

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



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO E SEU BIODIESEL PRODUZIDO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA COM IODO SUBLIMADO

AUTORES:

João Paulo da Costa Evangelista, Luiz Di Souza, Aruzza Mabel Morais de Araújo & Luiz Gonzaga de Oliveira Matias

INSTITUIÇÃO:

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO E SEU BIODIESEL PRODUZIDO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA COM IODO SUBLIMADO

Abstract

The purpose of the work to study biodiesel production by transesterification of Jatropha oil with ethanol in a heterogeneous system, using iodine sublimed as catalyst. The reaction occurred using a molar ratio ethanol/oil 3:1, for 30 hs and amount catalyst (catalyst/oil) of 1.3%. Was performed to characterize the oil and Biodiesel of Jatropha by physical and chemical properties: Water and sediment, density, surface tension, kinematic viscosity, acid value, flash-points and Fire and sulphated ash. This process proved to be feasible, but a mixture with diesel can improve some properties that are outside the standards.

Introdução

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia [1].

Nos dias atuais, a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito, sendo o Biodiesel é uma alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, os quais têm sido indicados como responsáveis por grande parte dos problemas ambientais relacionados à poluição causada por esses combustíveis fósseis, como o aquecimento global do planeta e suas conseqüências.

Teoricamente pode ser feito a partir de qualquer óleo ou graxa de origem animal ou vegetal por diversos métodos. O método mais usado para produção em grande escala atualmente é o da transesterificação com um álcool de cadeia curta usando catalisadores ácidos, básicos, heterogêneos ou enzimáticos com a função de aumentar o rendimento e/ou diminuir o tempo de reação.

Catalisadores homogêneos proporcionar velocidade de reação muito mais rápida do que catalisadores heterogêneos na transesterificação. No entanto, é necessária uma grande quantidade de água para transferir os catalisadores a partir da fase orgânica para a fase aquosa [2]. Portanto, tem-se uma maior dificuldade para separar catalisadores homogêneos. Outros problemas conduzem ainda mais para uma reduzida do rendimento do biodiesel. Por exemplo, hidrólise e Saponificação são reações secundárias da transesterificação, resultando na formação de sabão [3]. Catálise heterogênea é uma economicamente e

ecologicamente importante no campo de pesquisa em catálise, porque estes catalisadores têm diversas vantagens: eles não são corrosivos, ambientalmente favoráveis e apresenta menos problemas na eliminação. Eles são também muito mais fáceis para separar a partir de produtos líquidos e eles podem ser concebidos para dar maior atividade, seletividade e maior tempo de vida do catalisador [4].

Óleos vegetais provenientes de diversas oleaginosas têm sido testados com sucesso na produção de biodiesel. O Pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma espécie com variadas aplicações e um elevado potencial. O óleo proveniente destas sementes representa seu produto de maior valor, com propriedades como: baixa acidez, boa estabilidade à oxidação e excelentes propriedades de fluidez a baixa temperatura.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar o óleo e o Biodiesel de pinhão manso segundo sua composição química e parâmetros físico-químicos, tendo em vista sua utilização para a produção de biocombustível.

Metodologia

1 - Extração do óleo e reação de transesterificação

Antes das extrações as sementes passaram por um tratamento prévio, ou seja, limpeza de impurezas, lavagem e secagem durante 24 h em estufa a 60 °C. A extração foi feita á quente com hexano, durante 6 h em refluxo usando um aparelho soxhlet. O óleo foi separado do solvente residual em rotavapor e seco em estufa a 60°C por 24 h.

A síntese do biodiesel foi realizada através da transesterificação do óleo de pinhão manso com catalisador de iodo sublimado, numa razão molar etanol/óleo 3:1 e quantidade de catalisador (catalisador/óleo) de 1,3%. Refluxou-se a mistura heterogênea para efetivação da reação durante 30 horas em um sistema composto de um aquecedor magnético com agitação constante, sobre o qual foi colocado um banho de óleo e uma coluna de refluxo resfriada com água. Após esse tempo, o Biodiesel foi lavado e secado.

