



## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DO ÓLEO DE DENDÊ E SEU BIODIESEL 1

Anne Gabriella Dias Santos<sup>1\*</sup>, Vinícius Patrício da Silva Caldeira<sup>1</sup>, Mirna Ferreira Farias<sup>1</sup>, Edjane Fabiula Buriti da Silva<sup>1</sup>, Antonio Souza de Araujo<sup>1</sup>, Valter José Fernandes Jr<sup>1</sup>, Luiz Di Souza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59078-970, Natal - RN, Brasil; <sup>2</sup>Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59610-210, Mossoró - RN, Brasil - \*anne\_gabriela@hotmail.com

**RESUMO** – O Biodiesel é um combustível biodegradável, ambientalmente e socialmente correto, produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais e gorduras animais. O óleo de dendê mostra-se promissor para produção de Biodiesel através do processo de reação de transesterificação. Analisou-se as características físico-químicas do óleo de dendê e seu biodiesel e a estabilidade térmica a partir do modelo cinético livre de Viazovkin. A caracterização físico-química está de acordo com as especificações estabelecidas na Resolução Nº 7/ANP. As análises cromatográficas foram obtidas por CG-FID. A conversão de 97,20% em peso do óleo de dendê em ésteres metílicos confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos em ésteres. As análises Termogravimétricas (TG) foram executadas em termobalança Mettler-STGA, usando razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. A decomposição térmica apresentou duas perdas de massa para o óleo e uma perda para o biodiesel, atribuída à decomposição dos ésteres metílicos. Conforme a teoria de Vyazovkin, as energias de ativação aparente médias obtidas em função da conversão foram de 190,6 e 65,3 kJ mol<sup>-1</sup>, para o óleo de dendê e seu biodiesel, respectivamente. O presente estudo comprova a potencialidade da aplicação do óleo de dendê como matéria-prima na produção de biodiesel.

**Palavras-chave** – Biodiesel, óleo de dendê e cinética.

### INTRODUÇÃO

O Biodiesel é um combustível biodegradável, ambientalmente e socialmente correto produzido a partir de óleos vegetais, óleos residuais e gorduras animais. O principal processo industrial de obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação do ácido graxo presente no óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), e um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo, produzindo o biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) e como subproduto a glicerina [1]. O óleo vegetal continua a ser a principal matéria-prima para a produção de Biodiesel. Dentre estes, vários vem sendo estudados, tais como a soja, girassol, colza, canola, mamona e dendê. O óleo de dendê (*Elaeis guineensis* Jaquim) tem-se mostrado promissor para esse fim, uma vez que no Brasil, a sua produção é bastante acentuada, é uma planta perene e apresenta boas características para produção deste

<sup>1</sup> [CNPQ, ANP e CAPES.]





biocombustível. Este produz frutos que consistem de um núcleo rígido dentro de uma casca, que é cercada por um mesocarpo carnoso. O mesocarpo contém cerca de 49% de óleo de dendê, enquanto o núcleo contém cerca de 50% de óleo de dendê [2]. Este é constituído por diferentes ácidos graxos, sendo a quantidade de compostos saturados e insaturados no óleo de dendê praticamente a mesma [3]. No Brasil, a Lei N° 11.097 [4], determina que todo diesel vendido no país, deve ser constituído pela mistura de óleo diesel/biodiesel, denominado BX, onde X representa o percentual em volume de biodiesel no óleo diesel, conforme especificação da ANP. Desta forma, o biodiesel obtido deve ser analisado e apresentar resultados de acordo com as especificações estabelecidas pela Resolução da ANP N° 7/2008 [5]. Portanto, este trabalho objetivou analisar as características físico-químicas do óleo de dendê, produzir o biodiesel e analisá-lo, assim como estudar a estabilidade térmica dos mesmos a partir do modelo cinético livre de Viazovkin [6,7].

