

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BIODIESEL DE DIFERENTES OLEAGINOSAS ATRAVÉS DA TG/DTG.

AUTORES:

Anne G. D. Santos*, Luzia P. F. C. Galvão, Marcela N. Barbosa, Amanda. D. Gondim, Hellyda K T A Silva, Antonio S. Araújo, Valter J. Fernandes Jr.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE BIODIESEL DE DIFERENTES OLEAGINOSAS ATRAVÉS DA TG/DTG.

Abstract

The aim of the current work is to study the influence of palm and sunflower vegetal oils used in the biodiesel synthesis, in order to evaluate the thermal behavior of the obtained biofuel. The transesterification reaction was carried out by the homogeneous catalysis, using methyl alcohol and potassium hydroxide as catalyst. The physicochemical characterization of the oils and the properties of the obtained biodiesel were performed according the AOCS specifications, and the ANP resolution. The thermal study was performed by thermogravimetric analysis, mainly Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry (TG/DTG) in a thermobalance, using helium as carrier gas, and a heating rate of 10 °C/min, in the range temperature of 25 to 600 °C. It was found that the characteristics of the biofuels are in agreement with the ANP specifications. Concerning the thermal behavior of the samples, it was observed that both palm and sunflower biodiesels show similar thermal profiles, and the content of saturated and unsaturated are practically similar. With the thermal properties and chemical composition of the sample, it is possible to assess their behavior in the storage process.

Introdução

Na segunda fase da revolução industrial, o carvão mineral foi substituído pelo petróleo, que apresentava a vantagem de ser líquido e ter uma potência energética até duas vezes maior do que a do carvão. Porém, na década de 1970, o mundo viveu uma grande crise energética, em consequência do aumento brusco no preço do petróleo, tornando-se consciente da sua dependência do “ouro negro” (MOHSSEN, 2007).

Um relatório mensal da organização dos países Exportadores de Petróleo relata que o mundo necessita de 1,16 milhões de barris por dia, em relação aos números de 2007 (Folha, 2008). As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.1208,20 bilhões de barris e o consumo deste está estimado em 80 milhões de barris/dia, chegando-se a conclusão que essas reservas mundiais poderão se esgotar por volta de 50 anos (ANP, 2008).

Sabendo-se que este não é renovável e que suas jazidas podem chegar ao esgotamento, o mundo está voltado para busca de combustíveis alternativos (Oliveira e Costa, 2004). Outro problema associado à utilização de petróleo combustível é o aumento das emissões poluentes, causadas pela combustão destes que geram sérios problemas ambientais, que podem agravar o efeito estufa, gerar chuvas ácidas, dentre outros problemas ambientais. Portanto, o desenvolvimento de energias limpas e renováveis torna-se assim inevitável e essencial (Shahid e Jamal, 2008).

Levando isso em consideração, vem-se trabalhado no sentido de produzir e aperfeiçoar novas fontes energéticas, como a energia solar, eólica e a biomassa. Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis oriundos da biomassa se encontra o biodiesel, um combustível produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais (Encimar et al, 2002). O biodiesel apresenta inúmeras vantagens, tais como: renovável, não tóxico, biodegradável, na sua queima não libera o NO₂, nem SO₂, é socialmente correto pois contribui para fixação do homem no campo, havendo desta forma geração de emprego e desenvolvimento do setor primário (Basha et al, 2009).

O principal processo industrial de obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação do ácido graxo presente no óleo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), e um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo, produzindo o biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) e como subproduto a glicerina de acordo com a reação 1.

