



INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

"KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE"

Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto

G. S. Araújo ^a, R. H. R. Carvalho ^b, E. M. B. D. de Sousa ^c

*a. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,
giselleufrn@hotmail.com*

b. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, rique@eq.ufrn.br

c. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, elisa@eq.ufrn.br

Resumo

A produção de biodiesel tem se tornado um processo atrativo visando o estímulo na produção de combustíveis alternativos. Este trabalho apresenta resultados do estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.), através de catálise ácida (com H₂SO₄) seguida de transesterificação básica. O reator utilizado foi construído de vidro pirex de aproximadamente 1L, enjaquetado, com três saídas, onde foi introduzido um agitador mecânico e acoplado um banho termostaticado para controle da temperatura. A determinação da composição do óleo e identificação dos ésteres foi feita através de cromatografia gasosa. Foi avaliado o efeito das variáveis: razão molar óleo/álcool, tempo de reação e temperatura sobre a conversão através de um planejamento experimental 2³ com ponto central em triplicata. A variável razão molar foi a que exerceu maior efeito como resultado da análise do planejamento estatístico. A máxima conversão alcançada foi de 85,3% para uma razão molar de 1:6, temperatura de 60°C e tempo de reação de 90 minutos. O óleo de Coco foi caracterizado em relação as suas propriedades físico-químicas e principais constituintes presentes no óleo. O ácido láurico foi seu principal componente e o mesmo apresentou elevada acidez. O biodiesel produzido foi caracterizado em relação as suas principais propriedades físico-químicas que apresentaram resultados bastante satisfatórios quando comparados com os valores estabelecidos pelas normas da Agência Nacional do Petróleo.

Palavras-chave: Biodiesel, Cocos nucifera, transesterificação, esterificação, catálise.

1 Introdução

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram prejudicados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade de se obter novas fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi a utilização de óleo vegetal em substituição ao óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e têm poder calorífico bastante elevado. No Brasil, a opção para enfrentar esta crise se iniciou com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), porém os veículos de cunho comercial, como caminhões, ainda continuaram a utilizar o diesel como combustível.

Nos dias atuais, a procura por combustíveis renováveis tem sido bastante intensificada, de forma que o biodiesel surge como alternativa em relação aos

derivados de petróleo, visando reduzir emissão de poluentes na atmosfera. Através do seu efeito multiplicador o biodiesel representará no mercado futuro uma nova etapa para a agroindústria, por envolver a produção de óleos vegetais, álcool e mais os insumos e co-produtos da produção dos ésteres.

Entretanto, a implementação do biodiesel requer uma estrutura organizada de forma a atingir todos os mercados, ganhando assim competitividade. Para isso são necessários investimentos em todas as áreas da cadeia produtiva do biodiesel para a obtenção de desenvolvimento tecnológico, de forma a se alcançar um produto de qualidade com alta rentabilidade, que além de barato e renovável, não contribua para o efeito estufa e possua um nível de biodegradabilidade maior que o diesel.

Na maioria dos países produtores, o Coco (*Cocos nucifera* L.) é utilizado para a produção do óleo, contendo ácido láurico em teores bastante elevados, característica esta que lhe destaca na cotação do mercado de cosméticos. Considerando-se uma densidade de 160 plantas/ha, e uma produção de 100 frutos/planta/ano, utilizando coqueiros híbridos intervarietais com espaçamento de 8,5 m de lado em triângulo, seria possível uma produção de 16.000 frutos/ha. É importante ressaltar que o coqueiro pode ser cultivado predominantemente por pequenos produtores, pois prolifera em solos de baixa fertilidade e com pouca aptidão agrícola para culturas, o que de certa forma permitiria a inclusão social de um segmento da população situado à margem do desenvolvimento.

Com o propósito de ampliar o conhecimento científico com relação à produção de biodiesel no Brasil, o presente trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar o biodiesel, a partir do óleo de coco bruto, além de avaliar o comportamento das principais variáveis de processo na conversão e analisar a qualidade do produto obtido.

1.1 Matéria Prima

O coqueiro (*Cocos Nucifera* L.), ilustrado na **Fig. 1**, 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 (Ferreira, 1994; Sobral, 1976).

O conteúdo de óleo na polpa é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 Kg de óleo/ha (Mazzani, 1963). Quanto aos ácidos graxos, o endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial de ácido láurico usado na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool (Balachandran et al, 1985).



Fig. 1. *Cocos nucifera* L.

