

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMOGRAVIMETRICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

João Paulo da Costa Evangelista^{1*}, Mayra Cristina Monteiro Saraiva¹, Bruna Ribeiro da Costa¹, Maraina da Silva Perez¹, Daulton Ruan Rufino de Souza¹, Luiz Di Souza²

¹Escola de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Potiguar, Campus Mossoró, Nova Betânia, Mossoró, RN 59607-330 Brasil

²Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMOGRAVIMETRICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

ABSTRACT

This study aimed to obtain biodiesel from transesterification of Jatropha oil with iodine sublimated, and the influence of reaction time (in the range 1-4 hours) the conversion into methyl esters using the technique of thermogravimetric analysis. The results show no correlation between the increase in reaction time with increasing content of methyl esters obtained. The physico-chemical properties of biodiesels showed that it can be used as fuel, however, it is necessary to reduce the kinematic viscosity and acid value for a biofuel production of good quality. The analysis of TG can be used to monitor the reaction and identifies the presence of moisture, solvent, glycerol esters, mono, di and triglycerides and charred residues or polymerized in the analysis.

Keywords: Biofuels, Jatropha, Thermogravimetric analysis, Physico-chemical properties.

* E-mail: joaopauloquimica@gmail.com

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, além do aumento do preço do petróleo, levaram à exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos.¹ Algumas dificuldades surgiram devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material, entretanto, os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção de Biodiesel.

O Biodiesel é constituído de uma matéria limpa e renovável, sendo composto de metil ésteres de ácidos graxos ou etil ésteres de ácidos graxos, os quais são obtidos do processo de transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol na presença de um catalisador adequado.

Além de muito atrativo economicamente, o biodiesel é vetor de qualidade ambiental. Emite menos gás carbônico, não é tóxico, é cem vezes mais biodegradável que o óleo diesel comum, libera menos partículas de enxofre e não produz fumaça preta nem odores desagradáveis.²

A produção mundial de biodiesel vem crescendo anualmente. No Brasil a produção anual de 1,16 bilhões de litros produzidos de biodiesel assumiu o 4º lugar no ranking entre os maiores produtores do mundo.³ Em decorrência dessa alta produção são necessárias ferramentas analíticas rápidas e economicamente viáveis, que seja capaz de verificar a qualidade do combustível para fazer frente a esse aumento na sua produção. As técnicas mais utilizadas hoje, Cromatografia gasosa (CG); Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN¹H) necessitam de uma variedade de padrões, que implicam no aumento dos custos das análises.⁴

A análise Termogravimétrica (TG) está relacionada à decomposição térmica de um material, medindo as mudanças em suas propriedades térmicas, expressas como a mudança de peso em função do aumento da temperatura.⁵

Assim o objetivo desse trabalho é caracterizar o óleo e o biodiesel de pinhão manso via propriedades físico-químicas e usar a análise termogravimétrica (TG) como ferramenta qualitativa e quantitativa do curso da reação e do teor de ésteres totais produzidos durante a mesma.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese

A reação de transesterificação metílica foi realizada com um sistema de refluxo aberto, com um balão de fundo chato de 250 mL conectado a um condensador. A mistura reacional foi adicionada ao balão sob aquecimento e agitação constante. Os seguintes parâmetros foram fixados como condições de reação: quantidade de catalisador 1,3% wt., razão molar de metanol:óleo de 15:1 e temperatura de refluxo. O catalisador utilizado foi o iodo sublimado e alíquotas para análise foram retiradas nos tempo de reação de 1, 2, 3 e 4 h, para determinar o tempo mínimo de reação.

Propriedades físico-químicas

O óleo de pinhão manso foi caracterizado através de ensaios físico-químicos padrões e seu biodiesel conforme as normas internacionais *American Society for Testing and Materials* (ASTM) na resolução nº 7/2008 da ANP. As análises realizadas foram: Massa específica, viscosidade cinemática, índice de acidez, água e sedimentos, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas com o objetivo de observar a diferença da estabilidade térmica e os processos de decomposição do óleo e biodiesel de pinhão manso. Além disso, essa técnica usada para acompanhar a evolução do processo de síntese e identificar e quantificar os compostos presentes na mistura reacional após 1, 2, 3, e 4 h de reação de transesterificação, bem como verificar sua eficácia para determinar o teor de ésteres totais e resíduos presentes no final do processo.

