

Estudo termogravimétrico e cromatográfico do óleo de babaçu

Maria Fernanda Vicente dos Santos¹
Mayara Lopes Gundim de Macêdo²
Aruzza Mabel de Moraes Araújo³
Amanda Duarte Gondim⁴

RESUMO

O biodiesel consiste de um combustível biodegradável derivado de óleos vegetais e gorduras animais, formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres de alquila (metila, étila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa. O processo convencional para sua produção ocorre pela transesterificação de óleos vegetais com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. O catalisador mais utilizado no processo de transesterificação é o catalisador homogêneo, como exemplo KOH. Babaçu (*Orbygnia phalerata*) é uma palmeira nativa da América do Sul, sendo encontrada mais frequentemente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. As curvas TGA/DTG do óleo de babaçu mostrou uma única de massa de 97,8% , uma temperatura inicial de 249 °C. As temperaturas iniciais da decomposição térmica dos biodieseis (ésteres; 94,47%) são bem inferiores à temperatura inicial de decomposição térmica do óleo, em torno de 40 °C. Segundo os dados obtidos por cromatografia gasosa, o biodiesel de babaçu se encontra em sua fração majoritária (88,16 %) dentro da faixa correspondente ao diesel fóssil que compreende de C12-C20.

Palavras-chave: biodiesel, babaçu, transesterificação, TGA/DTG, cromatografia.

INTRODUÇÃO

O uso de biocombustíveis tem muitos benefícios potenciais, como a redução de emissões, geração de emprego e renda, redução de disparidades regionais e incentivo a

¹ Douranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, mfnanda_rn@hotmail.com;

² Mestranda pelo Curso de Ciência e Engenharia do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, mayaragundim@hotmail.com;

³ Doutora do Curso de Ciência e Engenharia do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, aruzzamabel@gmail.com;

⁴ Professor orientador: PHD, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com.

pesquisa e inovação. E seu custo é diretamente influenciado pelos preços das matérias-primas, tecnologia de refino e custos de logística [SOUZA; MENDES & ARANDA, 2018].

Entre as diferentes fontes de energia renovável, a energia proveniente da biomassa é uma alternativa promissora, devido à abundância de diferentes culturas de biomassas lignocelulósicas em termos de resíduos agrícolas e florestais, bem como biomassa residual, como ervas invasoras e grama [MALLICK et al., 2018].

Ao considerar o potencial de uma matéria-prima para a produção de biocombustível, várias questões devem ser levantadas, como o custo econômico da produção de combustível, a viabilidade técnica do combustível, o impacto do combustível na atmosfera, a qualidade do ar e a utilização eficiente de recursos [OLIVEIRA et al., 2018].

Com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa no Brasil e no mundo, a 21ª Conferência das Partes (COP21) organizada pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) estabeleceu um acordo internacional, chamado acordo de Paris, para limitar os efeitos do aquecimento global a um máximo de 2 °C até o final do século. A biomassa tem o potencial não apenas para reduzir as emissões, mas também para capturar o que já foi emitido, resultado do seu processo de fotossíntese. Para contemplar o compromisso assumido na COP21 foi criada uma política que pudesse contemplar com a necessidade de promover mecanismos que aumentem a estabilidade de preços dos biocombustíveis e sua consequente atratividade econômica, criando a Política Nacional de Biocombustíveis, chamada RenovaBio [GRASSI & PEREIRA, 2019].

A biomassa é uma fonte abundante de energia composta de materiais orgânicos (de origem animal ou vegetal) e recursos naturais, está subdividida conforme o fluxograma 1. A energia oriunda da biomassa é renovável geralmente derivada da energia solar absorvida pelas plantas no processo de fotossíntese. O CO₂ do combustível é absorvido durante a fotossíntese, sendo assim, a bioenergia é um combustível neutro em carbono, uma vez que a biomassa faz parte do biociclo, o carbono consumido durante o processo é retornado à formação de biomassa, tornando-se uma forma de combustível sustentável que oferece redução das emissões líquidas de carbono quando relacionamos com os combustíveis fósseis [GOLDEMBERG & PALETTA, 2012; CHUTIA; KATAKI & BHASKAR, 2013; ZHAO;

BRÜCK & LERCHER, 2013; CHEW et al., 2016; IRAOLA-ARREGUI; GRYP & GÖRGENS, 2018; ALVES et al., 2019].

