



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

Anne Gabriella Dias Santos^{1*}, Vinícius Patrício da Silva Caldeira¹, Mirna Ferreira Farias¹, Edjane Fabiula Buriti da Silva¹, Antonio Souza de Araujo¹, Valter José Fernandes Jr¹, Luiz Di Souza²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59078-970, Natal - RN, Brasil; ²Universidade 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⁻¹. 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⁻¹, 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

¹ [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⁻¹, usando cadinho de alumina e razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. 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 (α) 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 (β) [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⁻¹, 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 (β/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⁻¹, 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>. 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 ² s ⁻¹	42,4	4,7	3.0 – 6.0
Densidade /kgm ⁻³	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 ⁻¹	2,39	0,61	≤ 0.5
Índice de lodo /g I ₂ 100g ⁻¹	60,7	62,6	–

(*) Especificações de acordo com a ANP.

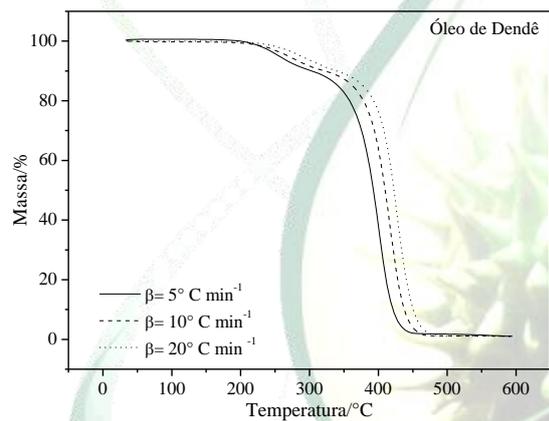


Figura 1. Curvas TG do óleo de dendê a diferentes temperaturas.

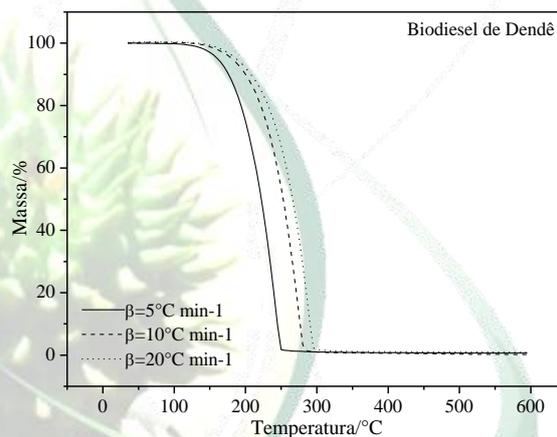


Figura 2. Curvas TG do biodiesel de dendê a diferentes temperaturas.

