

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS DE MAMONA E SOJA VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Lima Lobato, A. K. C.¹, Souza, D. R. Q. A.², Moraes, V. C. M. L.², Costa, T. S. M.², Carneiro Júnior, J. A. M.³, Almeida, D. F.², Pontes, L. A. M.², Santos, I. T. V.², Teixeira, L. S. G.⁴

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química

²Universidade de Salvador, Departamento de Engenharia Química

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

⁴Universidade Federal da Bahia, Departamento de Química

CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS DE MAMONA E SOJA VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

An increase of global demand for liquid fuels, global warming, energy security, political development in the agricultural, social and energy fields are the forces responsible for the renewed interest in biofuels. One of the highlights of the current interest is the use of natural resources based on choice and adaptation of the lipids used for the production of biodiesel. Within this new energy outlook, castor oil has particular characteristics that show attractive to biodiesel. One of the advantages is the possibility of performing the transesterification reaction at lower temperatures compared to other oils. However, some disadvantages may be encountered with respect to greater difficulty in removing water that remains dissolved in the biodiesel, low cetane index and high density and viscosity of pure biodiesel (B100) from castor beans. The physico-chemical properties of oils to be transesterified are important issues to be evaluated for the biodiesel production. Although there is no official specification for oils, adjustments to the physico-chemical parameters of castor oil can become a strategy to obtain a good quality biodiesel, as well as an oil with properties suitable for manipulation. In this work, blends with different volume proportions of castor and soybean oils were studied. Based on the physico-chemical characteristics of these blends, it could be observed that changes in the properties of raw materials lead to more favorable characteristics of the produced biodiesel.

Introdução

Aumento da demanda mundial por combustíveis líquidos, aquecimento global, segurança energética, vontade política por desenvolvimento nos campos agrícola, social e também energético são as forças motoras responsáveis pelo renovado interesse na produção de biocombustíveis (DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009). Um dos grandes destaques da atualidade é o interesse pelo uso de recursos naturais baseados na escolha e adequação de fontes produtoras de lipídeos usados para a produção de biodiesel (TEIXEIRA et al., 2010).

Dentro dessa nova perspectiva energética, o óleo de mamona apresenta características peculiares que se mostram atraentes à produção de biodiesel. O óleo de mamona (*Ricinus communis*) é constituído por aproximadamente 90% de triglicerídeo do ácido ricinoléico, um ácido graxo monoinsaturado que contém um grupo hidroxílico ligado ao carbono 12. Possui três grupos funcionais altamente reativos, e um único ácido graxo hidroxilado, o que o torna solúvel em álcool a baixa temperatura e permite a síntese de um grande número de derivados (CONCEIÇÃO et al., 2007). Devido a esta composição química particular, o óleo de mamona torna-se altamente valioso para propósitos industriais (OGUNNIYI, 2006). No caso da produção de biodiesel apresenta vantagens sobre outros óleos na reação de transesterificação devido à maior solubilidade do ácido ricinoléico no metanol ou etanol, o que possibilita realizar a reação em menores temperaturas. Porém, a presença do grupamento hidroxila é responsável por uma série de desvantagens para o uso dos ésteres metílicos ou etílicos do ácido ricinoléico como biodiesel, dentre as quais podemos citar a maior dificuldade de remoção da água que permanece dissolvida devido à formação de pontes de hidrogênio com o grupamento hidroxila presente no ricinoleato. Outra desvantagem importante diz respeito às propriedades físico-químicas apresentadas pelo biodiesel de mamona como baixo índice de cetano e alta densidade e a viscosidade (CONCEIÇÃO et al., 2007; BALDWIN & COSSAR, 2008). A alta viscosidade, por exemplo, mesmo após a transesterificação do óleo, pode reduzir a atomização do

combustível causando uma maior formação de depósitos no sistema de injeção, além de dificultar o trabalho do sistema de bombeamento do combustível (DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009).

Outra questão importante a ser avaliada para produção de biodiesel é a característica físico-química do óleo a ser transesterificado. Embora não exista uma especificação oficial para os óleos, estudos revelaram que altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação (CANACKI & GERPEN, 2001). Além disso, propriedades como massa específica e viscosidade podem afetar operações em plantas de produção devido às dificuldades de bombeamento e escoamento.