Babaçu (*Orbygnia phalerata*) é uma palmeira nativa da América do Sul, sendo encontrada mais frequentemente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. O principal produto da palmeira de babaçu são pequenos cocos, e cada uma pode gerar uma média de 15 a 25 cocos. Com sementes oleaginosas e comestíveis, da qual se extrai o óleo. O fruto dessa palmeira pode ser dividido em epicarpo (11–13%) que pode ser utilizado como combustível primário, mesocarpo (20–23%) que pode ser usado para a produção de álcool, endocarpo (57–63%) para produção de carvão e gases, e grãos (7-9%). O óleo de babaçu constitui 66% do peso do grão do babaçu, tornando-se um excelente candidato para a produção de biodiesel, este óleo contém um alto nível de ácido láurico, o mais abundante constituinte (40-55%). A partir da casca do coco de babaçu se pode produzir carvão vegetal e gorduras comestíveis [VINHAL; LIMA & BARBOSA, 2014; MENEZES, 2016; OLIVEIRA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019].

O óleo de babaçu é um material com alto potencial de biomassa para a produção de triglicerídeos, devido ao seu elevado teor de óleo e o seu cultivo não competir diretamente com o ramo alimentício. O óleo de babaçu pode ser considerado um excelente precursor do biodiesel, devido a sua composição ser majoritariamente láurica, isso faz com que a reação de transesterificação (conforme exemplificado na figura 1) seja facilitada, devido aos ésteres láuricos serem compostos de cadeias curtas que interagem mais efetivamente com o agente transesterificante e o catalisador [MENEZES, 2016]. Cadeias moleculares menores, como o babaçu, têm menor viscosidade e maior difusividade, favorecendo o acesso de reagentes aos sítios catalíticos [SILVA et al., 2016].

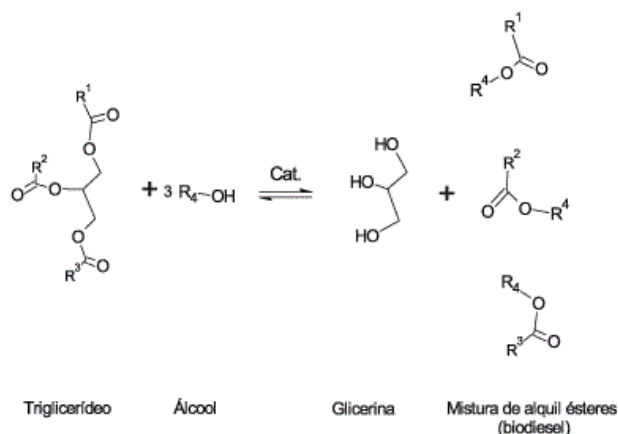


Figura 1 – Reação geral de transesterificação.

Fonte: SUAREZ & MENEGHETTI, 2015.

No século XX, teve início o uso da biomassa moderna, impulsionada pelo programa do álcool no Brasil e a prática de reflorestamento. Biomassas modernas são denominadas as fontes utilizadas de maneira sustentável, fazendo uso de avançados métodos tecnológicos [GOLDEMBERG & PALETTA, 2012].

METODOLOGIA

A obtenção do éster foi realizada pela rota metílica através da reação de transesterificação, na qual foram utilizados 100 g de óleo de babaçu, razão molar 1:9 (óleo:álcool) e 1 g de KOH (1% m/m). Inicialmente, misturou-se o álcool metílico e o KOH, em agitação constante até a homogeneização completa, formando o metóxido de potássio. Em seguida, acrescentou-se o óleo de babaçu, em um sistema de refluxo. A mistura ficou por duas horas sob agitação constante, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação. Depois de 24 horas de decantação, foram observadas nitidamente duas fases, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel. O biodiesel foi submetido a um processo de lavagem. Ao fim da lavagem, foi aquecido na estufa a 100 °C, durante três horas.

As amostras de óleo e biodiesel de babaçu foram analisadas usando um analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDTQ600. As curvas TGA/DTG foram obtidas

em cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera nitrogênio (50 mL/min).

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um Cromatógrafo a gás acoplado a um Espectrômetro de massa cromatógrafo a gás FOCUS GC/espectrômetro de massas ISQ II da Thermo Fisher Scientific (EUA). Para tal, utilizou-se coluna VF-5ms (5% fenil metilpolisiloxano). As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 260 °C; temperatura da interface 280 °C; rampa de aquecimento: temperatura inicial de 40 °C com taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 280 °C.

REFERENCIAL TEÓRICO

SILVA e colaboradores (2011) estudaram as propriedades de baixa temperatura do biodiesel etílico de babaçu por difração de raios-X e digitalização diferencial por calorimetria. Concluíram que a nucleação dos cristais começa abaixo de -8 °C e a temperatura de cristalização não varia significativamente quando a amostra foi submetida a um processo de inverno. As concentrações mais elevadas de ésteres etílicos a partir de ácidos gordos saturados provavelmente são responsáveis por essa característica.

