

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Eficiência do KOH na Obtenção do Biodiesel de Dendê

AUTORES:

Hellyda Katharine Tomaz de Andrade Silva, Amanda Duarte Gondim, Fabíola Correia de Carvalho, Camila Gisele Damasceno Peixoto, André de Freitas Martins, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado, Valter José Fernandes Júnior e Antonio Souza Araujo.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Avaliação da Eficiência do KOH na Obtenção do Biodiesel de Dendê

Abstract

The use of biodiesel as fuel is growing rapidly worldwide, because its supply chain has a promising potential in several sectors, such as the social, environmental and technological ones. The biodiesel is defined as the mono-alkyl ester derived from fatty acids. The purpose of this work is the synthesis and characterization of biodiesel of palm that was obtained through the methanolic route, in the following conditions: reason oil/methanol (1: 12) and 2.5 and 3.0% of KOH. The sample with 2.5% of KOH was washed with water and 3.0% KOH was washed with water and HCl solution at 0.1N. The samples of biodiesel were characterized by specific mass, kinematic viscosity, acid value, iodine value and ester content in accordance with the Technique Resolution of the ANP N° 7/2008, in which all the essays, with exception of the acid value, had presented resulted in accordance with the specifications. From this was concluded that the best conditions of synthesis to get biodiesel from palm oil through methanolic route was: 2.5% of KOH therefore this, presented all inside the results of the specifications with exception of the acid value.

Introdução

A preocupação, bem como a discussão e a busca por combustíveis ambientalmente corretos, tem aguçado nos últimos anos a comunidade científica. Busca esta, bem antecedente à crise mundial do petróleo. Essa preocupação reside no fato, de que os combustíveis que suprem a grande demanda energética, serem oriundos principalmente de fontes não renováveis de energia, atenuando o fato de serem nocivos ao meio ambiente e, por conseguinte poluidores em potencial (KNOTHE et. al., 2005, MA et. al., 1999, CAMARA, 2006). Atualmente, as mudanças climáticas associadas à liberação de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis, o alto preço internacional do petróleo e a preocupação com o desenvolvimento sustentável começaram a retomar a intenção de Rudolph Diesel de empregar óleos vegetais em motores movidos a diesel mineral (SCHUCHARDT et. al., 2007). Óleos vegetais, entretanto, apresentam algumas propriedades físicas como alta viscosidade, elevado ponto de névoa e baixa volatilidade, e características químicas, como alto grau de insaturação, cujos efeitos são indesejados ao motor e, por conseguinte, limitam a possibilidade de uso. Dessa forma, visando à modificação das propriedades indesejáveis dos óleos vegetais no motor, alternativas têm sido intensamente estudadas. Dentre estas, a transesterificação, por denotar uma opção atraente, devido a simplicidade no processo de obtenção, a abundância da matéria prima e as características do biocombustível obtido serem bastante similares as do diesel fóssil (SCHUCHARDT et. al., 2007, FONTOURA et. al., 2008). É nessa premissa que o biodiesel emerge como a “panacéia” para a inquietude em questão, a qual permeia nas últimas décadas.

O biodiesel é definido como qualquer combustível proveniente de fontes renováveis de energia, obtido através de uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos de triacilgliceróis de óleos e gorduras, tanto de origem vegetal como animal com alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (SCHUCHARDT et. al., 2007).

Detentor de uma vasta extensão territorial e clima tropical propício, o Brasil exhibe uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Salientando alto índice de pesquisas no tocante a fontes renováveis (GALVAO, 2007). Dentre essas oleaginosas, o dendê, conhecido mundialmente como palma (o qual é extraído da própria fruta), destaca-se no quesito produtividade, estima-se que um hectare de dendê renda 5 toneladas de óleo por ano (JORNAL VALOR ECONOMICO, 2007). De acordo com a USDA (United States Department of Agriculture), no período

de 2003 a 2007, a produção de óleo de dendê cresceu consideravelmente passando de 30.06 a 40.20 milhões de toneladas métricas (HUANG et. al, 2008). São essas e outras vertentes que fazem do óleo de dendê um atrativo para pesquisa. Fazer uso de um óleo que antes servia apenas de condimento para culinária típica regional e que hoje mais refinado pode acionar motores a diesel em caminhões, tratores e máquinas industriais torna-se relevante (JORNAL VALOR ECONOMICO, 2007).