Assim, ajustes nos parâmetros físico-químicos do óleo de mamona pode se tornar uma estratégia para se obter um biodiesel dentro das especificações de qualidade, como também um óleo com propriedades adequadas de manipulação. Nessa direção, a realização de estudos propondo misturas com várias proporções volumétricas do óleo de mamona com outros óleos obtidos de diferentes oleaginosas (como por exemplo, o de soja) mostra-se uma interessante estratégia para otimizar a produção de biodiesel empregando o óleo de mamona e visando o enquadramento do produto em relação as especificações de qualidade exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP).

Nesse trabalho foram preparados *blends* com diferentes proporções de óleo de mamona e óleo de soja, verificando-se as suas características físico-químicas e adequação para produção de biodiesel via reação de transesterificação.

Metodologia

1. Obtenção dos blends

Blends de óleo de mamona e soja foram obtidos nas proporções descritas na Tabela 1. Depois de homogeneizados foram realizadas análises físico-químicas dessas misturas de óleos visando caracterizar a matéria-prima de obtenção de biodiesel.

Tabela 1. Razão de óleo de mamona e soja.

<i>Blends</i>	Óleo de mamona (%)	Óleo de soja (%)
1	0	100
2	2	98
3	5	95
4	10	90
5	20	80
6	40	60
7	60	40
8	80	20
9	100	0

2. Caracterização dos blends

As misturas de óleo de mamona e óleo de soja foram analisadas conforme métodos oficiais da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1998). Na Tabela 2 são listados os ensaios empregados para caracterização dos óleos.

Tabela 2. Métodos empregados para caracterização das misturas de óleo de mamona e soja.

Ensaio	Método AOCS
Índice Acidez (mg KOH/g amostra)	Acid Value Cd 3d-63
Umidade, %	Hot Plate Method Ca 2b-38
Ácidos Graxos Livres, %	Free Fatty Acids Ca 5a-40
Peróxido, %	Acetic acid-chloroform Cd 8-53
Índice de Saponificáveis (mg KOH/g amostra)	Saponification Value Cd 3-25
Índice de Iodo (centigramas I ₂ / g amostra)	Method Wijs Cad 1-25

Os métodos empregados para caracterização das misturas de óleo são descritos brevemente a seguir:

2.1 Índice de acidez

A acidez de um óleo é de extrema importância para se evitar problemas com relação ao processo reacional, como consumo excessivo do catalisador, ocorrência de reações paralelas assim como também a não ocorrência da reação. O teste de acidez foi feito pelo método AOCS Cd 3d-63, pelo qual se determina o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em uma grama de óleo.

2.2 Índice de Ácidos Graxos Livre

O método empregado para cálculo do índice de ácidos graxos livres foi baseado no método AOCS Ca 5a-40 que indica que índice de ácidos graxos livres é o produto do índice de acidez por 1,99.

2.3 Índice de peróxido

A capacidade do biodiesel de sofrer degradação perante a presença do oxigênio, água, calor, traços de metais, antioxidantes e peróxidos influencia na sua estabilidade oxidativa e, portanto na qualidade do biodiesel. A avaliação do índice de peróxido nos óleos vegetais é importante para avaliar a qualidade da matéria-prima utilizada no processo reativo. A análise do índice de peróxido foi realizada baseada no método AOCS cd 8-53. Os peróxidos orgânicos, formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo que é titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. Com este método, determina-se as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por kg de amostra, que oxidam o iodeto de potássio.

2.4 Índice de umidade

A umidade do óleo pode favorecer a reação de hidrólise, a qual quebra as ligações de éster glicerídeo, ocorrendo à formação de ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e glicerol, promovendo o aumento da acidez. A presença de água em quantidades indesejáveis favorece a saponificação consumindo o catalisador e diminuindo-se assim a eficiência da reação de transesterificação alcalina. O índice de umidade foi obtido pelo método gravimétrico, avaliando-se a perda de água por secagem direta em estufa à 105°C, baseado no método AOCS Ca 2b-38.

2.5 Índice de saponificação

É definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. Quanto menor a massa molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Esta análise foi realizada segundo procedimento recomendado pelo método AOCS Cd 3-25.

2.6 Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra. Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos. O índice de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo. A determinação do índice de iodo de cada amostra foi feita de acordo com o método AOCS cd 1-25.

Resultados e Discussão

Os resultados da caracterização dos *blends* estão apresentados nas Figuras de 1 a 6 de acordo com a análise realizada.