## METODOLOGIA

O óleo de dendê foi convertido a biodiesel usando uma transesterificação alcalina, na qual foi utilizada 2,5% em peso de catalisador (Hidróxido de Potássio) e razão molar óleo/álcool metílico de 1:12. A preparação da reação consiste em colocar o óleo em um reator EROSTAR, marca IKA LABORTECHNIK, juntamente com o metóxido de potássio e deixa-los em constante agitação, por 4 horas. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação para separação das duas fases, ficando em processo de decantação por 24 h. Em seguida, retirou-se a glicerina, restando apenas os ésteres metílicos, onde passaram pelo processo de purificação, sendo lavados com água morna, e posteriormente secos numa estufa a 100 °C. As análises físico-químicas do óleo e seu biodiesel foram realizadas de acordo com as normas *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e *American Oil Chemists Society* (AOCS) como indicado pela Resolução N° 7 da ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [5]. O biodiesel de dendê obtido foi analisado por cromatografia gasosa (CG) com um detector de ionização de chama, a fim de determinar a conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos referentes de cada ácido graxo, correspondentes da reação de transesterificação. Foi usado um cromatógrafo a gás Thermo Trace GC-FID. As análises Termogravimétricas (TG) foram executadas com uma termobalança Mettler-STGA modelo 851, em faixa de temperatura de 30–600 °C, sob atmosfera de hélio com fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>, usando cadinho de alumina e razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. Para cada experimento, a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 75mg. O método do modelo cinético livre é baseado em uma técnica computacional de isoconversão





que calcula a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) em função da conversão ( $\alpha$ ) de uma reação química. As curvas de conversão são calculadas sobre as respectivas medições das curvas TG, executadas pelo menos em três diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ) [8]

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises Físico-Químicas para o óleo de dendê e seu biodiesel encontram-se na Tabela 1. As amostras de biodiesel obtidas pela rota metílica estão de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP [5]. Pode-se observar que o teor de enxofre no biodiesel é insignificante, conferindo uma grande vantagem para o biodiesel, já que compostos de enxofre são produzidos na combustão de motores a diesel. Para a viscosidade cinemática observa-se um decréscimo significativo para o biodiesel em comparação ao óleo, demonstrando um fator positivo, porque a alta viscosidade do óleo reduz a atomização do combustível e aumenta a combustão incompleta. A temperatura do ponto de fulgor do biodiesel apresentou um valor menor quando comparado ao óleo de dendê, pois apresenta um menor peso molecular, o que requer uma menor energia para vaporizar. O biodiesel de dendê obtido foi analisado por cromatografia gasosa, a fim de avaliar a conversão dos triglicerídeos em seus ésteres metílicos. Os resultados, como esperado pela composição do óleo de dendê, indicaram os maiores percentuais de linoleato de metila (39,52% m/m), palmitato de metila (35,84% m/m) e linolenato de metila (7,59% m/m), respectivamente. A conversão total foi de 97,20% em peso de óleo de dendê em ésteres metílicos, o que confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos nos ésteres metílicos. Este valor é superior ao estabelecido pela norma Européia EN 1403, que é de 96,5% em peso. Para ter uma melhor compreensão da decomposição do óleo de dendê e seu biodiesel, a degradação térmica de ambas as amostras foi investigada. As curvas TG típicas de um processo de decomposição foram obtidas neste estudo (Figuras 1 e 2). Experimentalmente, a decomposição térmica das amostras em razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, possui duas perdas de massa para o óleo e uma perda para o biodiesel ocorrendo na faixa de 180-510 e 100-320 °C, com percentuais de 97,3 e 99,1% em peso e massa de resíduo de 2,7 e 0,9% em peso, respectivamente. Essa perda de massa é atribuída à decomposição dos ésteres metílicos, principalmente do palmitato de metila (35,8% em peso) e linoleato de metila (39,5% em peso). O óleo de dendê apresentou duas etapas térmicas, a maior perda consiste na decomposição dos ácidos graxos, já para a menor perda pode-se atribuir às impurezas presentes no óleo, tais como os ácidos graxos livres. As plotagens de Ln ( $\beta/T^2$ ) versus 1000/T para níveis de conversão 0,05-0,90 em diferentes razões de aquecimento foram realizadas e obtidos os coeficientes médios de correlação de







0,9878 e 0,9582 para o óleo de dendê e seu biodiesel, respectivamente. Observa-se que há um elevado grau de paralelismo das linhas retas obtidas para ambas as amostras. De acordo com a teoria da Vyazovkin, a  $E_a$  foi estimada pela inclinação de cada linha reta ( $0,05 < \alpha < 0,90$ ) da curva  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1000/T$ . Os valores de  $E_a$  médios obtidos em função da conversão foram de 190,6 e 65,3 kJ mol<sup>-1</sup>, para o óleo de dendê e seu biodiesel, respectivamente. A  $E_a$  para o óleo de dendê é maior comparado ao biodiesel, fato este explicado pelo maior peso molecular e forças intermoleculares mais fortes que o respectivo biodiesel.