1.2 Biodiesel

Por definição, o biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados para a cocção de alimentos (fritura). De um modo geral, quimicamente o biodiesel é definido como éster monoalquílico de óleos vegetais e ou gordura animal, de ocorrência natural e que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, a partir de uma reação de transesterificação (Lima Neto et al., 2006), cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão interna (Roossi et al., 1998; Torres, 2000; Taylor, 1971).

Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (Haas et al., 2001; Lue et al., 2001; Bagley et al., 1998), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (Meher et al., 2006). Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas, fazendo com que sua produção seja segura, não causando riscos ao meio ambiente.

1.3 Processo de Produção de biodiesel

Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Este ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Nestas matérias primas a redução da acidez, para evitar o refino, pode ser aplicada através de uma primeira etapa de esterificação por catálise ácida (**Fig. 2**) como um pré-tratamento convertendo os AG (ácidos graxos) em biodiesel reduzindo assim a acidez para uma segunda etapa onde serão transesterificados por catálise alcalina os triglicerídeos (TG) remanescentes (**Fig. 2**). A aplicação seqüencial das duas reações abaixo constitui um processo "two-step" para a produção de biodiesel partindo de óleos ou gorduras com alto teor de AG (Volz et al., 2007).

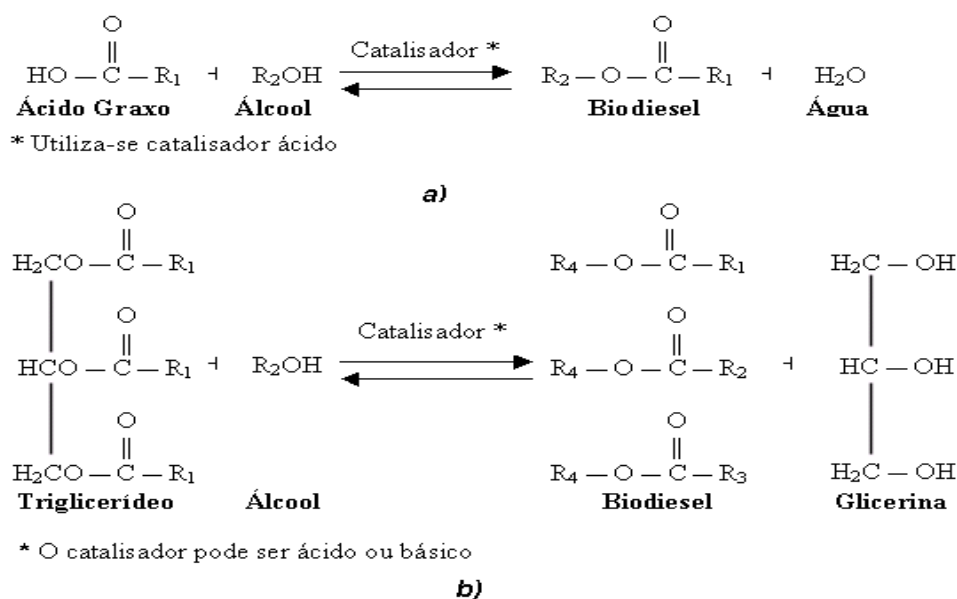


Fig. 2. Reações de esterificação (a) e transesterificação (b).

2 Metodologia

2.1 Matéria prima

O óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto foi fornecido pela empresa Coco & Cia situada no município de São José de Mipibú - RN. O processo de extração do mesmo foi realizado da copra do coco, através de prensagem mecânica em prensa helicoidal na própria Empresa. Antes da prensagem, a copra foi submetida a uma secagem prévia em secadores de leito fixo, mediante esteiras submetidas ao ar quente com aproximadamente 100°C de temperatura. Após o recebimento da amostra (óleo extraído da copra do coco), foi determinado o índice de acidez do mesmo, seguido de filtração a vácuo para posterior caracterização.

A caracterização da amostra foi realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, tensão superficial, teor de cinzas, ácidos graxos livres, umidade e material volátil, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, poder calorífico, e teor de glicerina total. Os métodos utilizados foram o recomendados pela metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos, compilado por Esteves et al (1995) e Moreto e Alves (1986). Também foram realizadas análises cromatográficas (CG-FID) para identificar os componentes presentes no óleo e suas respectivas quantidades proporcionais. Com base na composição química do óleo, o peso molecular médio do óleo de coco foi determinado.

2.2 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado consiste em um reator de vidro pirex enjaquetado, com três bicos e volume de 1 L, com medidor de temperatura e condensador tipo espiral de aproximadamente 45 cm, acoplado a um agitador mecânico adaptado a partir de uma furadeira de bancada, controlado por um inversor de frequência, através do qual a agitação foi mantida a 300 rpm e banho termostatizado.

