

# Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Etanol

## Heterogeneous Esterification of Free Fatty Acids of Macauba pulp oil (*Acrocomia aculeata*) in ethanol

Talita Amábile S. Colonelli<sup>1</sup>; Camila da Silva<sup>2\*</sup>

### Resumo

O presente trabalho buscou avaliar a utilização da argila KSF e resina Amberlyst® 15 como catalisadores na reação de esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs) do óleo da polpa de Macaúba em etanol. Os resultados obtidos mostram que a resina Amberlyst® 15 é mais eficiente na esterificação dos AGLs quando comparados com a argila KSF. Nas reações utilizando a resina verificou-se que as variáveis temperatura e quantidade de catalisador apresentaram efeito positivo e significativo sobre a conversão da reação e os melhores resultados foram obtidos quando adicionados 20% de catalisador ao meio reacional (em relação à massa de AGLs). O efeito do tempo de reação foi avaliado e na temperatura de 80 °C, razão molar (AGL:etanol) de 1:4 e 20% de catalisador, conversões > 90 % são reportadas.

**Palavras-chave:** Óleo de macaúba. Catalisadores heterogêneos. Ácidos graxos livres.

### Abstract

This study aimed to evaluate the utilization of KSF clay and Amberlyst®15 resin as catalysts in esterification reaction of free fatty acids (FFAs) from Macauba pulp oil in ethanol. The results obtained showed that the Amberlyst®15 is most efficient for esterification of FFAs when compared with KSF clay. In the reactions using resin it was found that the variables temperature and amount of catalyst presented positive significant effect on the conversion reaction, and the best results were obtained when 20% of the catalyst added to the reaction (in relation to FFA mass). The effect of reaction time was evaluated and at temperature of 80 °C, molar ratio (FFA: ethanol) of 1:4 and 20% catalyst, conversions > 90% are reported.

**Key words:** Acauba oil. Heterogeneous catalysts. Free fatty acids.

<sup>1</sup> Discente do Mestrado em Bioenergia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná: talitamabili@hotmail.com

<sup>2</sup> Docente do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá; camiladasilva.eq@gmail.com

## Introdução

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, no entanto, essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Isto, aliado ao aumento da demanda por combustíveis e à preocupação com o meio ambiente, proporcionou uma crescente busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Frente a este cenário, o estabelecimento do Programa Brasileiro em Biodiesel incentivou vários estudos para produção de biodiesel usando diferentes técnicas e uma variedade de leguminosas e fontes animais. Comumente, o metanol vem sendo utilizado como álcool (MA; HANNA, 1999; FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007), porém, no contexto brasileiro o etanol é uma escolha natural, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais com uma tecnologia bem estabelecida de produção, plantas industriais com grande capacidade instaladas ao longo do país, e devido ao fato que o etanol é um recurso renovável.

Tratando-se da matéria-prima, atualmente a soja é a mais utilizada, visto que o Brasil está entre os maiores produtores desta oleaginosa (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2010), no entanto, intensificam-se os incentivos para utilização de demais matérias-primas visando com otimismo uma futura liderança mundial do país na produção de biodiesel e a utilização de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios. Além de que, é muito importante que haja diversidade de espécies, isto reduz a capacidade ociosa das indústrias de esmagamento e de extração, que assim passam a receber matérias-primas em vários meses do ano e não apenas após a colheita de uma espécie (SILVA; FREITAS, 2008). Dentre estas alternativas, encontra-se a Macaúba (*Acrocomia aculeata*), a qual apresenta as melhores condições de rendimento em terras de cerrado, praticamente não sofre ataque de

doenças e apresenta elevado teor de óleo, cerca de 30%. A *Acrocomia aculeata* produz um óleo de alta qualidade e é considerada uma matriz oleaginosa com grande potencial para a produção sustentável de biocombustíveis (ABREU et al, 2011).

Diferentes rotas tecnológicas são estudadas para produção de biodiesel. Convencionalmente, as reações de interesse podem ser conduzidas por intermédio de catalisadores químicos homogêneos (ácidos ou bases) ou heterogêneos (químicos ou enzimáticos) (MA; HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; ZHANG et al., 2003). O método químico utilizando catalisadores homogêneos alcalinos é o método mais empregado na produção de biodiesel pela transesterificação de triglicerídeos, pois resulta em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres (KUSDIANA; SAKA, 2001). No entanto, esse processo acarreta inconvenientes referentes à remoção do catalisador, dificuldades na purificação e separação dos produtos da reação, tratamento da água alcalina residual significando altos custos de produção e energia, além de não apresentar tolerância em relação ao percentual de ácidos graxos livres no substrato, estes, quando presentes podem causar vários problemas, dentre eles a formação de sabão, o que leva a emulsões e dificulta a purificação do biodiesel, além de afetar significativamente o rendimento da reação (KUSDIANA; SAKA, 2004; DEMIRBAS, 2008; TALUKDER et al., 2010).

