels, as alternative to both the mineral kerosene used in aviation and for the diesel fuel from the kernel oil from the macaúba fruit.

Key words: Biokerosene, Biodiesel, Renewable Energy.

Theme Area: Theme 2- Biofuel



1 Introdução

A preocupação mundial acerca do meio-ambiente tem impulsionado a busca por energias consideradas mais limpas, principalmente as que são oriundas de fontes renováveis. Essa tendência confronta as principais matérias-primas energéticas utilizadas atualmente, o petróleo, o gás natural e o carvão mineral, todas de origem fóssil, não renovável. A utilização de hidrogênio, vento, sol, água e biomassas surge como alternativa viável para atingir o objetivo da obtenção de energias menos poluentes e agressivas ao meio-ambiente. Os combustíveis líquidos, como biodiesel, etanol e o bioquerosene, vêm se destacando como forma viável de redução da emissão de poluentes.

O Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos (REN21, 2015). Em 2014, o país produziu e consumiu 3,4 bilhões de litros, enquanto os EUA produziram e consumiram 4,8 bilhões de litros. Neste mesmo ano, o biodiesel representou 0,8 % da matriz energética brasileira, com a capacidade instalada das 59 unidades industriais produtoras (até abril de 2015). A perspectiva para 2015 é que a produção e o consumo cheguem a 4,3 bilhões de litros (BRASIL, 2015a).

A Medida Provisória MP 647/2014, de 28 de maio de 2014, convertida na Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, contribuiu para o crescimento da produção de biodiesel no Brasil (BRASIL, 2014). Conforme regulamentado, a porcentagem de biodiesel acrescentado ao diesel de petróleo vendido nos postos de combustível, a partir de 1º de julho de 2014, foi de 6% (B6) e a partir de 1º de novembro de 2014 foi de 7% (B7). Em 2013, as usinas produziram pouco mais de 2,9 bilhões de litros de biodiesel e com o aumento para B6 em julho e para B7 em novembro a demanda de biodiesel cresceu pelo menos 17% no ano de 2014 (BRASIL, 2015b).

O biodiesel já se constitui uma realidade e a necessidade é o fortalecimento do setor produtivo desse biocombustível, através de incentivos econômicos, sociais, políticos e inovações tecnológicas. Seguindo a mesma linha do aumento do uso de combustíveis mais limpos, o setor da aviação também passa por alterações. Atualmente, o principal combustível utilizado é o querosene de petróleo, que é responsável por cerca de 3% das emissões totais de gases de efeito estufa do planeta, sendo esse valor de 12% quando se considera somente o setor de transportes (SIMONI, 2013). De acordo com o Instituto Internacional de Transporte Aéreo, estima-se que até 2020 cerca de 10% do combustível utilizado na aviação deverá ser alternativo. Desta forma, o bioquerosene produzido de fonte renovável surge como principal revés para a redução da dependência de combustível fóssil (SIMONI, 2013).

Segundo a resolução da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis), nº 20 de 24.6.2013, define-se como bioquerosene de aviação, os combustíveis derivados de biomassa renovável destinados ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam o estabelecido no Regulamento Técnico ANP nº 01/2013. Atendendo os parâmetros exigidos pela ANP, se torna um combustível complementar a querosene de origem fóssil, por apresentar características semelhantes em relação às propriedades físicas e químicas.

O bioquerosene pode ser produzido por diversos processos e matérias-primas, como biomassas lignocelulósicas, fontes sacarinas, amiláceas e por transesterificação de óleos vegetais, diferindo do biodiesel somente pelo tamanho da cadeia carbônica dos ésteres constituintes (BONASSA et al., 2014). No Brasil, várias dessas tecnologias estão sendo testadas para produzir biocombustíveis usados em voos de demonstração como alternativas possíveis de biocombustível sustentável. Dependendo da tecnologia de produção de bioquerosene, espera-se uma redução na faixa de 60-80% das emissões de gases de efeito estufa (BRASIL, 2013).



Não há nenhuma matéria-prima isolada ideal para produzir um biocombustível para aviação no Brasil, no entanto a alta produtividade de óleo da palma pode ser mais bem explorada para as condições brasileiras e a pesquisa e desenvolvimento de seus aspectos agrícolas precisam ser incentivadas (HRINAK, 2013). A macaúba (*Acrocomia aculeada*) merece destaque nesse contexto, pois assim como outras palmeiras, possui grande potencial bioenergético.