As análises do óleo e de biodiesel de pinhão manso foram realizadas usando uma termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo cada uma das amostras, contidas em um cadinho de platina, da temperatura ambiente até 600 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de hélio (25 mL/min).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Propriedades físico-químicas

As propriedades medidas do óleo de pinhão manso e do biodiesel são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas obtidas para o óleo e biodiesel de pinhão manso e limites legais permitidos.

Propriedades Físico-Químicas	Óleo de Pinhão Manso	Biodiesel de Pinhão Manso	Limites	Método
Água e Sedimentos (% vol. máx.)	0,0	0,0	0,05	ASTM D-2709
Índice de Acidez, máx. (mg KOH/g)	0,82	0,60	0,5	ASTM D-664
Massa específica à 20 °C (g/cm ³)	0,914	0,876	0,850 à 0,900	ASTM D-4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	44,88	18,86	3,0-6,0	ASTM D-445
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	203,6	199,7	>100,0	ASTM D-93
Cinzas Sulfatadas, (% máx.)	0,0163	0,0104	0,02	ASTM D-874

O óleo de pinhão manso apresenta valores muito elevados das propriedades combustíveis, especialmente viscosidade e acidez, assim, limitando o seu uso direto como combustível para motores diesel. Após a transesterificação, a viscosidade cinemática é reduzida em relação ao óleo puro de pinhão manso. Embora a viscosidade ainda esteja alta para ser usada pura, quando misturado ao diesel na proporção atualmente permitida de 5 %, possivelmente, ficará dentro das normas. A baixa viscosidade do biodiesel significa que esse combustível será atomizado com maior facilidade no interior da câmara de combustão, o que, conseqüentemente, diminuirá a possibilidade de acúmulo de depósitos nos filtros de combustível e nos sistemas de injeção. Como esperado, ocorreu redução semelhante nas análises de massa específica.

O ponto de fulgor do óleo de pinhão manso e do biodiesel está dentro dos limites que foram especificados para serem superiores a 100 °C, valor que é seguro para manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor está relacionado com a massa molecular dos compostos orgânicos, sendo que, quanto menor esta massa mais fácil é a vaporização dos mesmos e em conseqüência menor a sua temperatura de fulgor.⁶ Vale observar, que biodieseis que apresentam valores de ponto de fulgor abaixo das normas estabelecidas, podem ser prejudiciais à bomba de combustível e aos selos, e também podem contribuir para uma queima irregular do combustível.

Não foram detectados água e sedimentos para o óleo nem para o biodiesel, mostrando que a matéria-prima utilizada é de boa qualidade e que a reação de transesterificação e a purificação do biodiesel foram bem feitas. Esses compostos influenciam negativamente na reação, elevando acidez e/ou causando a formação de sabão ou emulsões e assim, diminuindo a conversão em biodiesel. Essa acidez pode reduzir a vida útil do filtro de combustível, além de tornar o combustível corrosivo. Sua presença facilita a presença de microrganismos é a conseqüente diminuição da estabilidade à estocagem, o que provoca deterioração do biodiesel, ocasionando prejuízo na combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível.⁶

A acidez do óleo está um pouco acima do permitido podendo ser indicador da presença de impurezas. Após a transesterificação, ocorreu uma diminuição da acidez, entretanto, os valores para os biodieseis ainda estão fora dos limites estabelecidos pela ANP.

Análise termogravimétrica

As curvas de TG e de DTG do óleo de pinhão manso e dos seus biodieseis obtidos em diferentes tempos de reação são mostradas nas Figuras 1 e 2. Os dados quantitativos das perdas de massas identificadas nestas curvas são descritas na Tabela 2.