Pelo fato do óleo de macaúba apresentar um elevado percentual de ácidos graxos livres, o processo convencional a partir da transesterificação com catalisador homogêneo alcalino torna-se inviável. Estudos recentes destacam a proposta do processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos em duas etapas para substratos com elevada acidez. A proposta consiste em duas estratégias: (1) esterificação dos ácidos graxos livres e posterior transesterificação dos triglicerídeos (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2005; SUAREZ et al., 2007; BERRIOS et al., 2010; SRILATHA et al., 2010; THANH et al., 2010, CORRO et al.,

2011) e (2) hidrólise dos triglicerídeos seguida da esterificação dos ácidos graxos obtidos (MINAMI; SAKA, 2006; GAN et al., 2010; ROCHA et al., 2010; SOUSA et al., 2010; TALUKDER et al., 2010).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo o estudo da reação de esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs) do óleo Macaúba para produção de ésteres de ácidos graxos por rota etílica utilizando catalisadores heterogêneos (resina Amberlyst® 15 e argila KSF). Avaliou-se o efeito das variáveis de processo (temperatura, razão molar AGL:etanol e percentual de catalisador) sob a conversão dos AGLs, bem como o efeito do tempo de reação. Com este estudo, busca-se reduzir o teor de AGLs no óleo de Macaúba, obtendo um óleo vegetal que poderá ser utilizado para a etapa de transesterificação alcalina convencional.

## Materiais e Métodos

### Materiais

Para as reações foram utilizados como substratos óleo de Macaúba (Cocal – Brasil) e álcool etílico (Merck 99,9 % de pureza). A composição em ácidos graxos do óleo de Macaúba é apresentada na Tabela 1, sendo que o percentual de ácidos graxos livres foi de 63,07±0,25% e o teor de água de 0,7±0,04%. Como catalisadores foram utilizados a argila KSF (Sigma-Aldrich) e a resina de troca iônica Amberlyst® 15 (Supelco), sendo que a caracterização destes catalisadores é reportada no trabalho de (ZANETTE et al., 2011). Na etapa de titulação das amostras foram utilizados: solução de etanol/éter etílico 1:2 (v:v) (Vetec/Nuclear), hidróxido de sódio 0,1 N (Nuclear) e o indicador fenolftaleína (Nuclear).

**Tabela 1** - Percentual de ácidos graxos totais do óleo de Macaúba.

Ácido Graxo	(%)
Palmitico (C16:0)	14,87 ± 0,60
Palmitoleico (C16:1)	3,96 ± 0,39
Esteárico (C18:0)	1,09 ± 0,004
Oleico (C18:1)	67,36 ± 1,12
Linoleico (C18:2)	12,16 ± 0,02
Linolênico (C18:3)	0,54 ± 0,08

Fonte: Autor

### Reações de esterificação

As reações foram conduzidas em um balão de três bocas, onde pesou-se o óleo de Macaúba e o catalisador. Conectou-se o balão a um condensador e a uma chapa de aquecimento com agitação controlada (1000 rpm), e o imergiu em um banho-maria com controle de temperatura. Paralelamente pesou-se o etanol em um béquer. Após a temperatura de reação ser alcançada, adicionou-se o etanol e esperou o tempo de reação. Dado o tempo reacional, removeu-se o catalisador do meio por centrifugação (3000 rpm por 15 minutos). Esta mistura foi transferida para um balão de separação onde foi lavada com água destilada na temperatura de 80 °C até a neutralização da água de lavagem. Centrifugou-se a amostra novamente, juntamente com sulfato de sódio anidro. Feito isso, colocou-se as amostras em estufa com circulação de ar a 80 °C para que houvesse a evaporação do etanol não reagido. Determinou-se o percentual de ácidos graxos livres com base ao método Ca 5a-40 (AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY - AOCS, 1998). A conversão foi obtida a partir do cálculo obtido por meio da equação 1.

$$\text{Conversão } (\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100 \quad (1)$$

onde  $A_i$  = teor de AGLs no óleo e  $A_f$  = teor de AGLs na amostra do meio reacional.

O efeito das variáveis de processo foi avaliado usando o software Statistica® 6.0 Statsoft Inc. Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta em um experimento em esquema fatorial 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central, para avaliar o efeito das variáveis sob a conversão dos AGLs.

## Resultados e Discussão

Nas reações de esterificação avaliou-se o efeito das variáveis: temperatura (°C) [T], razão molar (AGL:etanol) [R] e percentual de catalisador (%) [C] num tempo fixo de 3 horas conforme apresenta a Tabela 2, considerando um planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup> com triplicata do ponto central, utilizando como catalisadores a argila KSF e a resina Amberlyst® 15.

**Tabela 2** - Valores reais e codificados (+ nível superior, 0 intermediário, - nível inferior) para as variáveis independentes avaliadas nas reações de esterificação.

Variáveis	-1	0	+1
Temperatura (°C) [T]	60	70	80
Razão Molar (etanol:AGL) [R]	4:1	6:1	8:1
Catalisador (%) [C]	2	6	10

Fonte: Autor

As condições experimentais e os resultados obtidos referentes às reações de esterificação dos AGLs do óleo de Macaúba estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Condições experimentais e resultados para a esterificação dos AGLs d óleo de Macaúba.

