

OBTENÇÃO DO BODIESEL METÍLICO ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA DO ÓLEO DE COCO-DA-BAÍA (*Cocos nucifera* L)

V. O. Lace¹; J. R. C. Fernandez¹; C. R. Gonçalves¹; I. M. Fraga^{1*}

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso - Campus Cáceres. Av. dos Ramires, s/n - CEP: 78.200-000-Cáceres / MT, Brasil.
isabel.fraga@cas.ifmt.edu.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo principal a produção de biodiesel metílico através da reação de transesterificação via catálise básica, utilizando como matéria-prima alternativa ao óleo de soja comumente utilizado, o óleo de coco-da-baía (*Cocos nucifera* L). O biodiesel foi caracterizado quanto ao seu índice de acidez, densidade, umidade, teor de éster, ponto de fulgor, glicerol (livre, total, mono, di e triglicerol) e porcentagem máxima de metanol. O óleo usado foi caracterizado por índice de acidez, índice de saponificação, ácidos graxos, densidade e umidade. Através destes resultados, verificou-se a qualidade do biocombustível obtido.

Palavras-chave: Biodiesel, *Cocos nucifera* L, transesterificação.

OBTAINING METHYL BODIESEL THROUGH TRANSESTERIFICATION VIA BASIC CATALYSIS OF BAY COCONUT OIL (*Cocos nucifera* L)

Abstract: The main objective of this work is to produce methyl biodiesel through the transesterification reaction via basic catalysis, using coconut oil (*Cocos nucifera* L.) as an alternative raw material to the commonly used soybean oil. The biodiesel was characterized according to its acidity index, density, moisture, ester content, flash point, glycerol (free, total, mono, di and triglycerol) and maximum percentage of methanol. The acidity index, saponification index, fatty acids, density, and moisture were used to characterize the used oil. Through these results, the quality of the biofuel obtained was verified.

Keywords: Biodiesel, *Cocos nucifera* L, transesterification.

INTRODUÇÃO

O potencial do uso dos biocombustíveis vem se mostrando promissor no mundo inteiro, destacando-se como um mercado que cresce de forma acelerada devido a vários fatores como, a contribuição ao meio ambiente e por ser fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel [1].

De acordo com a Lei 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser definido como: "Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente o uso de combustível de origem fóssil"[2].

Atualmente, o Brasil desponta como uma grande potência no desenvolvimento de tecnologia para produção de substitutos para os derivados do petróleo. Graças a sua extensão territorial, ao clima propício ao plantio de diversas culturas, e principalmente a sua

biodiversidade. O biodiesel, no Brasil, hoje é visto como o principal substituto do óleo diesel derivado do petróleo[3].

O processo mais comumente utilizado para a produção do biodiesel, é o processo de transesterificação, pois o mesmo é relativamente simples e seu custo de produção é considerado acessível. As características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) obtidos são muito semelhantes às do óleo diesel. A transesterificação consiste numa reação química na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol [4].

A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação. Entre as várias oleaginosas que se tem conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, canola (colza), mamona e algodão [5].

Atualmente a produção nacional de biodiesel utiliza quase que exclusivamente a soja para a produção de óleo, caracterizando-se como monocultura para a produção do combustível, portanto é imprescindível a pesquisa de outras matérias primas que sejam técnica e economicamente viáveis para a produção desse combustível.

Dentre muitas matérias-primas que podem ser avaliadas como potencial para a produção de Biodiesel, destaca-se o *Cocos nucifera* L., popularmente conhecido como coco-da-baía que reúne características potenciais para a produção de óleo, pois contém elevados teores de ácido láurico, substância muito usada na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool [6].

O coqueiro (*Cocos Nucifera* L.), originário do Sudeste asiático, foi introduzido no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizado em longas áreas da costa nordestina proporcionando abundante matéria-prima tanto para as agroindústrias regionais quanto para uso alimentício [7].

Até então, existem poucos trabalhos desenvolvidos a partir do óleo de coco. O coqueiro é uma das principais oleaginosas de fácil adaptação ao nordeste brasileiro, boa parte da região africana e parte da Ásia; e com excelente desenvolvimento sob o clima tropical [3].