2.3 Procedimento operacional

A metodologia consiste na junção seqüencial da catálise ácida e alcalina. O procedimento experimental adotado foi baseado no utilizado por Pisarello et al., 2007:

Na catálise ácida foi utilizado o H₂SO₄ como catalisador químico. As quantidades de óleo e de catalisador foram mantidas fixas em 100 g e 1% em relação à massa de óleo, respectivamente, enquanto que a quantidade de etanol utilizada obedeceu a mesma razão molar de 1:6. O óleo foi colocado no reator sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e iniciada a contagem do tempo de reação.

Depois de decorrido o tempo de reação, foram realizadas as etapas de decantação, lavagem e secagem.

Para isto, o volume reacional total foi então transferido para um funil de separação, onde foram adicionados 200 mL de água quente (80°C) e 50 mL de n-heptano PA para separação dos ésteres (fase superior), seguido da adição de 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio para melhorar a visualização da separação das fases. Após esta etapa a fase inferior (glicerina e impurezas) foi descartada e então foi adicionada ao funil de separação uma espátula de sulfato de sódio anidro para retirada da água residual, e efetuou-se a filtração. A fase superior foi concentrada

KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE

em ésteres por evaporação à vácuo do n-heptano e resíduo de água em estufa, na temperatura de 100°C por 15 minutos.

Seguiu-se com a catálise alcalina, onde as quantidades de óleo e de catalisador (NaOH) foram mantidas fixas em 100 g e 1% em relação à massa de óleo. A quantidade de etanol seguiu os valores do planejamento experimental, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes previamente misturados (álcool e catalisador) foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação.

O processo de purificação do biodiesel adotado foi o mesmo descrito anteriormente.

2.4 Planejamento experimental

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese do biodiesel resultante da reação, foi realizado um planejamento experimental fatorial com 2 níveis e 3 variáveis com 3 réplicas no ponto central. As variáveis estudadas foram: razão molar, temperatura do sistema reacional e tempo de reação.

Tabela 1 – Intervalo de estudos das variáveis

Variável	Intervalo
Razão molar óleo-etanol [R]	1:6 - 1:8
Temperatura [T] (°C)	60-80
Tempo de reação [t] (min)	60-90
Ponto central: R= 1:7; T= 70°C; t= 75 minutos	

Tabela 2 – Planejamento experimental

Experimento	Razão álcool/óleo	T (°C)	t (min)
1	1:6/-1	60/-1	60/-1
2	1:8/+1	60/-1	60/-1
3	1:6/-1	80/+1	60/-1
4	1:8/+1	80/+1	60/-1
5	1:6/-1	60/-1	90/+1
6	1:8/+1	60/-1	90/+1
7	1:6/-1	80/+1	90/+1
8	1:8/+1	80/+1	90/+1
9	1:7/0	70/0	75/0
10	1:7/0	70/0	75/0
11	1:7/0	70/0	75/0

3 Resultados e discussão

O óleo de coco foi caracterizado tanto em função de suas principais propriedades físico-químicas, bem como em relação aos seus constituintes químicos.

A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas do óleo de coco utilizado para a realização deste trabalho. Observa-se um elevado índice de acidez, característica esta compatível com óleos brutos que não sofreram qualquer processo de refino, nem sequer degomagem, para remoção de fosfatídeos e algumas similaridades em relação as suas propriedades com o óleo de coco produzido em outras regiões, bem como com outras oleaginosas que apresentam alto teor do componente majoritário (ácido láurico) presente no óleo de coco (Yuan et. al., 2005; Santos et al., 2007).

Tabela 3 - Propriedades Físico-químicas do Óleo de Coco

Propriedades	Valores	Literatura
Teor de glicerina total (%m)	16,45	-
Tensão superficial (dynas/cm)	27,8	-
Teor de cinzas (g/100g)	0,016983	-
Ponto de fulgor (°C)	207	-
% ácidos graxos livres	2,31	2,25 (coco) *
Umidade (%)	0,53	-
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	24,68	24,85 (coco) *
Densidade (g/cm ³)	0,91603	0,909 (coco) *
Acidez (mg KOH/g)	4,48	1,26 (babaçu) **
Índice de saponificação	288	253 (babaçu) **
Poder calorífico (KJ/Kg)	37657,62	37886 (babaçu) ***

* Jitputti et al., 2006; **Santos et al., 2007; *** Pianovski, Jr, 2002.

A Tabela 4 apresenta o resultado da identificação dos componentes presentes no óleo.