T	R	C	Conversão - X (%)	
			Argila	Resina
-1 (60)	-1 (4:1)	-1 (2)	3,65	12,65
-1 (60)	-1 (4:1)	+1		21,64
-1 (60)	+1 (8:1)	(10)	1,66	
-1 (60)	+1 (8:1)	-1 (2)	0,59	10,77
-1 (60)	+1 (8:1)	+1		18,06
-1 (60)	+1 (8:1)	(10)	0,79	
+1 (80)	-1 (4:1)	-1 (2)	6,92	9,86
+1 (80)	-1 (4:1)	+1		44,17
+1 (80)	-1 (4:1)	(10)	2,91	
+1 (80)	+1 (8:1)	-1 (2)	5,81	7,24
+1 (80)	+1 (8:1)	+1		38,70
+1 (80)	+1 (8:1)	(10)	2,67	
0 (70)	0 (6:1)	0 (6)	2,15	20,96
0 (70)	0 (6:1)	0 (6)	2,03	21,55
0 (70)	0 (6:1)	0 (6)	2,65	20,46

Fonte: Autor

Por meio destes resultados pode-se observar a obtenção de baixos valores de conversão para a argila KSF quando comparada com a resina Amberlyst® 15. Isto se deve ao bom desempenho que esta resina apresenta para os óleos com elevada acidez (PARK; KIM; LEE, 2010).

Na temperatura de 80 °C, razão molar etanol:AGL de 8:1 e 10 % de catalisador, obteve-se 2,67 % e 38,70 % de conversão para a utilização da argila KSF e resina Amberlyst® 15, respectivamente. Sendo que a conversão máxima obtida com a argila KSF foi de ~7 % enquanto que com a resina chegou em torno de 44 %.

No trabalho realizado por (NEJI; TRABELSI; FRIKHA, 2009) os autores utilizaram a argila KSF na produção de ésteres de ácidos graxos a partir dos ácidos esteárico, oleico e palmítico com alcoóis de cadeia curta em um reator semi-contínuo a 150 °C e relatam ~85 % de conversão após 4 horas de reação. (Cebin et al, 2012) investigaram a esterificação de AGLs em óleos residuais de fritura utilizando a argila comercial KSF e obtiveram rendimentos na ordem de 80 % nas condições de temperatura de 80 °C, razão molar AGL:etanol de 1:40, tempo reacional de 1

hora, na concentração de catalisador de 5% (em relação à massa de AGLs).

A partir da matriz codificada dos dados experimentais (Tabela 3) pode-se verificar o efeito das variáveis independentes (T, R e C) sobre a variável dependente (conversão dos AGLs), cujos dados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Análise dos efeitos das variáveis independentes sobre a conversão da reação.

Variáveis	Argila		Resina	
	Efeito	p	Efeito	p
Média	2,89364	0,001172	20,55091	0,000064
T	1,45250	0,006346	4,60625	0,001749
R	-0,66000	0,029657	-1,69375	0,012724
C	-1,11750	0,010651	10,25625	0,000354
T-R	0,32250	0,109101	-0,32875	0,230458
T-C	-0,67000	0,028816	6,18625	0,000971
R-C	0,38250	0,081281	-0,56875	0,098359

Fonte: Autor

$$Y = 20,55091 + 4,60625T - 1,69375R + 10,25625C - 0,32875TR + 6,18625TC - 0,56875RC \quad (2)$$

**Tabela 5** - Análise de variância (ANOVA).

	SS	df	MS	F	p
T	169,740	1	169,7403	570,172	0,001749
R	22,950	1	22,9503	77,092	0,012724
C	841,525	1	841,5253	2826,756	0,000354
T-R	0,865	1	0,8646	2,904	0,230458
T-C	306,158	1	306,1575	1028,410	0,000971
R-C	2,588	1	2,5878	8,693	0,098359
Falta de Ajuste	0,961	2	0,4803	1,613	0,382644
Erro Puro	0,595	2	0,2977		
Total	1345,382	10			