TEIXEIRA e colaboradores (2011) avaliaram as propriedades físico-químicas de amostras de biodiesel produzidas a partir de misturas de sebo bovino, óleo de babaçu e óleo de soja. O biodiesel obtido de uma mistura contendo 50% de óleo de babaçu apresentou menores valores de vazamento ponto de obstrução do filtro frio, ponto de congelamento e maior estabilidade termo-oxidativa no ar sintético e em atmosferas de oxigênio.

OLIVEIRA e colaboradores (2013) produziram biodiesel de babaçu e do óleo de palma por rota etílica com índice de acidez de 0,65 e 0,53 (mgKOH/g), respectivamente. Para os parâmetros cinéticos, os menores valores de energia de ativação foram encontrados para diesel mineral ($E_a = 49,38$ kJ/mol), Seguido por biodiesel de babaçu ($E_a = 76,37$ kJ/mol) e biodiesel de palma ($E_a = 87,00$ kJ/mol). Entre os dois biocombustíveis estudados, o biodiesel de babaçu apresentou a energia de ativação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da reação de transesterificação foi realizada por termogravimetria (TGA/DTG) de acordo com Silva e colaboradores (2015) e SANTOS (2016). As curvas TGA/DTG do óleo de babaçu mostrou uma única de massa de 97,8% , uma temperatura inicial de 249 °C, referentes à volatilização/evaporação dos ácidos graxos (triglicerídeos) que constituem a matéria-prima. As temperaturas iniciais da decomposição térmica dos biodieseis (ésteres) são bem inferiores à temperatura inicial de decomposição térmica do óleo, em torno de 40 °C. Para as curvas TGA/DTG do biodiesel de babaçu observaram-se claramente duas etapas de decomposição, a primeira referente à volatilização/decomposição dos ésteres metílicos (94,47%) com início em 41 °C, que constituem o biodiesel, e a segunda a volatilização/decomposição dos triglicerídeos não convertidos (3,51%), exemplificados tabela 1 e na figura 2.

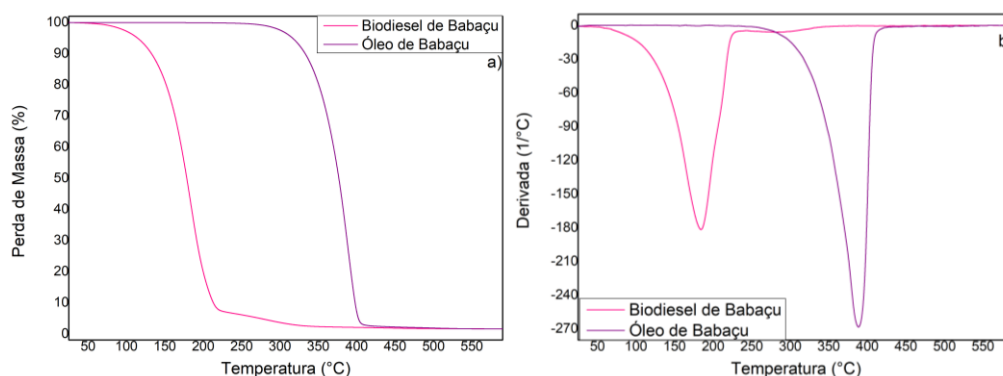


Figura 2. TGA/DTG do óleo de babaçu e biodiesel de babaçu: a) TGA e b) DTG.

Tabela 1 - Dados obtidos da curva TGA/DTG.

Amostras	Etapas	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x.}(^{\circ}C)$	$\Delta m(\%)$	mR(%)
Óleo de Babaçu	1	249-420	390	97,8	2,2
	2	208-231	209	3,51	
Biodiesel de Babaçu	1	40-208	185	94,47	2,02
	2	208-231	209	3,51	

Como a faixa de hidrocarbonetos com 12 a 20 átomos de carbonos compõem a fração de diesel fóssil. Relacionando as curvas termogravimétricas (figura 2) como a tabela 2, obtida através da cromatografia gasosa (figura 3), o biodiesel de babaçu se encontra em sua fração

majoritária (88,16 %) dentro da faixa correspondente ao combustível fóssil. Confirmando que o óleo de babaçu pode ser considerado um excelente precursor para a produção de biocombustíveis.