O trabalho aqui proposto de caracterização e aplicação de óleo de macaúba em reações de transesterificação com metanol e um catalisador heterogêneos à base de sílica, óxido de ferro e iodeto de potássio tem perspectivas particularmente promissoras para produção de ésteres metílicos de alto e baixo peso molecular, viáveis para a utilização como biocombustíveis.

2 Metodologia

Para os testes catalíticos foram utilizados óleos de macaúba, polpa (mesosperma) e amêndoa (endosperma), obtidos na Unidade de Beneficiamento do Coco de Macaúba - UBCM, localizada na cidade de Mirabela – MG. Os óleos da polpa (OPM) e da amêndoa (OAM) foram submetidos a análises físico-químicas de índice de acidez (AOCS, 1990), índice de saponificação (AOCS, 1990) e índice de peróxido (AOCS, 1990).

Para o preparo do catalisador heterogêneo, foram pesados sílica e óxido de ferro na proporção de 10:1. Para cada grama de sílica pesados, foram adicionados 20 mL de uma solução de KI 35%. A mistura foi homogeneizada, filtrada com auxílio de bomba a vácuo, seca em estufa por 4h a 150°C e calcinada a 500°C por 2 horas (MACEDO et al., 2014). O catalisador formado, denominado Si/KI- Fe₃O₄ foi armazenado em dessecador e utilizado nos processos reacionais.

As reações de transesterificação foram conduzidas em sistema de refluxo e manta com aquecimento e agitação magnética, com metanol e óleo de macaúba com razão molar de 30:1 e 4,5% de catalisador em relação à massa do óleo utilizado. Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD), tendo como eluente acetato de etila: hexano (9:1 v/v) e iodo para revelação. Após o término reacional, o catalisador foi separado por filtração com o auxílio de uma bomba a vácuo, a fase líquida foi rotaevaporada e o metanol recuperado. A separação da glicerina e ésteres metílicos foi feita em funil de decantação. A mistura de ésteres foi lavada, seca com sulfato de magnésio e os ésteres produzidos a partir do óleo de amêndoa de macaúba foram identificados em cromatógrafo de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas utilizando GC-MS QP2010 Ultra (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japão), instrumento equipado com coluna capilar de sílica fundida RxI-1 ms (Restek Co.), no Departamento de Química ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais. As estruturas químicas de cada composto foram atribuídas por comparação do espectro de massa experimental com os espectros de massa do software (versão 2.0) da biblioteca NIST / EPA / NIH, disponível na configuração do GC-MS. Os ésteres também foram analisados por índice de acidez (AOCS, 1990), índice de saponificação (AOCS, 1990) e índice de peróxido (AOCS, 1990).

3 Resultados e discussões

A macaúba, uma planta nativa do Cerrado, tem grande potencial bioenergético, sobretudo pelo volume de óleo, estimado em aproximadamente até 5 ton ha⁻¹ (CÉSAR et al., 2015). Em relação à produção de óleo, duas partes do fruto se destacam: a amêndoa e a polpa (Figura 1). O OAM é mais claro e se solidifica a 17°C.



Figura 1- Óleo da amêndoa (endosperma; à esquerda, estado sólido) e da polpa (mesocarpo; à direita, estado líquido) da macaúba, a uma temperatura do ambiente do laboratório de aproximadamente 17 °C.



Fonte: próprio autor.

A determinação da acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Qualquer processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos pode ser induzida por aquecimento ou ação da luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (AGL), que expressam o índice de acidez. A utilização de catalisador básico em reações de transesterificação fica condicionada, além do índice de acidez, à umidade do óleo. Recomenda-se utilizar óleos com índice de acidez de 0,5 % (AGL), ainda que para um limite inferior de 5 % possa-se utilizar a catálise básica (GÉRIS, 2007). O óleo da polpa é caracterizado por ser de baixa qualidade, com índice de acidez de 12,65 %, um valor alto (Tabela 1), sendo sua utilização para a produção de ésteres de ácidos graxos via catálise básica não recomendada. Já o OAM é um óleo com baixo índice de acidez, 2,16% (Tabela 1), adequado para processos catalíticos básicos.