Observa-se a predominância de ácido láurico em grande porcentagem presente no óleo, o que está de acordo com a literatura consultada sobre a composição do óleo de coco (Yuan et. al., 2005), www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Os resultados da composição do óleo também foram compatíveis com os encontrados por Bunyakiat et al. (2006), que identificaram basicamente os mesmos componentes, porém com um teor de 44,45% de ácido láurico.

Tabela 4 - Identificação de componentes presentes no óleo de coco.

Componente	Nome	Tempo de retenção (min)	Área	% na amostra
C8:0	Ácido caprílico	2,338	55184	6,13
C10:0	Ácido cáprico	3,173	42125	4,68
C12:0	Ácido láurico	4,811	382077	42,49
C14:0	Ácido mirístico	7,299	179210	19,93
C16:0	Ácido palmítico	10,332	104461	11,61
C18:0	Ácido esteárico	13,500	20111	2,23
C18:1	Ácido oléico	13,771	84897	9,44
C18:2	Ácido linoléico	14,365	30958	3,44

3.1 Influências das variáveis de processo no rendimento da reação

A Tabela 5 apresenta o resultado do planejamento experimental realizado.

Tabela 5 - Resultado do planejamento experimental.

Experimento	Razão molar (óleo:álcool)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Conversão (%)
1	1:6	60	60	70,65
2	1:8	60	60	69,45
3	1:6	80	60	66,36
4	1:8	80	60	73,57

5	1:6	60	90	85,29
6	1:8	60	90	72,96
7	1:6	80	90	83,35
8	1:8	80	90	62,27
9	1:7	70	75	65,99
10	1:7	70	75	71,49
11	1:7	70	75	68,60

Com a regressão dos dados utilizando-se o Statistica 7.0, obteve-se um modelo matemático (ver Eq. 1) para a conversão da reação de transesterificação considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$Y (\%) = 71,81636 - 3,425R - 1,6T + 2,98t - 4,9275Rt \quad (1)$$

A **Fig. 3** apresenta uma superfície de resposta plotada em função das variáveis que se mostraram mais significativas para o processo: razão molar e tempo. Observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição da razão molar óleo/álcool e um aumento no tempo de reação.

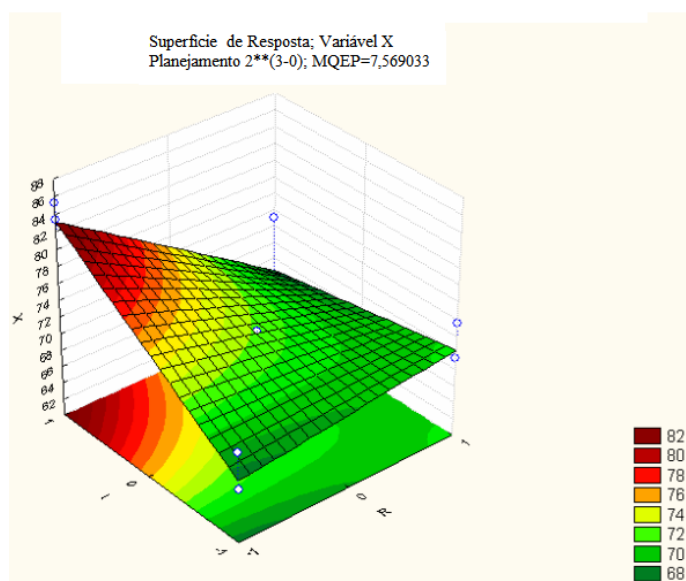


Fig. 3. Superfície de resposta em função da conversão, para razão molar *versus* tempo.

A análise de variância para o modelo nos mostra que nossa regressão é estatisticamente significativa do ponto de vista do teste F, segundo Barros Neto et. al., 1996.

O teste F devido a falta de ajuste nos deixou perceber que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento fatorial e que além de ser um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico é também um modelo preditivo dentro do intervalo estudado para cada variável.

3.2 Análises físico-químicas do biodiesel

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades físico-químicas do biodiesel produzido pelas duas rotas.

A viscosidade, parâmetro extremamente importante na avaliação da qualidade do biodiesel se apresentou dentro da faixa aceitável (1,9 a 6 mm²/s, segundo Knothe et al., 2008). Segundo a norma europeia o valor mínimo exigido é de 35.000 KJ/Kg. Avaliando-se os resultados obtidos neste trabalho, observou-se que foi atendida a exigência mínima em relação a esta propriedade. Nossos resultados foram similares aos encontrados por Eevera et al. (2008) que determinou o poder calorífico de biodiesel de Coco usando metanol e encontrou como resultado o valor de 38.158 KJ/Kg.

Tabela 6 - Propriedades Físico-químicas do biodiesel.