Diante do exposto, o presente estudo tem como objetivo produzir biodiesel metílico através da reação de transesterificação do óleo de coco-da-baía, utilizando um catalisador de caráter básico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Transesterificação metílica do óleo de coco-da-baía, via catálise básica

O biodiesel foi sintetizado a partir da reação de transesterificação do óleo de coco, juntamente com o metanol fornecido pela Labsint, utilizando uma razão molar álcool/óleo de 6:1. Como catalisador, foi utilizado o hidróxido de potássio (KOH) fornecido pela Dinâmica, na proporção de 1 % em relação a massa de óleo. A reação foi processada durante 1 h, a uma faixa de temperatura que variou entre 75-80 °C. Foram adicionados 300 mL de óleo de coco a um balão de fundo chato de 1000 mL, posteriormente o óleo foi aquecido até atingir a temperatura de 80 °C. Enquanto isso, em um bécher de 250 mL, 3 g de KOH foram adicionados a 300 mL de metanol e foram conduzidos a agitação, até completa dissolução. A mistura álcool/KOH foi então adicionada ao balão contendo o óleo aquecido para dar início a reação de transesterificação. A reação foi mantida durante 1 h em um banho-maria, a uma faixa de

temperatura que variou entre 75-80°C, sob constante agitação. O aparato experimental onde foi processada a reação é apresentado na Figura 1.



Figura 1. Aparato experimental, onde a reação de transesterificação metálica do óleo de coco via catálise básica foi processada

Transcorrido o tempo de 1 h, a mistura foi transferida para um funil de separação, e deixada em repouso por 24 h para total separação de fases. A fase inferior era composta por glicerina bruta (Figura 2) e a fase superior era composta pelo biodiesel. A figura 3 apresenta o funil de separação

contendo as duas fases [8].



Figura 2. Glicerina bruta, obtida como co-produto da produção de biodiesel de óleo de coco.



Figura 3. Funil de separação contendo as duas fases, fase inferior era composta por glicerina bruta e a fase superior era composta pelo biodiesel.

A seguir o biodiesel produzido foi submetido a etapa de lavagem dentro do funil de separação. Inicialmente foram adicionados 75 mL da solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v), a mistura foi deixada em repouso por 15 minutos para completa separação de fases, a fase inferior foi descartada, esse processo se deu por duas vezes. Posteriormente foram adicionados 60 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) e, finalmente, com 600 mL de água destilada. A parte inferior foi descartada e a parte superior (biodiesel) foi submetida a verificação de pH para confirmação da ausência do catalisador básico no biodiesel. Para remoção dos traços de umidade o biodiesel foi filtrado utilizando-se sulfato de sódio anidro [8].

Caracterização físico-química do biodiesel

O biodiesel produzido também foi caracterizado para posterior comparação com as especificações da ANP (Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis).

As análises foram realizadas na Central analítica de Combustíveis-CEANC / Campus UFMT e determinadas de acordo com os itens descritos abaixo.

O índice de acidez (AC) é definido como o número de mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Este procedimento foi determinado segundo Moretto e Alves, (1986) e Esteves et al., (1995) [9]-[10]. Para o biodiesel a Resolução da nº14 de 2012 (Ranp 14/12) da ANP determina o valor máximo de acidez no biodiesel de 0,5 mg KOH/g [11]. Nessa etapa o óleo de coco-da-baía também teve seu índice de acidez analisado.

A determinação da umidade foi efetuada através do método de perdas por dessecação em estufa de acordo com o método AOCS Bc 2-49. Cerca de 5 g de cada amostra foram pesadas em

cadinhos de porcelana e aquecidas a 130 °C em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram imediatamente tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, em seguida, foram novamente pesadas [12].

Utilizou-se um picnômetro, instrumento aplicado para determinação da densidade real de óleos. Anteriormente calibrou-se com água a temperatura ambiente, logo após verteu-se o óleo sobre o picnômetro até que transbordasse, encaixou-se a tampa e limpando completamente a fim de evitar interferência no resultado, pesou-se anotando o valor correspondente a pesagem, tanto vazio quanto cheio[2]. A Ranp 14/12 da ANP determina o valor máximo da densidade do biodiesel de 850-900 Kg/m³[11].

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na Ranp 14/12. A determinação foi realizada, utilizando o método ABNT NBR 15764 (Associação Brasileira de Normas Técnicas) [11],[13].

O ponto de fulgor é um parâmetro muito importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez. Para a realização dessa análise foi utilizado o método descrito na norma ASTM D6751 (*American Society for Testing and Materials*) (método analítico ASTM D93). A Ranp 14/12, recomenda, além dos métodos citados, o método ABNT NBR 14598 [11],[13].

A glicerina é um co-produto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. A determinação foi realizada através do método ASTM D6584, da norma americana [13].

A glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. A glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria-prima [14]. A soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada como glicerina total. A determinação do teor de glicerina total foi realizada através dos métodos descritos pelas normas ABNT NBR 15344 e 15908 [11]. Para a determinação dos valores de monogliceróis utilizou-se os métodos descritos pela norma brasileira ABNT NBR 15342 ,15344 e 15908. Para a determinação dos valores de di e trigliceróis utilizou-se também, os métodos descritos pela norma brasileira ABNT NBR 15342 ,15344 e 15908 [11].