A determinação do índice de peróxido define todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação do óleo. A presença de peróxidos na matriz para produção de ésteres não é desejável. Estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e consequentemente, a degradação do biocombustível. As amostras analisadas apresentaram índices de peróxidos de 35,00 mEq/1000g e 210 mEq/1000g para o OAM e OPM, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1- Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba.

Parâmetros analíticos	OAM	OPM
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,30	25,18
Índice de acidez (% AGL)	2,16	12,65
Índice de peróxido (meq/1000g)	35,00	210
Índice de saponificação (mg KOH/g)	195	240

OAM: óleo da amêndoa da macaúba/ OPM: óleo da polpa de macaúba

O índice de saponificação é a massa (mg) de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama de óleo. Quanto maior o índice de saponificação, mais base será consumida, sendo, portanto, uma matéria-prima não apta a ser utilizada para produção de ésteres via catálise básica, pois haverá formação de carboxilatos. O OAM apresentou índice de saponificação (195 mg KOH/g) similar à maioria dos óleos vegetais



utilizados comumente na alimentação, tornando-o viável para a transesterificação proposta neste trabalho. Para o óleo de algodão, o índice de saponificação estabelecido pela ANVISA encontra-se em um intervalo de 189 a 198 mg KOH/g, para o óleo de amendoim varia de 187 a 196 mg KOH/g, para o óleo de canola vai de 182 a 193 mg KOH/g e para o óleo de soja de 189 a 195 mg KOH/g.

Após a síntese do catalisador e caracterização dos óleos de macaúba, iniciaram-se as reações de transesterificação. Os ésteres metílicos foram obtidos para o OAM com razão molar óleo:metanol de 1:30 e 4,5% de catalisador em relação a massa de óleo. Após 8 h foi detectado total consumo do óleo de partida, através da CCD. A reação foi filtrada para a retirada do catalisador. A solução resultante contendo metanol, ésteres metílicos e glicerina foi concentrada em rota-evaporador para a retirada do excesso de metanol e transferida a um funil para separação por gravidade das fases: ésteres (fase superior) e glicerina (fase inferior). A glicerina foi retirada, a mistura de ésteres metílicos lavada com pequenas porções de água, para a retirada da glicerina residual, e seca com sulfato de magnésio. Como o pH do produto final estava em torno de 7, não foi necessária lavagens com água para neutralização, fator essencial para a redução da geração de efluentes tóxicos no processo produtivo. A mistura de ésteres metílicos seca foi analisada por CG-EM. Nos processos envolvendo o OPM não foi produzido os ésteres.

A observação dos dados referentes à análise dos ésteres metílicos por CG/EM (Tabela 2) permite inferir que cerca de 38 % dos ésteres da amostra têm cadeias moleculares de 8 a 12 carbonos. Destaca-se a presença laurato de metila, um éster de ácido graxo com cadeia com 12 carbonos. Esses ésteres caracterizam-se por poderem ser utilizados em *blends* com o querosene de petróleo, combustível utilizado na aviação. Batistella et al. (2011) descreveu a reação de transesterificação de óleo de côco para a produção de bioquerosene e biodiesel. Para a separação dos ésteres de alto peso molecular (biodiesel) e baixo peso molecular (bioquerosene) foi utilizado um protótipo de destilador molecular, obtendo-se produtos com 99% de pureza.

Tabela 2 -Principais ésteres metílicos presentes no após transesterificação do óleo da amêndoa de macaúba.

Nome do Éster	Tr(min.)	P _e (%)	MM _e	MM _e .P _e (.10 ²)	Estrutura química
N-octanoato de metila (C ₉ H ₁₈ O ₂)	7,191	3,18	158,27	5,03	
Decanoato de metila (C ₁₁ H ₂₂ O ₂)	10,255	3,59	186,33	6,69	
Laurato de metila (C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	13,810	30,40	214,39	65,17	
Miristato de metila (C ₁₅ H ₃₀ O ₂)	16,955	12,43	242,45	30,14	
Palmitato de metila (C ₁₇ H ₃₄ O ₂)	19,540	11,69	270,51	31,62	
Oleoato de metila (C ₁₉ H ₃₆ O ₂)	21,445	33,00	296,55	97,86	
Estearato de metila (C ₁₉ H ₃₈ O ₂)	21,691	5,71	298,57	17,05	
Somatório		100		253,57	