2 - Medidas realizadas

Todas as análises foram realizadas em triplicata com a exceção de das medidas de Densidade e Tensão superficial que foram realizadas cinco medidas, e o resultado é tomado como a média aritmética delas.

2.1 - Água e Sedimentos

Para a determinação do teor de água e sedimentos foi usada a norma ASTM D 2709 [5], que determina que uma amostra de 0,1 L do combustível seja centrifugada com rotação de $2,2 \times 10^3$ RPM por um tempo médio de $6,0 \times 10^2$ s em um tubo próprio calibrado para a realização das medidas. Para esse ensaio utilizou-se uma centrífuga Bio ENG, BE-4004-28. Depois da centrifugação o

volume de água e sedimentos foi lido diretamente no tubo e registrados como a porcentagem volumétrica da água e sedimentos da amostra.

2.2 – Índice de Acidez

Na determinação do índice de acidez, usou-se a metodologia recomendada na ASTM D-664, onde pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de solução (1:1) de tolueno e álcool etílico para diluição da amostra e facilitação da homogeneização e 3 gotas de solução de fenolftaleína como indicador. Essa mistura foi titulada com solução padrão de KOH aproximadamente 0,1 N.

O valor da acidez foi determinado a partir dos volumes gastos na titulação através do uso da equação 1.

$$Acidez(mgKOH / g) = \frac{5,61 \times (V_{Titul.} - V_{Branco})}{m_{Amostra}} \quad (\text{equação 1})$$

$V_{Titul.}$ é o volume de KOH gasto na titulação da, V_{Branco} é o volume gasto na titulação do branco; $m_{Amostra}$ É a massa de amostra titulada, previamente obtida na balança antes da dissolução e 5,61 é um fator de conversão.

2.3 – Densidade e Tensão superficial

As medidas de densidade e tensão superficial foram determinadas segundo a norma ASTM D-4052 para a densidade, utilizando-se um tensiômetro do tipo TD1 LAUDA. Após a calibração do equipamento com água destilada, mediu-se 20 mL da amostra para a cuba do aparelho, mergulhando na amostra a célula do densímetro para determinação da densidade. A leitura foi realizada no visor do equipamento à ± 20 °C. Como não há metodologia padrão nem especificação legal para tensão superficial, as medidas da mesma foram feitas seguindo o procedimento sugerido pelo fornecedor do equipamento.

2.4 – Viscosidade Cinemática

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro Sayboults na temperatura de 40 °C, conforme a norma ASTM D 445 [6]. Repetiu-se a medida do tempo de escoamento de 100 mL da amostra três vezes no furo universal. Com os valores encontrados aplicou-se a equação 2 recomendada na norma para obterem-se os resultados da viscosidade cinemática:

$$V_{cc} = 0,2158 \times (SSU) \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: V_{cc} = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$); SSU = tempo de escoamento do Biodiesel no furo universal do viscosímetro.

2.5 – Ponto de Fulgor e Combustão

Os pontos de fulgor e de combustão foram determinados num aparelho de medir ponto de fulgor tipo vaso pensky aberto, marca Quimis, modelo Q-292-2 seguindo as recomendações da norma ASTM D 93. Para as medições é colocado

na cuba cerca de 0,07 L da substância a ser analisada, depois inicia-se o aquecimento e abre-se o registro de gás para acender a chama, esta deve ser controlada para ter aproximadamente 0,003 m de comprimento. Faz-se a leitura do ponto de fulgor no termômetro, no momento em que há o primeiro lampejo de chama saída do combustível. A seguir prossegue-se o aquecimento e faz-se a leitura do ponto de combustão no momento em que esse lampejo se espalha para toda a amostra e mantém a chama acesa.

2.6 – Cinzas Sulfatadas

As cinzas sulfatadas determinaram-se tarando os cadinhos de porcelana de 50 mL, via aquecimento em mufla marca Lavoisier modelo 402 D. Nos cadinhos tarados queimou-se 15 g de óleo aquecendo inicialmente esta massa até a temperatura de ignição da combustão em um medidor de temperatura de combustão. Após a queima o cadinho foi levado à mufla e submetido à temperatura de $800 \pm 10^\circ\text{C}$ durante duas horas. Em seguida adicionou-se 5 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico (1:1) e reaqueceu-se novamente a $800 \pm 10^\circ\text{C}$ por duas horas. Esse processo é repetido até a obtenção de peso constante. O cálculo do percentual foi realizado usando-se a equação 3, que relaciona a massa da amostra com a massa do resíduo da combustão:

$$\%CS = \frac{m_R \times 100}{M_A} \quad (\text{Equação 3}).$$

Em que: % CS é o Percentual de cinzas sulfatadas; m_R é a massa do resíduo (g); M_A é a massa da amostra (g).