Fonte: Autor

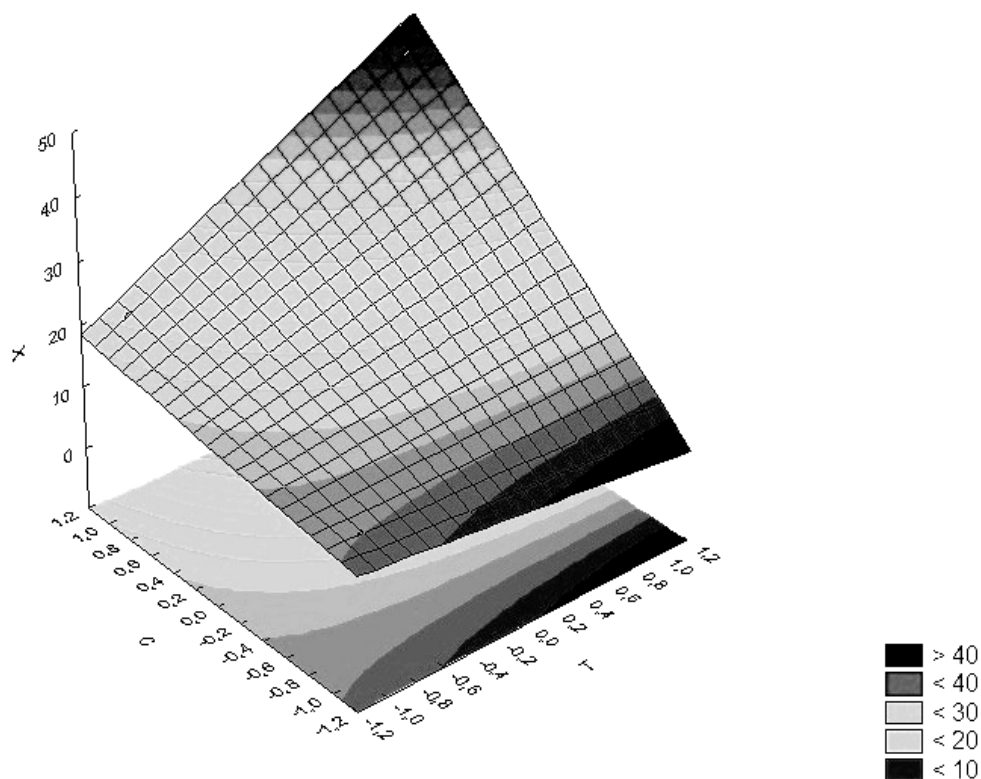
Os dados apresentados na Tabela 4 relatam que de todas as variáveis analisadas, apenas a temperatura apresentou um efeito significativo positivo na conversão da reação ( $p < 0,05$ ) quando utilizou a argila KSF como catalisador, diferentemente da resina Amberlyst® 15, que, das variáveis independentes, a temperatura e a concentração de catalisador proporcionaram um efeito significativo sob a reação, bem como a interação entre estas duas variáveis.

Com base nos resultados, pode-se obter o modelo matemático referente à utilização da resina, representado pela equação 2. Posteriormente realizou-se a análise de variância (Tabela 5) para determinar  $F_{tabelado}$  e  $F_{calculado}$ , com a finalidade de verificar se esta regressão é significativa em nível de 5%.

O  $F_{\text{calculado}}$  encontrado foi de 752, valor este maior do que o  $F_{\text{tabelado}}$  que é igual a 3,22, significando que a regressão é significativa ao nível de 5%. Com a aplicação deste modelo encontrou-se  $R^2=0,99884$ , o que indica que o modelo em questão se ajusta em 99,88% aos dados. A Figura 1 apresenta a superfície de resposta referente ao efeito da

temperatura e concentração de catalisador na conversão na reação de esterificação dos AGLs do óleo da polpa da macaúba utilizando a resina como catalisador, onde visualiza-se que o aumento da concentração de catalisador assim como da temperatura, contribui positivamente na conversão dos AGLs,

**Figura 1** - Efeito da temperatura e concentração de catalisador na conversão na reação de esterificação dos agls do óleo da polpa da macaúba utilizando a resina amberlyst® 15.