Tr(min.): Tempo de retenção em minutos



Os índices de peróxido, saponificação e acidez foram obtidos para a mistura de éster produzida a partir do OAM. Para a acidez, foi obtido o valor de 1,4 mgHOH/g, que está acima do valor máximo de 0,5 mg KOH/g estabelecido pela ANP pela Resolução N° 14 de 2012. Já para o índice de peróxido, não são estabelecidos limite máximo para o biodiesel, mas estudos reportados por Ferrari e Souza (2009) indicam que um valor superior a 300 meq/1000g é considerado alto para esse biocombustível. Neste estudo, o valor obtido foi de 38 meq/1000g. O índice de saponificação dos ésteres foi de 215 mg KOH/g, sendo que não há parâmetros oficiais que determinem um valor limite.

4 Conclusão

O trabalho apresentado, de produção de ésteres metílicos a partir de óleo de macaúba e catalisador heterogêneo de sílica, KI e óxido de ferro magnético apontam um processo sustentável, por gerar quantidade baixa de efluente e a possibilidade de reaproveitamento do catalisador, características inerentes aos processos heterogêneos, e viável para a síntese de combustíveis líquidos de origem renovável.

A caracterização físico-química do óleo da amêndoa (endosperma) do fruto da macaúba revelou um baixo índice de acidez (2,6 %), valor adequado para utilização na produção de biodiesel via catálise básica. Já o óleo da polpa (mesocarpo) da macaúba, com índice de acidez superior a 12 %, não se mostrou viável para esse tipo de processo. O estudo do biodiesel por CG/EM revela a presença de cerca de 38 % de ésteres metílicos de baixo peso molecular.

Os resultados demonstram uma perspectiva promissora para a síntese do bioquerosene, biocombustível alternativo para o querosene de petróleo, utilizado na aviação, através do óleo da amêndoa da macaúba, uma palmeira nativa do Cerrado brasileiro, com alto potencial bioenergético. Estudos posteriores são necessários para a separação dos ésteres produzidos no processo: biodiesel e bioquerosene, e para os processos de reciclagem e reutilização do catalisador heterogêneo.

5 Agradecimento

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri- UFVJM, especialmente ao Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis, à Faculdade de Medicina e ao Instituto de Ciência e Tecnologia pelo apoio. À Capes, CNPq e Fapemig pelo financiamento da pesquisa.

6 Referências

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W.; SILVA, N. L.; MACIEL FILHO, R. PATENTE PI0803465-6. Bioquerosene e o processo de obtenção do mesmo. 2011.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L.T.; FRIGO, K.D.A.; CUNHA, F.S., LINS, M.A.; FRIGO, E.P.. Bioquerosene: panorama da produção e utilização no Brasil. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* 3, 2014, 97-106.

BRASIL. A Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Acessado em agosto de 2015. 2014.



BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Benefícios Ambientais da Produção e Uso do Biodiesel, 1ed. **2013**.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Boletim Mensal do Biodiesel. Abril de 2015. **2015a**.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos). Julho de 2015. **2015b**.

CÉSAR, A.S.; ALMEIDAS, F.A.; SOUZA, R.P.; SILVA, G.C.; ATABANI, A.E.. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49, **2015**, 1213–1220.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L.. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova* 32, **2009**, 106-111.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Revista Química Nova*, 30, n 5 , **2007**.

HRINAK, D.; KERN, M.; LAFER, C.. Plano de voo para biocombustíveis de aviação no brasil: plano de ação. Fapesp, Boeing e Embraer. **2013**.

MACEDO, A. L.; ALMEIDA, M. T.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SANTOS, R. S.. Preparação e testes químicos de catalisadores heterogêneos compósitos magnéticos a partir de sílica e iodeto de potássio para produção de biodiesel. IN: II Semana de Ciência e Tecnologia: tecnologia e desenvolvimento social. De 14 a 17 de outubro de 2014, Diamantina, Brasil.

REN21. *Renewables 2015 Global Status Report* . Paris: REN21 Secretariat. ISBN 978-3-9815934-6-4. **2015**.

SIMONI, N. W.. Development of a rapid global aircraft emissions estimation tool with uncertainty quantification. Massachusetts Institute of Technology (MIT), **2013**.