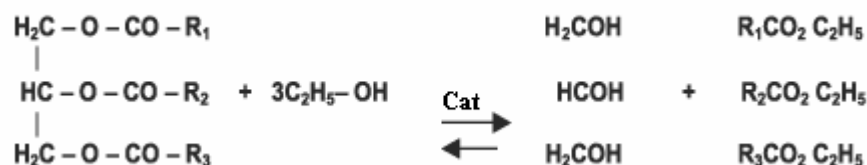


Figura 1: Transesterificação do ácido graxo em presença do catalisador

A matéria prima utilizada influencia nas propriedades do combustível obtido, pois cada uma apresenta composições diferentes. O Brasil, pela sua grandiosa extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece como poucos no mundo, a exploração da biomassa de diversas oleaginosas para fins alimentícios e energéticos. Este último tem contribuído na utilização dessas oleaginosas na produção de biodiesel. Com isso, há uma necessidade de estudar as propriedades físico-químicas do biodiesel, pois estas dependem basicamente do teor e do tipo de ácidos graxos que compõem cada óleo vegetal. Somado a isto, há certa influência na estabilidade térmica do biodiesel dependendo da oleaginosa utilizada (Gondim, 2009).

Desta forma, neste trabalho objetivou-se estudar o comportamento térmico e algumas propriedades físico-químicas do biodiesel produzido a partir do óleo de dendê e girassol.

Metodologia

A obtenção do biodiesel foi feita a partir das seguintes oleaginosas: girassol e dendê, sendo estes adquiridos comercialmente na Empresa Campestre. A reação de transesterificação foi realizada com álcool metílico, pela catálise homogênea básica, mas precisamente o hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente os óleos foram secos em uma estufa com a temperatura de 100 °C, durante três horas, com a finalidade de retirar a umidade. Posteriormente, foi realizada a síntese de transesterificação, nas seguintes condições: para o girassol utilizou-se a razão molar de óleo vegetal/ álcool metílico de 1:6 e 1 % de catalisador por 2 horas de reação. No entanto, a reação realizada para o óleo dendê teve condições reacionais diferentes, sendo a razão de 1:9, 2% de catalisador e o tempo reacional de 4 horas. Procedimento este adotado pelo fato deste óleo possuir uma acidez e viscosidade mais elevada, segundo Rakesh et al (2007).

A preparação da reação consiste em colocar o óleo em um reator EROSTAR, marca IKA LABORTECHNIK, juntamente com o metóxido de potássio e deixa-los em constante agitação. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação para separação das duas fases, ficando em processo de decantação por 24 h. Em seguida, retirou-se a glicerina, restando apenas os ésteres metílicos, onde passaram pelo processo de purificação, sendo lavados com água norma, e posteriormente secos numa estufa a 100° C para retirada da umidade.

A caracterização físico-química dos óleos e seus respectivos biodiesel foi realizada para averiguar se ambos estão conforme as especificações estabelecidas pela AOCS e as normas indicadas pela resolução da ANP. Todas as medidas foram feitas em triplicata adotando a média aritmética como resultado.

O estudo do comportamento térmico dos óleos vegetais e seus respectivos biodiesel, foi realizado através da análise termogravimétrica (TG/DTG) em uma termobalança Mettler-STGA 851, a uma razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25 a 600°C, sob fluxo de He, com vazão de 25 mL/min, utilizando cadinho de alumina aberto e massa das amostras de aproximadamente 80 mg. Através destas medidas pode-se realizar um estudo do comportamento término das amostras.

A análise da determinação do teor de éster para os biodiesel produzidos foi feita de acordo com a norma EN 14103, por cromatografia gasosa, equipada com injetor split, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado com um amostrador automático.

Resultados e Discussão

A caracterização físico-química do óleo de dendê e girassol foram realizadas no intuito de verificar se os mesmos possuem boas condições para realização da reação de transesterificação. Os resultados apresentaram-se de acordo com os parâmetros permitidos pela literatura, para a realização da reação de transesterificação convencional, ver tabela 1.

A reação de transesterificação é diretamente influenciada pelas características dos óleos. O valor do índice de acidez deve ser inferior a 6 mg KOH/g do óleo (Knothe et al., 2005 e Knothe et al 2006).