Tabela 2- Composição de ácidos graxos e ésteres metílicos (%)

Amostras	Frações (%)			
	C2-C4	C5-C10	C11-C16	>C16
Óleo de babaçu VINHAL; LIMA & BARBOSA, 2014	-	11,00	73,60	15,40
Biodiesel de Babaçu	-	11,84	59,62	28,54

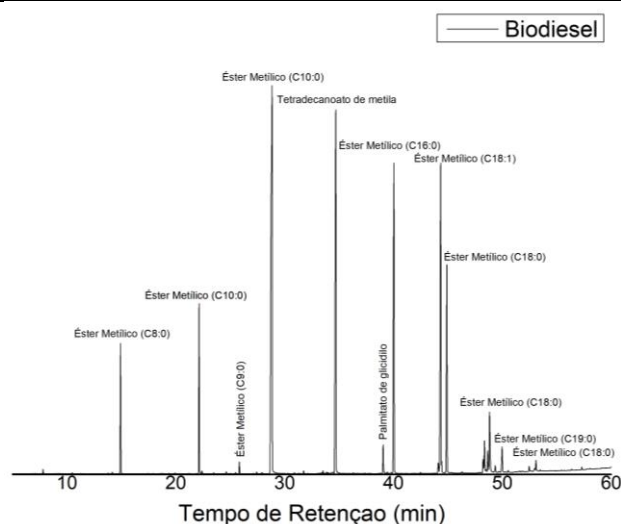


Figura 3 - Cromatograma do biodiesel de babaçu.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação do óleo de babaçu na reação de transesterificação foi considerada eficaz, pois através das curvas TGA/DTG foi possível verificar a conversão de triglicerídeos para ésteres, como também apresentou redução na densidade que nos indica que ocorreu a conversão de triglicerídeos para ésteres. O biodiesel de babaçu apresentou um alto percentual de conversão de triglicerídeos para ésteres (94,47%). O biodiesel de babaçu se encontra em sua fração majoritária (88,16 %) dentro da faixa correspondente ao diesel fóssil que compreende de C12-C20. Indicando que o biodiesel de babaçu pode ser considerado um excelente biocombustível.

AGRADECIMENTOS

UFRN, PPGQ, PPGCEP, CNPQ, CAPES, LCP, LCL, LABPROBIO, RBQAV, PRH37, NUPPAR.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G.; FILHO, V. F. S.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 168-183, 2019.
- CHEW, J.; DOSHI, V.; YOUNG, S.; BHATTACHARYA, S. Kinetic study of torrefaction of oil palm shell, mesocarp and empty fruit bunch. *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, v. 126, p. 709-715, 2016.
- CHUTIA, R. S.; KATAKI, R.; BHASKAR, T. Thermogravimetric and decomposition kinetic studies of *Mesua ferrea* L. deoiled cake. *Bioresource Technology*, v. 139, P. 66-72, 2013.
- GOLDEMBERG, J.; PALETTA, F. C. Série energia e sustentabilidade - energias renováveis. Blucher, 2012.
- GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. *Industrial Crops & Products*, v. 129, p. 201-205, 2019.
- IRAOLA-ARREGUI, I.; GRYP, P. V. D.; GÖRGENS, J. F. A review on the demineralisation of pre- and post-pyrolysis biomass and tyre wastes. *Waste Management*, v. 79, p. 667-688, 2018.
- MALLICK, D.; PODDAR, M. K.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 261, p. 294-305, 2018.
- MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico, v. 1. Artcor gráfica e editora LTDA, 2016.
- OLIVEIRA, L. E.; GIORDANI, D. S.; PAIVA, E. M.; CASTRO, H. F.; SILVA, M. L. C. P. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 155-160, 2013.
- OLIVEIRA, V. F.; PARENTE JR., E. J. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; LUNA, M. T. Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. *The canadian journal of chemical engineering*, v. 96, p. 1071-1078, 2018.

OLIVEIRA, N. A.; MAZZALI, M. R.; FUKUMASUC, H.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L. Composition and physical properties of babassu seed (*Orbignya phalerata*) oil obtained by supercritical CO₂ extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 150, p. 21-29, 2019.

SANTOS, M. F. V. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al₂O₃). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2016.

SILVA, J. C. T.; GONDIM, A. D.; GALVÃO, L. P. F. C.; EVANGELISTA, J. P. C.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR V. J. F. Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis (KNO₃/Al₂O₃) by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, v. 119, p. 715–720, 2015.

SILVA, M. C. D.; SILVA, L. M.; SANTOS, N. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, A. O. Study of ethylic Babassu biodiesel properties at low temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 363-367, 2011.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; SOUSA, F. P.; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, v. 164, p. 329-338, 2016.

SOUZA, L. M.; MENDES, P. A. S.; ARANDA, D. A. G. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet Market. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 98, p. 426-438, 2018.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. *Inovação*, 2015.

TEIXEIRA, G. A. A.; MAIA, A. S.; Rosenhaim, R.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Thermo-oxidative decomposition of biodiesel samples obtained from mixtures of beef tallow, soybean oil, and babassu oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 569-574, 2011.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical Pyrolysis of the kernel and oil of babaçu palm (*Orbignya phalerata*). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 73-81, 2014.

ZHAO, C.; BRÜCK, T.; LERCHER, J. A. Catalytic deoxygenation of microalgae oil to green hydrocarbons. *Green Chemistry*, v. 15, p. 1720-1739, 2013.