O teor de álcool no biodiesel pode ser utilizado também para avaliar o processo de purificação do biodiesel. A concentração de álcool foi determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110 para determinação tanto de metanol como de etanol. Na análise, é empregado um cromatógrafo equipado com uma coluna capilar polar, utilizando um detector de ionização de chama. Uma fração da fase gasosa de um recipiente hermeticamente fechado, contendo a mostra em equilíbrio a 80 °C, é então ser injetada no cromatógrafo, utilizando-se 2-propanol para calibração interna. A norma brasileira indica também o método ABNT NBR 15343, principalmente para análise de biodieseis de misturas de matérias primas onde uma delas é o óleo de mamona [11],[13].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biodiesel produzido apresentou o aspecto límpido e incolor (Figura 4), correspondendo ao aspecto exigido pela Ranp 14/12 da ANP [11].



Figura 4. Biodiesel de aspecto límpido e incolor, produzido a partir da transesterificação metílica via catálise básica do óleo de coco-da-baía.

Os resultados da caracterização físico-química do biodiesel metílico de óleo de coco-da-baía, são descritos na tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas encontradas para o biodiesel metílico produzido via catálise básica a partir do óleo de coco-da-baía.

Características	Unidade	Biodiesel de óleo de coco
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,77
Densidade	kg/m ³	890
Umidade e matéria volátil	%	53,69
Metanol ou Etanol	% em massa	0,00
Teor de éster	% em massa	93,2
Ponto de fulgor	°C	114,2
Glicerol livre	% em massa	0,00
Glicerol total	% em massa	0,08
Monoglicerol	% em massa	0,29
Diglicerol	% em massa	0,01
Triglicerol	% em massa	0,00

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre [15].

Observa-se que o índice de acidez do óleo nesse estudo foi igual a 1,19 mg KOH/g, um pouco maior que o valor estabelecido no estudo de Araújo e sua equipe (2007), segundo os autores resíduos gordurosos devem conter no máximo a acidez de 1 mg KOH/g para que atenda a acidez normalizada pela ANP de a 0,5 mg KOH/g para o biodiesel [16]. Essa afirmação pode explicar o valor da acidez do biodiesel, encontrado na Tabela 1. Sabe-se que a especificação da ANP estabelece um valor máximo de 0,5 mg KOH/g para o biodiesel [11], porém nesse trabalho o biodiesel produzido apresentou o valor de 0,77 mg KOH/g, o que indica que apesar de ter apresentado uma baixa acidez, o óleo de coco extraído nesse estudo poderia ter sido submetido a um tratamento prévio, para diminuição da acidez. Vale ressaltar que o valor antes permitido pela ANP para esse parâmetro era de 0,8 mg KOH/g. De acordo com Lôbo et al., (2009), o monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água [13]. O valor acima daquele exigido na Ranp 14/12, pode também estar relacionado a presença de água ou ácido que não foram completamente removidos durante o processo de lavagem. Albuquerque (2006) obteve biodiesel metílico de óleo de canola e encontrou a acidez de 0,55 mg KOH/g [15]. Um índice de acidez elevado influencia na hidrólise do biodiesel e na sua oxidação, e pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão [17].

A densidade encontrada nesse estudo para o biodiesel metílico de óleo de coco (890 Kg/m³), encontra-se dentro da especificação descrita pela Ranp 14/12 que é de 850-900 Kg/m³ [11]. De acordo com Lôbo et al., (2009), a densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impureza também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes [13].

A presença de metanol no biodiesel, está intimamente ligada ao processo de purificação do mesmo. Os resultados mostram que, não foi encontrada, nenhuma porcentagem mássica de metanol no biodiesel analisado, isso mostra que a reação teve um rendimento satisfatório, e todo excesso de metanol utilizado para converter o óleo em biodiesel, foi eliminado. De acordo com Knothe et al., 2006, teores residuais de álcool no biodiesel podem resultar um efeito na diminuição do ponto de fulgor [4].

O percentual de ésteres verificado pela análise encontra-se ligeiramente inferior ao mínimo exigido pela ANP que é de 96,5%. Essa diferença pode estar relacionada a um baixo excesso de metanol para a conversão da reação. Pode ser que sejam necessários também, maiores tempos ou maiores temperaturas para uma maior conversão. Porém os valores encontrados estão bem próximos da especificação da ANP [11]. Marques e colaboradores (2010) avaliaram o teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de óleo de soja e encontraram um valor de 92,5% [18].