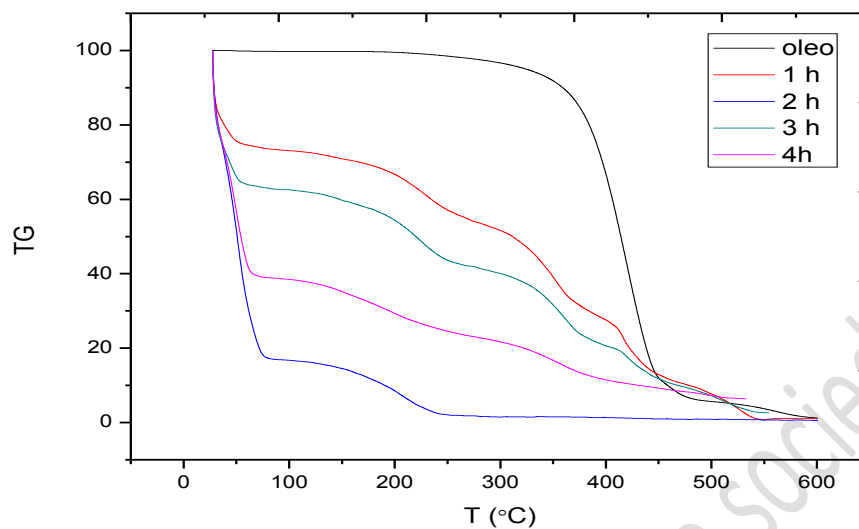


Figura 1. Curvas de TG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis de pinhão manso.

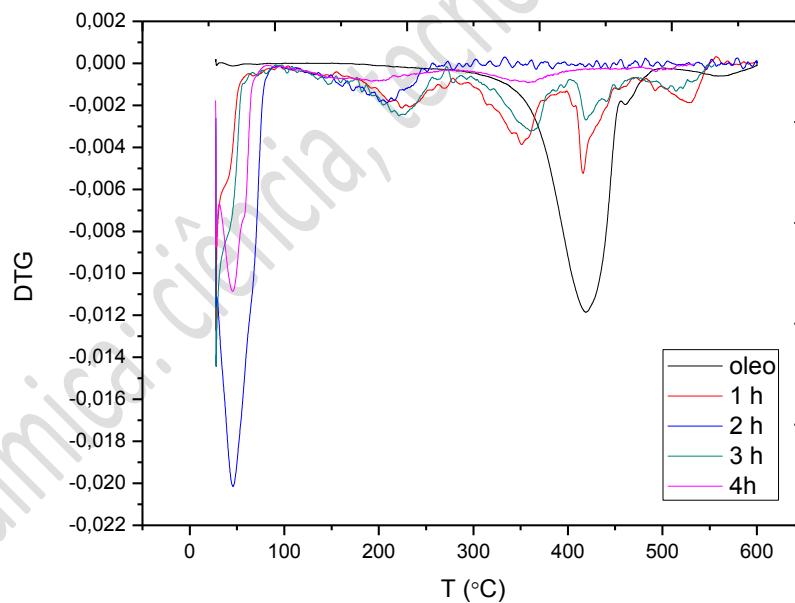


Figura 2. Curvas de DTG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis de pinhão manso.

Tabela 2. Dados quantitativos da análise termogravimétrica do óleo e dos biodieseis de pinhão manso.

Amostras	Etapas	ΔT (°C)	T máx. (°C)	Δm (%)	m_R (%)
Óleo de pinhão manso	1	304,9 - 490,4	418,1	98,8	1,2
	1	27,0 - 65,1	27,6	25,6	-
Bio - 1h	2	65,1 - 297,8	225,3	22,5	-
	3	297,8 - 396,0	350,9	23,7	-
	4	396,0 - 488,4	414,2	19,0	-
	5	488,4 - 554,7	530,4	8,25	0,9
Bio - 2h	1	27,0 - 82,4	46,1	82,9	-
	2	82,4 - 245,7	205,5	14,9	2,2
Bio - 3h	1	27,0 - 75,3	27,9	36,8	-
	2	75,3 - 268,6	228,5	21,1	-
	3	268,6 - 398,6	352,9	21,4	-
	4	398,6 - 478,3	417,7	11,5	-
	5	478,3 - 551,3	513,6	6,6	2,6
Bio - 4h	1	27,0 - 70,2	44,9	60,6	-
	2	70,2 - 276,1	204,8	16,4	-
	3	276,1 - 413,2	360,3	12,2	-
	4	413,2 - 533,0	493,2	4,4	6,4

Δm = Perda de massa; m_R = massa residual; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura do pico da DTG

Para o óleo, a única perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 304,9-490,4 com o máximo em 418,1 é atribuída à decomposição e/ou volatilização dos triglicerídeos, mostrando uma massa residual muito baixa (1,2 %), sugerindo que o óleo tem alto grau de pureza, e baixo teor de ácidos graxos livres.⁷

Os biodieseis apresentaram uma variação entre dois e cinco eventos térmicos de acordo com o tempo de reação utilizado. A 1ª perda de massa ocorre na faixa de 27-85 aproximadamente, com pico de máximo em e é referentes a presença de metanol residual, ou indicativo que a reação ainda estava em andamento, sendo que a sua presença em grandes quantidades indica que a reação não ocorreu ou houve problemas na coleta das amostras. Observe que isso provavelmente ocorreu para as amostras de 2 e 4 h de reação.