O óleo de Dendê apresentou um índice de acidez de 2,3 mg de KOH/g, este valor é bem superior do ideal para a reação de transesterificação, por este motivo utilizou-se 2% m/m de catalisador com relação à massa do óleo. A viscosidade deste óleo também se apresentou superior e desta forma teve-se a necessidade de utilizar uma maior razão molar álcool/óleo.

A caracterização do óleo é necessária e importante, pois a reação de transesterificação pode ser adaptada ao óleo, podendo ser utilizado outro tipo de álcool ou catalisador e quantidade diferente dos mesmos, assim como outros fatores, como o tempo da reação e temperatura.

Tabela 1: Características físico-químicas do óleo de girassol e Dendê

Óleo	Viscosidade (mm ² /s)	Massa Específica (Kg/m ³)	Ponto de Fulgor (C°)	Índice de Acidez (mg/KOH)	Índice de Iodo (mg/g am.)	Acidos Graxos Livres (%)
Girassol	33,62	922	314	0,032	135,4	0,007
Dendê	41,52	914	264	2,3	60,7	1,32

Os biocombustíveis foram obtidos através da reação de transesterificação. A determinação da qualidade do combustível é um aspecto de grande importância para a comercialização do biodiesel e devem ser avaliada através da caracterização físico-química que são especificadas através de normas, portarias ou resoluções. Na Tabela 2 está apresentada algumas caracterizações físico-químicas dos biodiesel derivados do óleo de dendê e girassol. Os resultados obtidos encontram-se dentro dos padrões exigidos pela resolução da ANP.

Os B100's obtidos, quando comparados com óleo, a que foram derivados, apresentam uma grande redução na viscosidade cinemática, uma diminuição na massa específica, ponto de fulgor e acidez, já o índice de iodo apresentou valores semelhantes.

A redução da viscosidade cinemática, após a reação de transesterificação do óleo vegetal, é muito importante, pois a viscosidade cinemática é um parâmetro que afeta a atomização do combustível no momento da injeção na câmara de combustão e, em última análise a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência de o combustível ocasionar tais problemas.

Além do tamanho da cadeia e do grau de saturação, a configuração das duplas ligações (cis e trans) influencia a viscosidade. Configurações cis apresentam viscosidades inferiores à da configuração trans. Já a posição da dupla ligação e a presença de ramificação ligada aos ésteres tem pouca ou nenhuma influência.

Tabela 2: Características físico-químicas do biodiesel de Dendê e Girassol

Biodiesel/ Propriedade	Viscosidade (mm ² /s)	Massa Específica (Kg/m ³)	Ponto de Fulgor (C°)	Índice de acidez (mg/KOH)	Índice de Iodo (mg/g am.)
Girassol	4,4	893	210	0,3	125
Dendê	4,6	882	154	0,6	62

A quantificação dos ésteres é importante, pois nos fornece a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos através da reação de transesterificação. Os valores dos ésteres determinados e quantificados dos B100's encontram-se na tabela 3. De acordo com o Regulamento Técnico N°1/2008, o teor de ésteres do B100 deve ser no mínimo de 96,5%. Portanto os B100's obtidos estão dentro das especificações da legislação vigente.

Tabela 3: Dados obtidos na determinação e quantificação do total de ésteres do biodiesel de girassol e dendê etílico.

Ésteres / Biodiesel	Girassol	Dendê
Palmítico (C16:0)	8,6	34,84
Esteárico (C18:0)	0,02	4,71
Óleico (C18:1)	26,7	4,52
Linoléico (C18:2)	49,2	40,52
Linolênico (C18:3)	2,7	9,59
Mirístico	0,8	0,82
Outros	10,9	2,81
Total de Éster	98,9	97,2

As curvas TG/DTG possibilitaram a verificação das temperaturas de decomposição do óleo de girassol e das amostras de biodiesel metílico correspondentes, como mostrado nos gráficos 1 e 2.