Os resultados para análise de umidade e material volátil evidenciam a presença de água no biodiesel final, visto que para metanol, a porcentagem foi de 0 %. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos [13].

O ponto de fulgor do biodiesel produzido apresentou-se acima do valor mínimo exigido pela Ranp 14/12, 114,2 °C, o que indica um excelente resultado visto que o ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar [11]. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Um alto ponto de fulgor, favorece o transporte e armazenamento do produto final, tornando-o um material menos inflamável.

Os teores de glicerol livre, total mono, di e trigliceróis, estiveram sempre abaixo do limite máximo exigido pela Ranp 14/12 [11]. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel. A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas [13]. A análise de glicerina livre no biodiesel comprovou a eficiência da purificação, uma vez que os resultados obtidos atendem a legislação que estabelece uma tolerância de, no máximo, 0,02% de glicerina livre no biodiesel [19]. Apesar de a glicerina ser um produto indesejável na reação de transesterificação pode ser um produto de alto valor comercial, dada sua ampla aplicação industrial (especialmente na indústria de cosméticos), assim tem-se além do biodiesel a glicerina como produto comercial [20].

CONCLUSÕES

O biodiesel metílico produzido via catálise básica se apresentou límpido e satisfatório em relação às normas da ANP para oito das onze propriedades analisadas. O resultado não conforme estava apenas na acidez ao final do processo, e no teor de éster um pouco abaixo do valor especificado na Ranp 14/12. Diante do exposto, a transesterificação do biodiesel metílico via catálise básica produzido a partir do óleo de coco-da-baía, apresentou boa qualidade, é necessário portanto, que sejam investigados, outros parâmetros, como excesso de álcool e temperatura de transesterificação, o que poderia influenciar diretamente na conversão do

produto final. O óleo de coco-da-baía, se mostrou portanto, como uma matéria-prima alternativa promissora para a produção de biodiesel metílico.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. M. F. MELO. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2010.
- [2] G. S. ARAÚJO. Produção de Biodiesel a partir do Óleo do Coco (*coco nuficera L.*). Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2008.
- [3] A. P. ALMEIDA. Etanolise do óleo de coco: estudo das variáveis de processo. Dissertação DE Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Alagoas, 2010.
- [4] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P. Manual do Biodiesel, 5th ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
- [5] G. A. Albuquerque. Obtenção e caracterização Físico-química do Biodiesel de óleo de Canola (*Brassica napus*). Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2006.
- [6] Balachandran, F. M.; Arumughan, C.; Mathew, A. G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985, 62, 1583.
- [7] Ferreira, J. M. S.; Wareick, D. R. N.; Siqueira, L. A. *Cultura do coqueiro no Brasil*. Embrapa-SPI. Aracaju, 1994; Sobral, J. P.;
- [8] Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Quím. Nova* 2007, 30, 1369.
- [9] Esteves, W.; Gonçalves, L.; Arellano, D. B. *Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos*. FEA, Campinas, 1995.
- [10] Moretto, E.; AlveS, R. *Óleos e Gorduras Vegetais*, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- [11] http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml, acessada em maio de 2013.
- [12] B. S. Moura. Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais Para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, UFRRJ, Seropédica, 2010.
- [13] Lôbo, P. I.; Costa, S. L.; Cruz, R. S.; *Quím. Nova*, 2009, 32, 1596.
- [14] Mittelbach, M.; *Bioresour. Technol.* 1996, 56, 7; Lôbo, P. I.; Costa, S. L.; Cruz, R. S.; *Quím. Nova* 2009, 32, 1596.
- [15] Machado, G. C.; Chaves, J. B. P.; Antoniassi, R.; *Rev. Ceres (Impr.)* 2006, 53, 463.
- [16] Araújo, F. D. S.; Chaves, M. H.; Araújo, E. C. E.; *Resumos do 1º Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis - Energia de Resultados*, Teresina, Brasil, 2007; Gonçalves, A.; Soares, J.; Brasil, A. N.; Nunes, D. L. *Resumos do 3º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel*, Brasília, Brasil, 2009.
- [17] Souza, C. D. R.; Chaar, J. S.; ; Souza, R. C. R.; Jeffreys, M. F.; Souza, K. S.; Costa, E. J. C.; Santos, J. C.; *Acta (Amazonica)* 2009, 39, 383.
- [18] Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; Mello, A. M. de S.; Seibel, N. M.; Fontoura, L. A. M.; *Quím. Nova* 2010, 33, 978.
- [19] Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr, J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Quím. Nova* 2007, 30, 600.
- [20] Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L. F.; *Quím. Nova* 2007, 30, 2016.