A segunda perda que ocorre na faixa de 27-85 aproximadamente, com pico de Máximo entre 205 e 227 é atribuída ao glicerol formado durante a reação; com base nos resultados pode-se concluir que com o tempo de 2 horas teria ocorrido a menor formação de glicerol.

A terceira perda de massa que ocorre na faixa de 290 e 413 aproximadamente, com pico de Máximo entre 350 e 360, refere-se à formação dos ésteres metílicos, onde as temperaturas iniciais da termod decomposição observados são bem inferiores ao do óleo.⁴ Os

resultados não mostram a esperada correlação do aumento do teor de ésteres metílicos com aumento do tempo de reação. Isso, provavelmente, ocorre devido à falta de homogeneidade na coleta da amostra durante a análise.

A quarta perda de massa que ocorre na faixa de 300 e 490 aproximadamente, com pico de máximo entre 414 e 418 e atribuída aos ácidos graxos (óleo) presentes na amostra, como pode ser facilmente visto por comparação com as curvas do óleo puro (perda única para o óleo). Observa-se a esperada diminuição deste composto quando se passa de 1h para 3 h de reação, mas não se observa o mesmo efeito no tempo de reação de 2 e 4 h. Isso comprova a suposição feita antes de que ocorreu um erro na hora de coletar as amostras para análise, com a mistura composta de álcool, óleo, glicerina, biodiesel e outros produtos de reação não sendo coletados na proporção que se encontram na mistura. Estes fatos são confirmados pelo percentual de álcool que estão presentes nas amostras analisadas, onde nas amostras 2 e 4 se tem 83 e 61 % de álcool respectivamente, enquanto nas amostras 1 e 3 este % é de 26 e 37 % respectivamente, o que indica que nas amostras 2 e 4 se tomou para análise uma amostra que foi muito mais rica em álcool que nas outras.

A quinta perda de massa que ocorre na faixa de 413 a 490 aproximadamente, com pico de máximo entre 513 e 530 e é atribuída aos resíduos de mono, di e triglicerídeos e ou produtos de decomposição e ou polimerização dos compostos formados durante o experimento. Em todos os experimentos, nota-se a presença de resíduos que não são volatilizados até a temperatura de 600 °C, indicando que são compostos de alta MM ou compostos carbonizados. A volatilização a alta temperatura desses resíduos é um indicativo que pode ocorrer um aumento na formação de depósito de carbono (coque) na câmara de combustão de motores abastecidos com B100.⁶

CONCLUSÕES

As análises físico-químicas dos óleos indicaram que o mesmo podia ser usado para transesterificado e a dos biodieseis produzidos pela transesterificação mostrou um biodiesel que pode ser utilizado como combustível, no entanto, é necessária a redução da viscosidade cinemática e do índice de acidez, para a produção de um biocombustível de boa qualidade. As análises de TG podem ser usadas para acompanhar a evolução da reação e identifica a

presença de umidade, solvente, glicerol, ésteres, mono, di e triglicerídeos e resíduos carbonizados ou polimerizados na análise. No entanto, para se fazer uso dela é necessário coletar amostras bem homogêneas para serem analisadas e assim evitar os problemas de falta de homogeneidade detectados neste trabalho. Caso isso não seja feito, resultados e interpretações errôneas podem ser produzidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes. *Biodiesel Br.* 2005.
- [2] MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. Biodiesel. Brasília: Secretária de educação profissional e tecnológica, 2006.
- [3] GOES, T. Biodiesel e sustentabilidade. Embrapa, 2010.
- [4] CHAND, P.; REDDY, C. V.; VERKADE, J. G.; WANG, T.; GREWELL, D. Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil. *Energy and Fuels* 23, 989–992, 2009.
- [5] EVANGELISTA, J. P. C.; LIMA, R. O.; PEIXOTO, C. G. D.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Influência da quantidade de KI/Al₂O₃ na síntese de biodiesel e estudo da termogravimetria como análise qualitativa do teor de ésteres totais. *Anais do 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2010.*
- [6] EVANGELISTA, J. P. C. Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al₂O₃. 2011. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [7] EVANGELISTA, J. P. C.; CHELLAPPA, T.; CORIOLANO, A. C. F.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from Rice bran oil. *Fuel Processing Technology* 1, 33-39, 2012.