O referido trabalho visa sintetizar e caracterizar o biodiesel de dendê, avaliando o efeito da concentração do catalisador homogêneo (KOH) na obtenção do mesmo, na proporção óleo/álcool de 1:12 nas concentrações de 2.5 e 3.0 %, bem como, o tipo de tratamento pós-síntese e por fim, avaliar o efeito dessas concentrações nas propriedades físico-químicas do biodiesel, de forma a se enquadrar às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Metodologia

Síntese do Biodiesel

A reação de transesterificação metílica foi conduzida via catálise homogênea, fazendo uso de KOH como catalisador, este foi completamente dissolvido em metanol sobre agitação e adicionado ao óleo de dendê em um reator EUROSTAR, da marca IKA LABORTECHNIK. A mistura foi mantida sob agitação durante 4 horas em virtude da alta viscosidade do óleo de dendê, nas seguintes condições: razão óleo/metanol (1:12) (RUBIM et al., 2007) e 2.5 e 3.0 % do catalisador. Depois de atingido o tempo de reação o biodiesel foi submetido aos processos de separação, purificação, lavagem (as amostras de 2.5 % de KOH com água e 3.0% de KOH com água e solução de HCl 0,1 N) e secagem. Em seguida, foram pesados para o cálculo do rendimento.

Caracterização Físico-Química do Óleo e das amostras de Biodiesel de Dendê

O óleo de dendê foi caracterizado e comparado com aqueles obtidos na literatura. Para a caracterização do biodiesel, foram utilizadas as normas indicadas pelo Regulamento Técnico da ANP N°1/2008, contida na Resolução ANP N°7/2008.

Os métodos de determinação dos índices de acidez e iodo foram realizados de acordo com as normas NBR 14448 e EN 14111, respectivamente, utilizando um titulador potenciométrico automático, modelo AT-500N da marca KEM, equipado com um eletrodo indicador de vidro e um eletrodo de referência ou (eletrodo combinado).

A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a norma ASTM D1298, fazendo uso de um densímetro digital de bancada, da marca METTLER TOLEDO, modelo DE-40.

A viscosidade cinemática foi medida à temperatura de 40°C, de acordo com a norma ASTM D445, em um viscosímetro automático da marca TANAKA, modelo AKV-202. As amostras foram analisadas em um tubo Lanz-Zeifuchs modificado, com bulbos (C e J), de fluxo reverso, com constantes iguais a: $C = 0,0157 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ e $J = 0,01688 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$. A amostra foi vertida para o viscosímetro e após 15 min, estabelecido o equilíbrio térmico do sistema. O ensaio foi realizado como método analítico para identificar a conversão do óleo em ésteres metílicos.

A análise para determinação de teor de metanol ou etanol do biodiesel foi realizada de acordo com a NBR 15343, por cromatografia a gás (CG-FID), com injetor split, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado a um amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi de sílica fundida, com fase estacionária de 100% metil silicone e dimensões (30m x 0,32mm x 3µm). A temperatura inicial do forno foi de 50°C por 6 minutos e em seguida, foi aquecido até 260°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e mantido por 20 minutos. O t-butanol foi utilizado como padrão interno.

O teor de ésteres foi obtido de acordo com a norma EN 14103 por cromatografia a gás (CG-FID), equipado com injetor split; da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado a um amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi de polietileno glicol TR-WAX (THERMO). O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão de 1ml/min^1 e o volume de injeção de amostra foi de $1\mu\text{L}$. A temperatura do detector FID foi de 250°C . A programação do forno foi de temperatura inicial de 150°C ; aquecimento a 20°C/mim até 210°C , mantida por 5 minutos; aquecimento de 5°C/mim até 240°C , mantida por 2 minutos. A solução de padrão interno foi preparada em uma concentração 2mg/g de metil heptadecanoato de metila ($\text{C}_{17:0}$) em n-heptano.