Propriedades	Valores
Tensão superficial (dynas/cm)	21,6
Teor de cinzas, %	0,017
Ponto de fulgor, °C	90
Umidade (%)	Nd
Viscosidade cinemática, mm ² /s	2,896
Densidade (g/cm ³)	0,85927
Acidez (mg KOH/g)	6,60
Poder calorífico (KJ/Kg)	39931,54

4 Conclusões

A caracterização do óleo apresentou uma predominância na presença de Ácido Láurico (42,49%). O mesmo também apresentou elevada acidez, alta viscosidade e alta porcentagem em ácidos graxos livres, características estas que são conferidas aos óleos brutos.

O melhor resultado encontrado no planejamento experimental em relação à conversão foi nas seguintes condições: Razão molar (1:6), Temperatura de 60°C, tempo de reação de 90 minutos, com uma conversão de 85,29%. Os efeitos mais significativos foram a Razão Molar, Tempo, seguida da interação Tempo x Razão Molar e Temperatura. O modelo encontrado se apresentou ajustado às respostas do planejamento fatorial apresentando características de um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico e também preditivo dentro dos intervalos estudado para cada variável.

O biodiesel produzido se apresentou límpido e satisfatório em relação as normas da ANP para seis das oito propriedades analisadas. O seu grande problema foi ter apresentado uma elevada acidez ao final do processo. O ponto de fulgor não atendeu as normas da ANP, mas se apresentou maior que o diesel comercial.

Pode-se afirmar que é possível a produção de biodiesel a partir do óleo de Coco bruto com Etanol alcançando-se elevadas conversões.

5 Referências

ANVISA, 1999. http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_00htm, acessado em 20/06/2008.

Bagley, S. T.; Gratz, L. D.; Johnson, J. H.; Mcdonald, J. F.; Environ. Sci. Technol., 32: 1183, 1998.

Balachandran, F. M.; Arumughan, C.; Mathew, A. G. Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(11): 1583-6, 1985.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131.

Bunyakiat, K.; Makmee, S.; Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S.; Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels*, 20, 812-817, 2006.

Evera, T.; Rajendran, K; Saradha, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, 1-4, 2008.

Esteves, W.; Gonçalves, L.; Arellano, D. B. Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos. FEA, UNICAMP, 1995.

Haas, M. J., Mc Aloon; Scott, K. Production of fatty acid esters by direct alkaline transesterification: process optimization for improved economics. Abstracts of the 95 th Annual meeting & Expo, American oil chemist's Society, Champaign, IL, USA, 2004-b.

Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61–66.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Ramos, L. P. Manual de Biodiesel. Editora Blucher (título original: *The biodiesel Handbook*), São Paulo, Brasil, 2008.

Lue, Y. F.; Yeh, Y. Y.; Wu, C. H.; *Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 36: 845, 2001.

Mazzani, B. *Plantas Oleaginosas*. Barcelona: Ed. Salvat. 1963, 380p.

Meher, L. C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, pp. 248–268, 2006.

Moretto, E.; Alves, R. *Óleos e Gorduras Vegetais*, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.

Pianovski Jr, G. Utilização de misturas de óleo diesel e ésteres etílicos de óleo de soja como combustíveis alternativos: Análise do desempenho e do processo de combustão no motor diesel. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, PUC – PR, Curitiba, 2002.

Pisarello, M. L; Querini, C. A. Producción de Biodiesel: Cinética de esterificación de ácidos grasos con etanol. *Anais do Congresso Brasileiro de Catálise – 2007*.

Roossi, L. F. & Costa Neto, P. R. – Utilização de biodiesel de óleo de fritura em motores de combustão interna. Estudo de caso: Transporte coletivo na Cidade de Curitiba ABCM – VII ENCIT – RJ, Brasil, nov. 1998.

Santos, R. T. P.; João, R. R.; Silva, C.; Santana, C. N.; Aranda, D. A. G. Estudo cinético aplicado na obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa acidez. 14^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.

Taylor, C. F.; Análises dos motores de combustão interna. São Paulo, SP, Edit. Edgard Blucher Ltda., 1971.

Torres, E. A. Avaliação de um motor ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais. 3^o Encontro de Energia no meio Rural, centro de convenções UNICAMP, Campinas-SP, 6p. 12 a 15 de setembro de 2000.

Volz, M. D. A.; Pozzebon, A. G.; Oliveira, G. L.; D'oca, M. G. M.; Villarreyes, J. A. M.. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres em óleo de soja. XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras, Florianópolis, 2007.

Yuan, W.; Hansen, A. C.; Zhang, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. Fuel, 943-950, 2005.