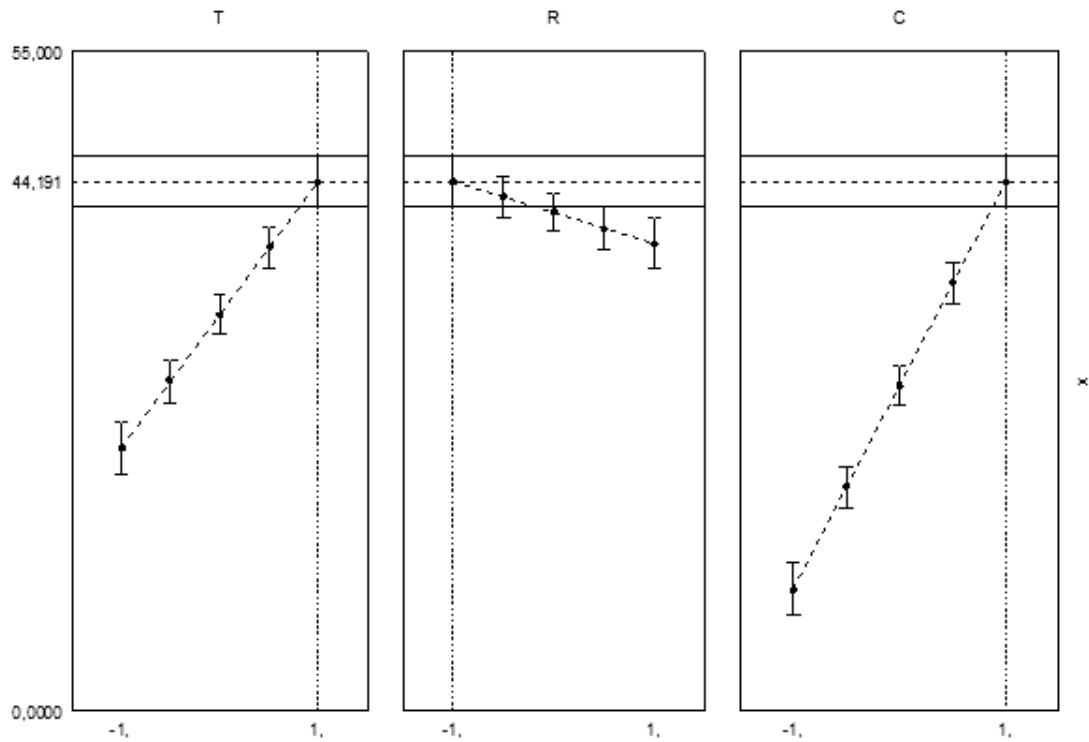


Fonte: Autor

Por seguinte, a otimização das variáveis experimentais foi realizada, a fim de analisar os valores adequados para cada variável, podendo ser visualizada conforme a imagem gerada pelo software, disponível na Figura 2. A Figura 2 demonstra os valores ótimos das variáveis do

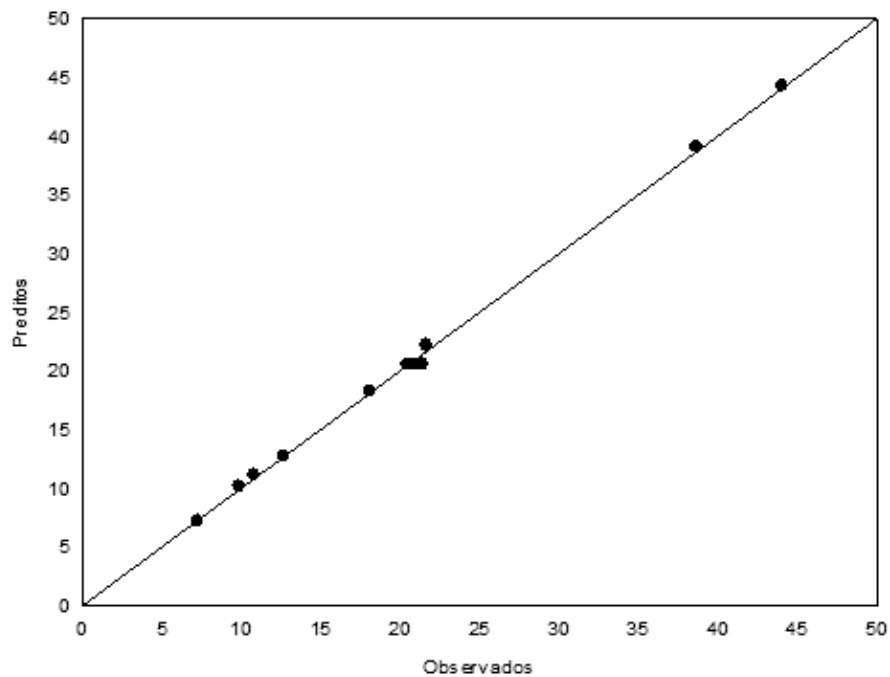
processo. Através dele, verifica-se que a equação preditiva apresentou um valor para a conversão de 44,19 %, valor estatisticamente semelhante ao obtido neste trabalho, que foi de 44,17%. Ainda, para afirmar a coerência deste modelo, relata-se na Figura 3 os valores observados e preditos.

**Figura 2** - Otimização das variáveis do processo.



Fonte: Autor

**Figura 3** - Valores preditos e observados na conversão dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba.



Fonte: Autor

Em relação ao desempenho das variáveis neste processo, os autores (SON; KIMURA; KUSAKABE, 2011) na esterificação do ácido oleico num reator de leito fixo trifásico, utilizando como catalisador a resina Amberlyst® 15, também observaram um efeito positivo da temperatura, uma vez que ao variar a temperatura de reação de 80 °C para 120 °C, os rendimentos aumentaram de 69,9 % para 84 %. (TESSER et al., 2010) através da reação de esterificação utilizando a resina Amberlyst® 15 como catalisador, avaliaram o perfil de acidez da mistura de ácido oleico e óleo de soja em diferentes temperaturas (80 a 120 °C). Os autores notaram que conforme o aumento da temperatura, menor o tempo de reação. Ao utilizarem a temperatura de 80 °C a acidez da mistura diminuiu de 50 % para cerca de 30 % em 90 minutos de reação, neste mesmo tempo, utilizando 120 °C a acidez diminuiu quase completamente. (TALUKDER et al., 2008) avaliaram a esterificação metílica dos ácidos graxos destilado de palma nas temperaturas de 50 e 60 °C e notaram que a resina Amberlyst® 15 é mais ativa em 60 °C, conseguindo um rendimento de 97 % em um intervalo de tempo de 6 a 8 horas.