Resultados e Discussão

Caracterização Físico-Química do Óleo de Dendê

A caracterização físico-química do óleo de dendê foi realizada para verificar se o mesmo possui condições adequadas para realização da reação de transesterificação. Para tal, foram efetuadas as seguintes análises: índice de acidez, índice de iodo, massa específica e viscosidade cinemática. Os resultados reportados na **Tabela 1** apresentaram-se de acordo com os parâmetros permitidos pela literatura para a realização da reação de transesterificação convencional.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de dendê

Propriedades/Amostras	Óleo de Dendê	Limites
Índice de Acidez/ mg KOH g^{-1}	0,80786	0,6 *
Índice de Iodo/ g I_2^{-1}	60,695	50 – 60**
Massa Específica a 20°C	911,3	0,899**
Viscosidade Cinemática a $40^\circ\text{C}/\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	45,54	-

* Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, ANVISA, ** Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999

Na **Tabela 2**, estão apresentados os rendimentos da reação de transesterificação. Observou-se que na reação utilizando 3,0% do catalisador (KOH) e lavagem com HCl (0,1N), foi obtido o melhor rendimento.

Tabela 2. Rendimento das reações de transesterificação das amostras de biodiesel de dendê

Amostras	Rendimento (%)
Biodiesel de Dendê 2,5% KOH (H_2O)	57,60
Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (H_2O)	27,30
Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (HCl)	72,32

Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Dendê

A determinação da qualidade do biodiesel é um aspecto de grande importância para a comercialização do mesmo e deve ser avaliada através da caracterização físico-química especificada por portarias ou resoluções. Na **Tabela 3** está listada a caracterização físico-química do biodiesel de dendê metílico.

As amostras foram caracterizadas por: aspecto, índice de acidez, índice de iodo, massa específica e viscosidade cinemática. Todos os valores apresentados atenderam as especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008, com exceção do índice de acidez.

Tabela 3. Resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de biodiesel de dendê.

Propriedades	Biodiesel de Dendê 2,5% KOH (H ₂ O)	Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (H ₂ O)	Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (HCl)	Limites ANP
Aspecto	i	i	i	i
Índice de Acidez/mg KOHg ⁻¹	0,7	1,5	1,1	≤ 0.5
Índice de Iodo/g100g I ₂ ⁻¹	57,6	59,8	60,7	-
Massa Específica a 20°C	873,5	874,4	872,5	850 - 900
Viscosidade Cinemática a 40°C/mm ² s ⁻¹	4,887	4,768	4,865	3.0 - 6.0

i = Límpido e isento de impurezas.

A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento, sendo o seu inverso a fluidez. O óleo de dendê apresentou uma viscosidade cinemática cerca de dez vezes maior do que a do biodiesel obtido, isto é um indício da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Isso pode ser atribuído aos tipos de interações que compõem ambos serem similares (forças de van der Waals) bem como, ao tamanho molecular dos triglicerídeos ser bem maior do que os ésteres metílicos (SCHUCHARDT et. al., 2007).

A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos pode ser enfatizada junto aos dados da massa específica, quando as amostras de biodiesel apresentaram uma diminuição na sua massa específica frente ao óleo de dendê.

O índice de acidez é a medida do teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel. As amostras de biodiesel de dendê exibiram índice de acidez acima do permitido pelas especificações da ANP, os resultados são indício do comprometimento da qualidade no processo de obtenção do biodiesel.