Através das curvas TG/DTG do óleo de girassol, e dos intervalos de temperatura descritos na tabela 4, observou-se que houve uma única etapa de decomposição, que pode ser atribuída a volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. Já o óleo de dendê, apresentou dois eventos térmicos, sendo o primeiro de 8,69% que é provavelmente referente a volatilização/evaporação de ácidos graxos pequenos e saturados, enquanto que o segundo evento (88.6 %) diz respeito a decomposição dos ácidos graxos insaturados.

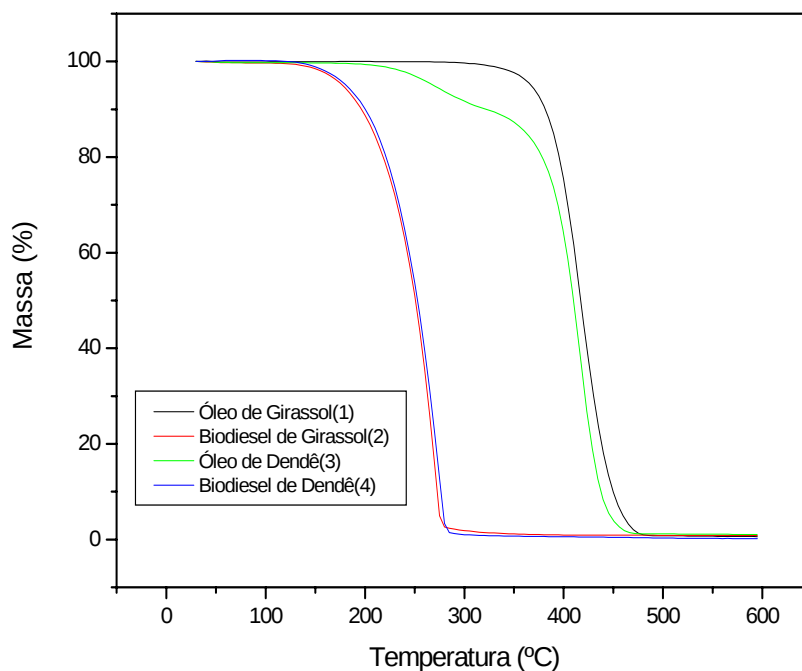


Gráfico 1 : Curvas TG do óleo de girassol e dendê e dos seus biodiesel correspondentes.

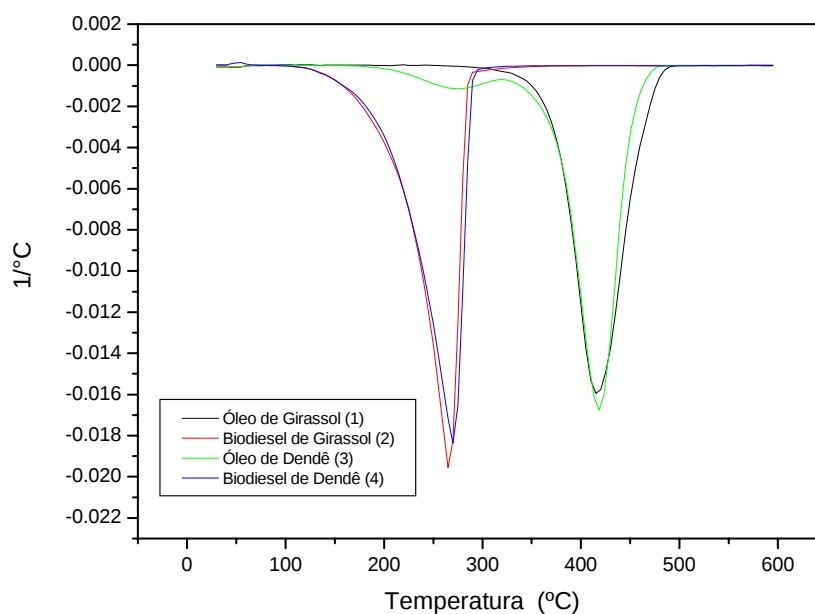


Gráfico 2 : Curvas DTG do óleo de girassol e dendê e dos seus biodiesel correspondentes.