O efeito da temperatura sobre a conversão da reação de esterificação de AGLs também pode ser evidenciado para a utilização de outros catalisadores. (Charoenchaitrakool; Thienmethangkoon 2011) utilizando ácido sulfúrico como catalisador na esterificação de AGLs em óleos de fritura, notaram que o aumento da temperatura de 45 °C para 55 °C favoreceu o rendimento em ésteres metílicos, obtendo-se ~83 % de ésteres em 1 hora de reação, razão molar óleo:metanol de 1:20 e 1 % de catalisador (m/m de óleo). Trabalhando com óleo de fritura, Corro et al. (2011) reportam a esterificação de AGLs neste substrato testando o SiO<sub>2</sub>(HF) como catalisador. Os autores apresentam que a reação utilizando razão molar óleo:metanol de 1:30, 4 % de catalisador (m/m) num tempo de 4 horas, possibilitou aumentar a conversão de AGL de 25 % para 80 % com o acréscimo da temperatura de reação de 40 °C para 70 °C.

Considerando o efeito da concentração de catalisador, Park et al. (2010) por meio de seu trabalho reportam que o aumento da quantidade de resina Amberlyst® 15 no meio reacional, favorece o rendimento da reação de esterificação. (Gan et al., 2012) ao avaliarem o efeito da concentração de catalisador em 1 a 4 %, relatam que, embora a concentração do catalisador geralmente aumente significativamente a conversão dos AGLs, nas condições avaliadas pelos autores, este efeito foi mínimo, havendo um aumento de apenas 5 % da conversão na temperatura de 65 °C e razão molar metanol: óleo de 15:1. Talunkder et al. (2010) estudaram o efeito da quantidade de catalisador em 2, 5, 10, 20 e 40% em relação a massa de AGL, e reportam que o incremento da quantidade de Amberlyst®15 no meio reacional favoreceu o aumento no rendimento em ésteres. Isto acontece devido ao aumento no número total de sítios ativos da Amberlyst® 15 disponíveis para a reação. A taxa da reação atingiu um limite superior quando a quantidade de Amberlyst® 15 adicionada ao meio reacional ultrapassou 20%. (TESSER et al., 2010) avaliaram a influência da concentração de Amberlyst® 15 na esterificação do ácido oleico em óleo de soja, e reportaram que a 100 °C e 150 minutos de reação, ~50 % e ~95 % de conversão foram obtidos quando utilizaram 1 % e 10 % de catalisador, respectivamente.

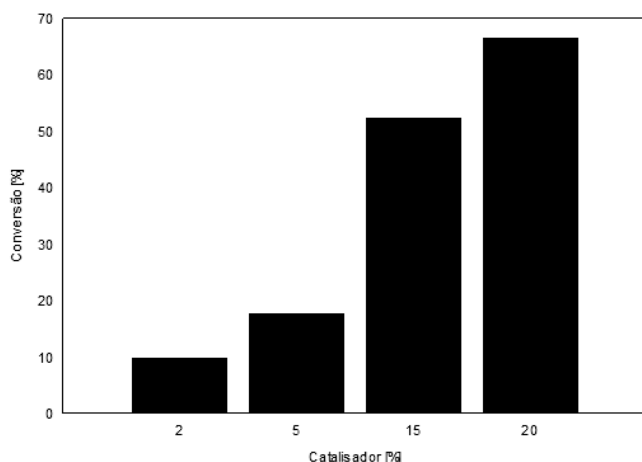
Os resultados obtidos neste trabalho reportam o efeito negativo significativo ( $p>0,05$ ) da razão molar na conversão da reação de esterificação. (QUING SHU et al., 2010) ao avaliarem a influência da razão molar na esterificação e transesterificação do óleo residual, utilizando como catalisador um ácido sólido à base de carbono, concluíram que em ambas as reações uma maior quantidade de álcool faz com que haja maior formação de ésteres de ácidos graxos, no entanto, quando este excesso é muito pronunciado ocasiona a diminuição da conversão. (GHIACI; AGHABARARI; GIL, 2011) relatam que até certo ponto, uma elevada razão molar de álcool para óleo favorece o rendimento.



Nos resultados da esterificação do ácido oleico com metanol, em uma temperatura de 70 °C e 7 horas de reação, utilizando como catalisador sólido ácido a MB3B (argila modificada) nas proporções molares de óleo para metanol de 1:1 e 1:4, o rendimento de ésteres etílicos aumentaram de 33,3 % para 54,7 % respectivamente, no entanto ao aumentar novamente os teores de metanol observaram pouca influência sob o rendimento.

Com base nos resultados obtidos (Tabela 4), fixou-se a temperatura em 80 °C e razão molar etanol:AGL em 4:1 e a fim de avaliar a adição de catalisador ao meio reacional de 2 a 20 % (em relação a massa de AGL) num tempo de reação de 3 horas, cujos resultados são apresentados na Figura 2.

**Figura 2** - Efeito do percentual de catalisador na conversão dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba na temperatura de 80°C, razão molar de 1:4 e tempo de reação de 3h.