O índice de iodo corresponde à medida do grau de insaturação dos ésteres graxos, ou seja, o grau quantitativo de insaturações no biodiesel. Todas as amostras apresentaram índice de iodo inferior ao do óleo de dendê, o que enfatiza juntamente com os dados da viscosidade cinemática, a ocorrência da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

O teor de ésteres está diretamente relacionado com a pureza do biodiesel. Os ésteres que compõem o biodiesel de dendê e suas respectivas concentrações são apresentados na **Tabela 4**. A amostra de biodiesel que obteve maior teor de ésteres foi a sintetizada com 2.5% de KOH, todas as amostras se encontraram dentro das especificações da Resolução Técnica da ANP N° 7/2008. O limite do teor de ésteres de acordo com a legislação é no mínimo 96,5%. Na **Tabela 5** estão reportados os resultados da determinação de metanol e/ou etanol do biodiesel de dendê por cromatografia, os quais se enquadraram aos limites da legislação vigente.

Tabela 4. Teor de Ésteres das amostras de Biodiesel de Dendê

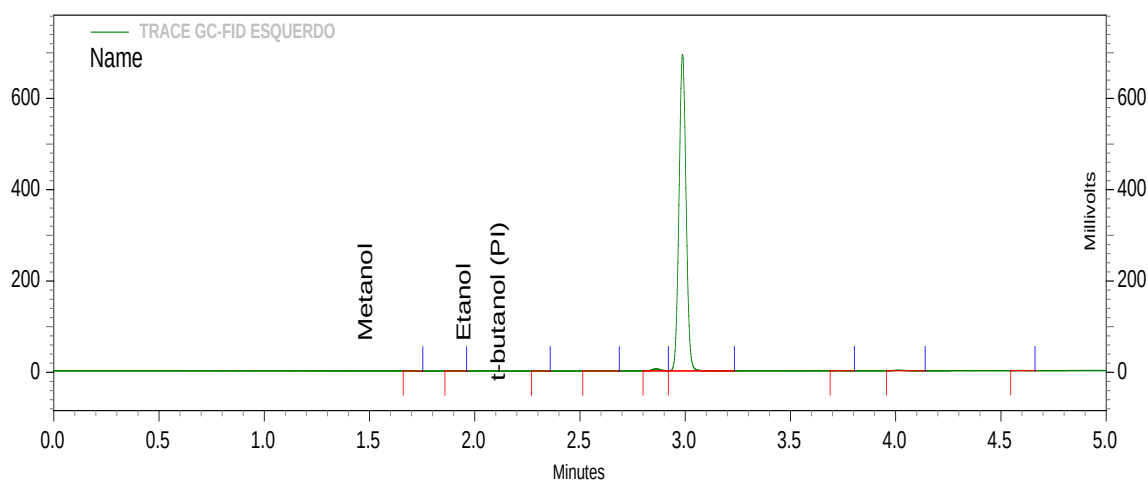
Ésteres	Biodiesel de Dendê 2,5% KOH (H ₂ O)	Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (H ₂ O)	Biodiesel de Dendê 3,0% KOH (HCl)
Miristato (C14:0)	0,84	0,08	0,04
Palmitato (C16:0)	35,91	34,84	35,25
Palmitoleato (C16:1)	0,28	0,03	0,03
Estearato (C18:0)	0,0	0,0	5,69
Óleato (C18:1)	47,57	45,65	41,43
Linoleato (C18:2)	11,18	10,52	10,84
Linolenato (C18:3)	0,30	0,26	0,33
Eicosanóico (C20:0)	0,36	0,38	0,37
Docosanóico (C22:0)	0,32	0,80	0,45
Erucate (C22:1)	0,07	0,09	0,07
Tetracosanóico (C24:0)	0,09	0,16	0,08
Outros	2,08	5,26	4,00
Total de Ésteres (%)	99,01	98,08	98,57

Tabela 5. Dados obtidos na determinação de Metanol e Etanol do biodiesel de dendê por cromatografia gasosa.

Propriedades	Biodiesel de Dendê 2,5%	Biodiesel de Dendê 3,0%	Biodiesel de Dendê 3,0%	Limites ANP
Metanol	0,000	0,011	0,007	-
Etanol	ND	ND	ND	-
Metanol + Etanol (%)	0,000	0,011	0,007	0,2

ND = não identificado

O cromatograma do biodiesel de dendê a 3,0% de KOH (lavado com HCl) está representado na **Figura 1**. Os ensaios de cromatografia realizados nas demais amostras apresentaram o mesmo perfil.