Resultados e Discussão

1 - Extração do óleo

O processo de extração baseou-se na solubilidade dos triglicerídeos, principais componentes dos óleos. Dessa forma, a quantidade de óleo extraído está diretamente associada ao grau de polaridade do solvente utilizado. Foram obtidos em média, 347 mL/kg de óleo do pinhão manso, com o teor médio de óleo 30,4 % na semente.

2 – Medidas realizadas

Os resultados obtidos para o teor de água e sedimentos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das propriedades físico-químicas do óleo e o do Biodiesel de pinhão manso analisado e padrões permitidos nas legislações.

Propriedades Físico-Químicas	Óleo de Pinhão Manso	Biodiesel de Pinhão Manso	Permitido ANP	Norma EN	Método
Água e Sedimentos (% Vol.) máx.	0,0	0,0	0,05	0,05	ASTM D-2709
Índice de Acidez, máx. (mg KOH/g)	0,82	4,74	0,80	0,80	ASTM D-664
Densidade à 20°C (g/cm ³)	0,914	0,876	0,858 à 0,900	0,860 à 0,900	ASTM D-4052
Tensão Superficial (mN/m)	30,12	32,23	–	–	–
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	44,88	18,86	–	3,5 a 5,0	ASTM D-445
Ponto de Fulgor, mín. (°C)	203,6	199,7	100,0	100,0	ASTM D-93
Ponto de Combustão (°C)	209,3	205,7	–	–	–
Cinzas Sulfatadas, máx.(%)	0,0163	0,0104	0,02	0,02	ASTM D-874

2.1 – Água e sedimentos

Nos resultados de água e sedimentos do óleo e do Biodiesel de pinhão manso, não foi detectado nenhum indício de água ou sedimentos presente, indicando que o processo de extração, síntese e purificação estão sendo bem feitos e o combustível obtido se enquadra nos padrões estabelecidos para esta propriedade. A detecção de água no combustível acarreta num aumento de acidez.

2.2 – Índice de Acidez

Os valores de acidez estão acima da permitido pela ANP, que estabelece valor máximo de 0.8 mg de KOH por grama de biodiesel. Os valores para os biodieseis são ainda mais elevados que para o óleo, e mostram que o processo de síntese usando o iodo como catalisador aumenta a acidez do combustível, provavelmente, por este atuar como um ácido de Lewis. Acidez alta pode ser correlacionada à conversão incompleta dos ácidos graxos a ésteres e também à hidrólise que pode ocorrer durante a etapa de lavagem, e tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor, afetando na operabilidade do motor e nas propriedades do óleo lubrificante.

2.3 – Densidade e Tensão superficial

Os resultados de densidade para o óleo e para o biodiesel de pinhão manso, mostrados na tabela 1, estão dentro da norma europeia que indica entre 860 a 900 g dcm⁻³. Ressaltando, o óleo tem uma maior densidade em relação ao

Biodiesel, que é esperado em função do aumento do tamanho das cadeias carbônicas do éster que ocorre na esterificação, o que dificulta o empacotamento das mesmas e diminui a densidade. Quanto à tensão superficial os resultados indicam que o Biodiesel apresenta uma menor tensão superficial que o óleo de pinhão manso. Esta propriedade apesar de não ser normalizada é importante por indicar a facilidade de se vaporizar o combustível e, assim permitir uma queima mais completa, diminuindo a poluição.