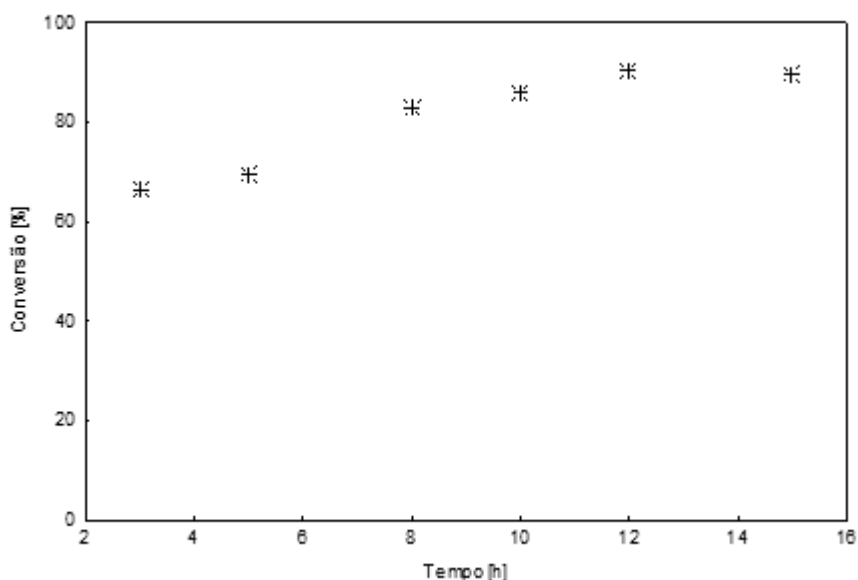
Fonte: Autor

Nota-se que maiores conversões são obtidas com 20 % de catalisador no meio reacional, sendo reportados ~ 67 % de conversão dos AGLs em 3 horas de reação. Os autores (REZENDE et al., 2005) ao utilizarem este mesmo catalisador obtiveram 80 % de conversão em ésteres utilizando 1 % da resina em relação à massa de óleo à uma razão molar de metanol para óleo de 300:1 e agitação magnética por

8 horas sob refluxo. Já os autores (MAECHETTI; ERRAZU, 2008) utilizaram diferentes catalisadores, tais como resinas sólidas, zeólitas e enzimas, bem como diferentes alcoóis: etanol anidro, etanol 96 %, 1-propanol, 2-propanol e butanol, na reação de esterificação do ácido oleico. Ao estudarem as variáveis do processo puderam concluir que o catalisador enzimático, Lipozyme CALB, acabou por ser o melhor, conseguindo conversão final de 98 %, após três dias de reação. (ZONG et al., 2007), compararam D-glucose, zircônia sulfatada, Amberlyst® 15 e ácido nióbio na esterificação do ácido oleico com metanol a 80 °C. E observaram que o catalisador derivado de açúcar mostrou uma atividade muito mais elevada proporcionando um rendimento de 95 % a partir de 5 horas, superior a Amberlyst® 15 que foi de 15 %.

Na continuidade obteve-se o efeito do tempo de reação (3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 e 15 horas), mantendo a temperatura em 80 °C, razão molar etanol:AGL de 4:1 e 20% de catalisador, cujos resultados são apresentados na Figura 3. Conforme os resultados apresentados na Figura 3, verifica-se que o tempo de reação favorece a formação de ésteres etílicos, sendo que o equilíbrio da reação fora obtido em 12 horas, com conversões na ordem de 90 % dos AGLs do óleo de Macaúba em ésteres de ácidos graxos.

**Figura 3** - Efeito do tempo de reação na conversão dos dos ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba na temperatura de 80°C, razão molar (etanol:AGLs) de 4:1 e 20% de catalisador



Fonte: Autor

Dentre os trabalhos que utilizam a resina Amberlyst® 15 como catalisador na reação de esterificação de AGLs, (OZBAY; OKTAR; TAPAN, 2008) reportam ~45 % de conversão dos AGLs do óleo de fritura a 60 °C, com 2 % de catalisador, razão molar de metanol para AGLs de 4:1 e 3 horas de reação. Park et al. (2010) na esterificação do ácido oleico catalisada por Amberlyst® 15 reportam 90 % de conversão em 6 horas de reação utilizando 20 % de catalisador, 80 °C e razão molar óleo:metanol de 1:6.

Gan et al. (2012) na esterificação dos AGLs de óleo residual de fritura obtiveram 60,2 % de conversão quando utilizaram 4 % de Amberlyst® 15, a 65 °C e razão molar de metanol para óleo de 15:1. (TALUKDER; WU; CHUA, 2010) reportam ~99% de conversão do AGLs do óleo residual em ésteres metílicos utilizando 20 % da resina Amberlyst® 15 como catalisador, na temperatura de 60 °C, razão molar metanol:AGL de 4:1 e 2 horas de reação. Os autores ainda reportam que a resina Amberlyst® 15 é um catalisador eficiente, reutilizável, e disponível comercialmente. Em comparação com outros

catalisadores ácidos sólidos, Amberlyst® 15 tem um menor custo, sendo bem reportada na literatura e utilizada para diferentes finalidades. Reporta-se ainda que este catalisador pode ser repetidamente utilizado no processo (>100 vezes) sem perder a sua atividade.