## CONCLUSÃO

A amostra de biodiesel de dendê obtido por via metílica está em conformidade com as especificações estabelecidas pela ANP. O biodiesel está dentro das especificações exigidas para o teor de éster, em relação à norma europeia EN 1403. O modelo cinético livre aplicado no trabalho provou ser um método confiável para o estudo do processo de decomposição do óleo de dendê e seu biodiesel. A diferença entre as energias de ativação aparente para o óleo de dendê e seu biodiesel no processo de decomposição confere uma alta estabilidade, corroborando com as temperaturas de decomposição das curvas termogravimétricas. O presente estudo comprova a potencialidade da aplicação do óleo de dendê como matéria-prima na produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Vasudevan, P. T.; Briggs, M. Biodiesel production – current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. v.35. n.5. p.421–430. 2008.
- Alamu, O. J.; Waheed, M. A.; Jekayinfa, S. O. Effect of ethanol – palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. *Fuel*. v.87. n.8-9. p.1529–1533. 2008.
- CAMPESTRE. Especificações do óleo de Dendê. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br>>.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 09 jul. 2009.
- Resolução ANP Nº.7, de 13.3.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>.
- Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*. v.27. p.1515-1532. 2006.
- Vyazovkin S, Wight CA. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*. v.340-341. 53-68. 1999.
- Santos A.G.D.; et al. Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil, and its respective biodiesel, *Thermochim. Acta* (2010), DOI:10.1016/j.tca.2010.04.015.





Tabela1 – Análises físico-químicas do óleo de dendê e seu biodiesel obtidos por rota metílica.

Propriedades	Óleo	Biodiesel	Limites*(ANP)
Viscosidade Cinemática/mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	42,4	4,7	3.0 – 6.0
Densidade /kgm <sup>-3</sup>	912,0	882,3	850 – 900
Ponto de Fulgor /°C	264,0	180,0	≥ 100
Enxofre Total /PPM	0,8	0,6	50
Índice de Acidez /mg KOHg <sup>-1</sup>	2,39	0,61	≤ 0.5
Índice de lodo /g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup>	60,7	62,6	–

(\*) Especificações de acordo com a ANP.

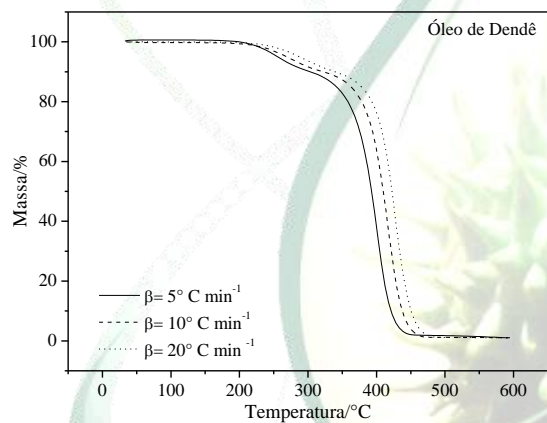


Figura 1. Curvas TG do óleo de dendê a diferentes temperaturas.

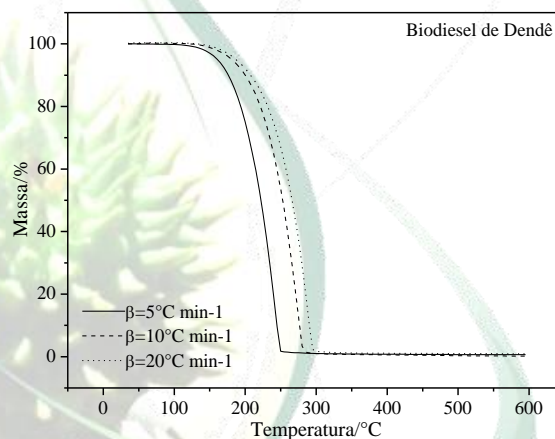


Figura 2. Curvas TG do biodiesel de dendê a diferentes temperaturas.