**Figura 1.** Cromatograma do B100 de Dendê – 3,0 % KOH (lavado HCl)

Conclusões

Na caracterização físico-química, o óleo de dendê apresentou-se acima dos limites permitidos pelas Resoluções RDC nº 270 de setembro de 2005 e RDC nº 482 de setembro de 1999 da ANVISA, tais propriedades podem afetar na qualidade do biodiesel, o que foi enfatizado pela caracterização das amostras de biodiesel, as quais apresentaram valores de acidez acima daqueles permitidos pela Resolução nº7 de março de 2008 da ANP, um alto índice de acidez é um indicio da presença de ácidos graxos livres no biodiesel, isto acarreta em corrosão no motor, e pode ser o responsável pela água no combustível, uma vez que os ácidos graxos podem ser formados pela hidrólise dos ésteres tanto nos triglicerídeos da matéria-prima como no biodiesel durante sua obtenção (BOOCOCK et. al, 2006). As demais análises corroboram que o biodiesel foi obtido com êxito, onde foi observado um decréscimo nos valores da massa específica, viscosidade e índice de iodo. Pode-se observar que o melhor resultado com relação à conversão foi utilizando 2,5% de KOH, onde foi alcançada uma conversão de 99,01% (através da obtenção do teor de ésteres por cromatografia a gás). Embora o cálculo de rendimento tenha sido favorável ao uso de 3,0% de KOH e lavagem do biodiesel com solução de HCl a 0,1 N, isto não lhe confere que o aumento da quantidade do catalisador favoreça a formação de produtos, devido a possibilidade de reações paralelas gerando subprodutos (SCHUCHARDT et. al., 2007), e o comprometimento do grau de pureza do biodiesel. Mediante os parâmetros físico-químicos do biodiesel, conclui-se que todos, com exceção do índice de acidez estão de acordo com o Regulamento Técnico 01/2008 da Resolução Nº 7 de 20/03/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), portanto podem ser utilizados como combustível frente ao diesel fóssil.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa PRH 30 da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, CNPq, FINEP pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN pelas análises realizadas.

Referências Bibliográficas

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS– ANP, **Resolução da ANP Nº 7/2008**, Brasília: Diário Oficial da União, 2008.

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS – ANP, **Regulamento Técnico da ANP Nº 1/2008**, Brasília: Diário Oficial da União, 2008.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAHAJAN, S. **Journal American Oil Chemistry Society**, **2006**, 83, 567.

CAMARA, G. M. S., Biodiesel Brasil – Estado Atual da Arte, Universidade de São Paulo/ ESALQ, Piracicaba – SP, 2006; 1-26.

FONTOURA, L. A. M.; MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F. **Revista Analytica**. **2008**, 33, 86.

GONDIM, A.D., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

GALVAO, L. P. F. C., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

HUANG, J.; HUANG, D.; LIN, B. **Energy & Fuels**. **2008**, 22, 4229.

JORNAL VALOR ECONOMICO – CAD A – BRASIL – 12/4/**2007**; 20.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Edgard Blücher: São Paulo, 1º Edição, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. in **The Biodiesel Handbook**, AOCS PRESS, Champaign, Illinois, **2005**; Vol. 1,1-303.

MA, F.; HANNA, M. A. **Bioresource Technology**. **1999**, 70, 1-15.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. **2006**, 10, 248.

RAMADHAS A.S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN C. **Fuel**. **2005**, 84, 335–340.

RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; DAHER, L.; MONTALVAO, R.; OLIVEIRA, J. S. **Talanta**. **2006**, v. 69, 1284, 2006

SCHUCHARDT, U; RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. **Química Nova**. **2007**, 30, 1380-1380.

SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G. J., SELKE, E., SORENSON, S. C., PRYDE, E. H. **Journal American Oil Chemistry Society**, **1988**, 65, 1781.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. **Fuel**, **2008**, 87, 2355-2373.