Tabela 4: Intervalo de temperatura, temperatura do pico máximo, perdas de massa e massa residual correspondente às curvas TG/DTG das amostras de biodiesel.

Amostras	T(°C)		T máx (°C)		Perda de Massa (%)		Massa Residual (%)	
Óleo de Girassol	300-495		415		98.7		1.3	
B100 de Girassol	115-315		265		98.1		1.9	
Óleo de Dendê	1	2	1	2	1	2	1	2
	190 to 310	325 to 486	275	270	8,69	88.6	91.3	11.4
B100 de Dendê	110-310		418		99.1		0.9	

Em relação ao biodiesel proveniente destes óleos, observou-se para os dois B100's que ocorreu uma única perda de massa referente a volatilização dos ésteres metílicos. Em relação a estabilidade térmica destes, percebeu-se que o girassol apresenta-se um pouco mais estável, no entanto a diferença para o biodiesel de dendê foi pequena, estes também apresentaram perdas de massas similares, sendo a do primeiro de 98.7 e a do segundo de 98.1.

Conclusões

Os óleos de dendê e girassol analisados apresentaram-se dentro dos padrões exigidos para serem utilizados como matéria prima na transesterificação. Os biodieseis de palma e de girassol sintetizados, encontram-se dentro dos padrões exigidos pela norma em todas as propriedades analisadas, tanto nas propriedades físico-químicas, como no teor de éster obtido. Em relação ao estudo da estabilidade térmica, observou-se que os B100's analisados apresentaram comportamentos térmicos semelhantes, sendo o primeiro um pouco mais estável. Essa similaridade no perfil térmico pode ser atribuída aos constituintes destes que são parecidos, podendo-se concluir que é de fundamental importância se saber a composição química da amostra em estudo para desta forma poder avaliar seu comportamento no processo de armazenagem. Contribuindo assim, na qualidade do biocombustível utilizado no motor a diesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, PRH-30 e à FINEP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível- ANP. Notícia – Diesel com 2 % de biodiesel chega a todo país a partir de 1º de janeiro , Brasília 31/12/2007. Disponível em <http://www.anp.gov.br>.

American Oil Chemists Society : Official and Tentative Methods (AOCS). Chicago: 3ª ed., ed., v.1, 1985.

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

Basha. S. A; Gopal .R.K; Jebaraj . S. A review on biodiesel , combustion, emissions and performance . Sustainable Energy Reviews, 2009, vol 13, 1628-1634.

Encinar, J. M.; González .J. F., Rodríguez, J. J., and Tejedor, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol , Energy Fuels, 2002, 16 (2), 443 -450.

EN STANDARDS, Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. **EN 14103**,2003.

Folhaonline. Notícia . Disponível em : [http:// www1.folha.uol.com.br](http://www1.folha.uol.com.br). Acesso em : 06 de novembro de 2008.

Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krah, The Biodiesel Handbook, AOCS Press., 2005.

Knothr, G., Gerpen, J.V., Krah, J. e Ramos, L. P., Manual de Biodiesel. Edgard Blucher: São Paulo, 1º edição, 2006.

MASSARRAT, Mohssen, Scientific American Brasil, 2007, 57, 72.

OLIVIERA, L.B. e COSTA, A.O. - Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável, 2004.

Rakesh S.;S Meeta, S.; Sinharay, R.K. Malhotra Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. Fuel 86 (2007) 1365–1371.

Ressolução ANP N° 42, de 24.11.2004- Dou 9.12.2004- Retificada Dou 19.4.2005. Disponível em [http: // www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em : 19 de janeiro de 2008.

Shahid . M. E; Jamal. Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2008, vol 12, 2484-2494.