## Conclusões

A esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de Macaúba utilizando como catalisadores a argila KSF e a resina Amberlyst® 15 é reportada. Observou-se que a resina apresentou um melhor desempenho quando comparada com a argila visto que conversões mais elevadas foram obtidas com o uso deste catalisador. Nota-se também que modelagem utilizada para realização deste trabalho foi eficaz uma vez que apresentou valores estatisticamente desejáveis. Ainda, verifica-se que ao utilizar a resina, a temperatura e a concentração de catalisador apresentou um efeito positivo e significativo sobre a conversão da reação. Sendo que os melhores resultados (~90 %) foram obtidos para

a adição de 20 % de catalisador ao meio reacional (em relação a massa de AGL) e temperatura de 80 °C e razão molar (AGL:etanol) de 1:4.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro e a Universidade Estadual de Maringá (*Campus Regional de Umuarama*) pela infraestrutura.

### Referências

ABREU, I.S.; CARVALHO, C.R.; CARVALHO, G.M.; MOTOIKE, S.Y. First karyotype, DNA C-value and AT/GC base composition of macaw palm (*Acrocomia aculeata*) – a promising plant for biodiesel production. *Australian Journal of Botany*, v. 59, n.2, p. 149-155, 2011.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY – AOCS. *Official methods and recommended practices of the american oil chemists' society* (Method AOCS Ca 5a-40). 5<sup>th</sup>ed. Champaign: AOCS American Oil Chemists' Society, 1998.

BERRIOS, M.; MARTIN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 473–479, 2010.

CEBIN, C.F.S.; COLONELLI, T.A.S.; RASPE, D.T.; SILVA, C. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. *Ambiência*, v. 8, n. 3, p. 901-908, 2012.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 1, p. 112–118, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. *Indicadores da Agropecuária*, n. 2, fev. 2010. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 5 maio 2012.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO<sub>2</sub> for esterification step. *Catalysis Today*, v. 166, n. 1, p. 116–122, 2011.

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresource Technology*, v. 5, p. 25-30, 2008.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GAN, S.; NG, H.K.; OOI, C.W.; MOTALA, N.O.; ANAS, M.; ISMAIL, F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7338–7343, 2010.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Processing Technology*, v. 102, p. 67–72, 2012.

GHIACI, M.; AGHABARARI, B.; GIL, A. Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts. *Fuel*, v. 90, n. 11, p. 3382–3389, 2011.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 34, p. 383-387, 2001.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-Step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 113, p. 781-791, 2004.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

- MARCHETTI, J.M.; ERRAZU, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel*, v. 87, p. 3477–3480, 2008.
- MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, v. 85, p. 2479–2483, 2006.
- NEJI, S.B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M.H. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. *Energies*, v. 2, p. 1107–1117, 2009.
- OZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N.A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, v. 87, p. 1789–1798, 2008.
- PARK, J.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 562–565, 2010b.
- RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v. 84, p. 335–340, 2005.
- REZENDE, S.M.; COUTINHO, F.M.B.; SOARES, B.G.; REIS, S.C.M.; REID, M.G.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V. Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 186–192, 2005.
- ROCHA, L.L.L.; RAMOS, A.L.D.; FILHO, N.R.A.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A.; ARANDA, D.A.G. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. *Letters in Organic Chemistry*, v. 7, p. 571–578, 2010.
- SILVA, P.R.F.; FREITAS, T.F.S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, n.3, p. 843–851, 2008.
- QING SHU, Q.; GAO, J.; NAWAZ, Z.; LIAO, Y.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Applied Energy*, v. 87, p. 2589–2596, 2010.
- 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.
- SOUSA, J.S.; OLIVEIRA, E. A. C.; FREIRE, D.M.G.; ARANDA, D. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B, Enzymatic*, v. 65, p. 133–137, 2010.
- SRILATHA, K.; ISSARIYAKUL, T.; LINGAIAH, N.; PRASAD P. S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. K. Efficient Esterification and Transesterification of Used Cooking Oil Using 12-Tungstophosphoric Acid (TPA)/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 4748–4755, 2010.
- SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, p. 2068–2071, 2007.
- SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v. 30, p. 667–676, 2007.
- TALUKDER, M.M.R.; WU, J.C.; LAU, S.K.; CUI, L.C.; SHIMIN G.; LIM, A. Comparison of Novozym 435 and Amberlyst 15 as Heterogeneous Catalyst for Production of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1–4, 2008.
- TALUKDER, M.M.R.; WU, J.C.; CHUA, L.P.L. Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2016–2019, 2010.

TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 539-550, 2010.

THANH, L.T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5394-5401, 2010.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; McLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, n.1, p. 1-16, 2003.

ZONG, M.; DUAN, Z.; LOU, W.; SMITH, T. J.; WU, H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, v. 7, p. 434-437, 2007.

ZANETTE, A.F.; BARELLA, R.A.; PERGHER, S.B.C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; SILVA, E.A.; OLIVEIRA, J.V. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. *Renewable Energy*, v. 36, p. 726-731, 2011.

*Recebido em 11 Junho 2013- Received on June 11, 2013.*

*Aceito em 11 Outubro, 2013 - Accepted on October 11, 2013.*