2.4 – Viscosidade Cinemática

Os resultados indicam que a viscosidade do óleo e do Biodiesel derivado do pinhão manso é bastante superior ao valor recomendado nas normas (de 3,5 a 5,0 Cst, pela norma européia). Essa alta viscosidade se por um lado é bom para o motor por aumentar a lubricidade do combustível, por outro, pode vir a causar problemas no funcionamento do motor como dificultar a injeção do mesmo. Deve-se destacar que esses biodieseis, provavelmente, não poderão ser exportados para a Europa, pois apresentam viscosidade acima do limite permitido na norma européia. Em função dos possíveis problemas que eles podem causar, recomenda-se também a sua normalização na legislação brasileira.

2.5 – Ponto de Fulgor e Combustão

Os resultados mostram que tanto o óleo como o biodiesel estão dentro do permitido pela legislação em vigor (mínimo de 100° C). Os valores para o ponto de combustão apresentam o mesmo comportamento observado no ponto de fulgor. Os valores do biodiesel são menores que os do óleo, comprovando que a esterificação diminui as forças de coesão (ligações secundárias) entre as moléculas formadas.

Com base nos resultados o armazenamento e transportes destes biodieseis não oferecem riscos à segurança, no entanto, é recomendável a normatização do ponto de combustão, devido ao fato de valores elevados como os encontrados, possivelmente, serem prejudiciais as partes não metálicas do motor.

2.6 – Cinzas Sulfatadas

Trabalhos [6] recentes mostram que o processo de tara dos cadinhos é de fundamental importância na realização destas medidas podendo ser responsável por erros de até 50 % do valor da medida. Os valores encontrados mostraram que o óleo e o biodiesel de pinhão manso estão dentro do valor máximo permitido de 0,020%. O resultado encontrado para o óleo é preocupante por que, corresponde a 82 % do permitido na norma e devido à possibilidade grande de existir erro experimental estar acima desta. Isto se deve, provavelmente, ao fato do óleo ter diferente teor de ácidos graxos e substâncias insaponificáveis em suas composições. Outra possível explicação seria a possibilidade de resíduos metálicos serem incluídos no processo de moagem da semente antes de se fazer a extração.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões para as características físico-químicas do óleo e Biodiesel de pinhão manso são possíveis:

- Para água e sedimentos, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas os valores estão dentro das normas;
- Para o índice de acidez e viscosidade os resultados mostram, que tanto para o óleo quanto para o biodiesel, os valores estão fora dos permitidos nas normas;
- Para a densidade o Biodiesel se mostra dentro das normas, mas o óleo está acima da mesma;
- Em função dos altos valores de tensão superficial e ponto de combustão encontrados é importante e recomendável que futuras normas especifiquem valores para estas propriedades;

A transesterificação do óleo de pinhão manso via catálise heterogênea com iodo sublimado mostrou-se um processo viável, porém a mistura com o diesel pode melhorar algumas propriedades que estão fora das normas, como a possível diminuição da viscosidade. A utilização de um catalisador ácido nessa reação de transesterificação, possivelmente, aumentou a acidez do biodiesel obtido.

Referências Bibliográficas

- [1] Ferrari, A. R., Oliveira, V. S., Seabio, A. Quím. Nova, 1 (2005) 28.
- [2] Ma, F., Hanna, M. A. Bioresour. Technol, 1 (1999) 70.
- [3] Jitputti, J. et al. Journal Eng Chem 116 (2006) 61–6.
- [4] Tapanes, N. C. O., Aranda, D. A. G., Carneiro, J. W. M., Antunes, O. A. C. Fuel, 87 (2008) 2286.
- [5] Souza, L.D. et al. Revista Biodiesel (2007).
- [6] Evangelista, J. P. C., Souza, L. D., Araújo, A. M. M., Matias, L. G. O. Resumos do XLVIII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, Rio de Janeiro, 2008.
- [7] Geris, R. Quim. Nova, 30 (2007) 1369-1373.
- [8] Li, H.; Xie, W. [Catal Letters](#). 1-2 (2006) 107.
- [9] Kim H. J. et al. Catal Today, 93–95 (2004) 315–20.
- [10] Knothe G., Christopher A. S., Ryan T. W. Energy Fuels, 20 (2006) 403–8.
- [11] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M. J. Braz. Chem. Soc. (1998) 9.
- [12] Vyas D. K. Singh R. N., Renewable Energy 32 (2007) 512–7.