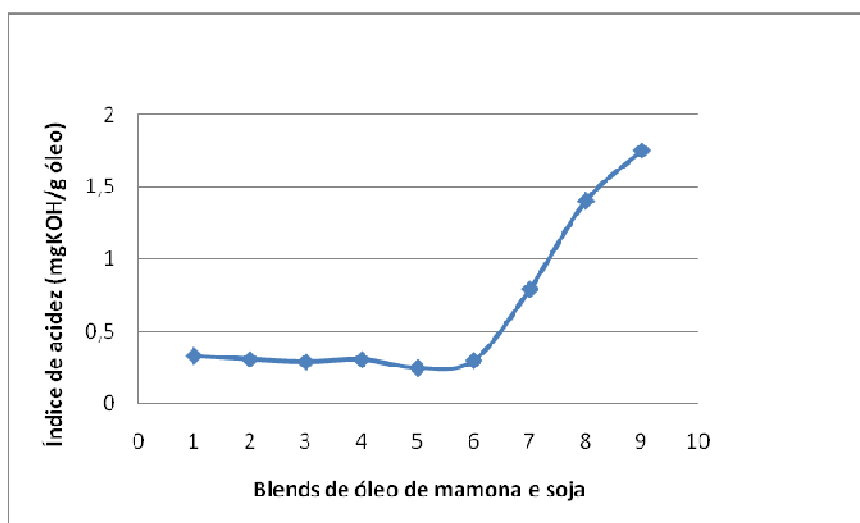


Figura 1. Índice de acidez dos *blends* de óleo de mamona e soja.



Figura 2. Índice de ácidos graxos livres dos *blends* de óleo de mamona e soja.

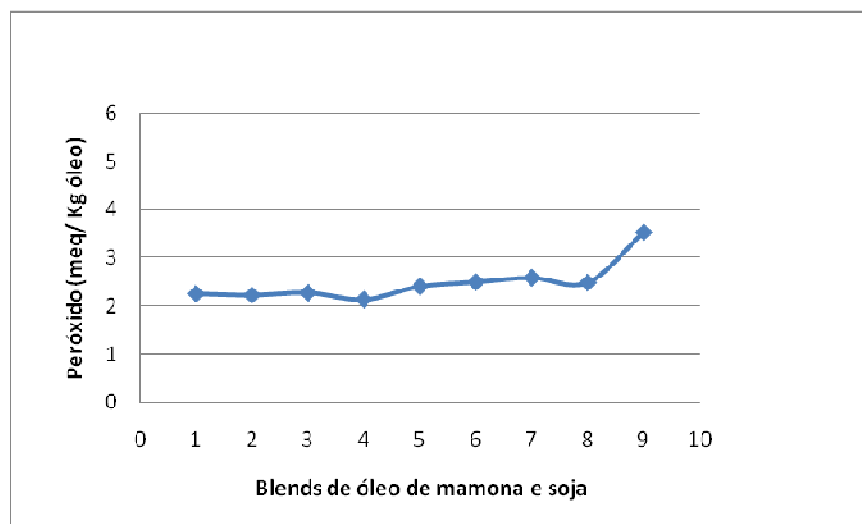


Figura 3. Índice de peróxidos dos *blends* de óleo de mamona e soja.

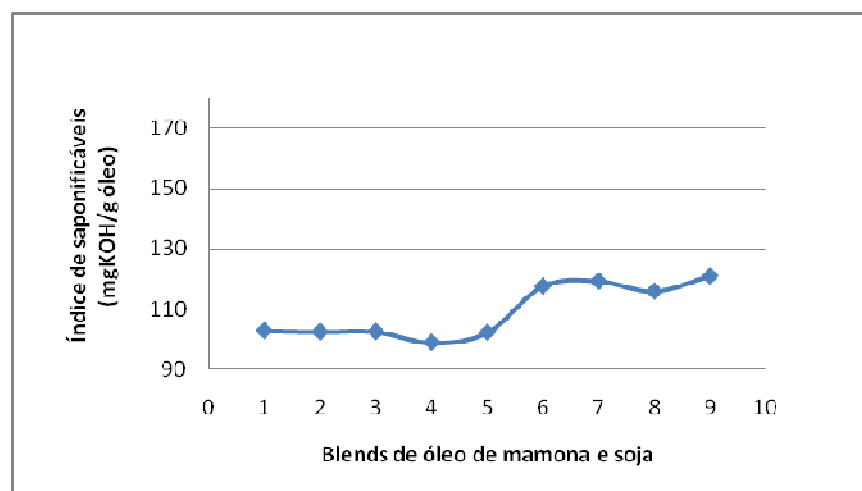


Figura 4. Índice de saponificáveis dos *blends* de óleo de mamona e soja.

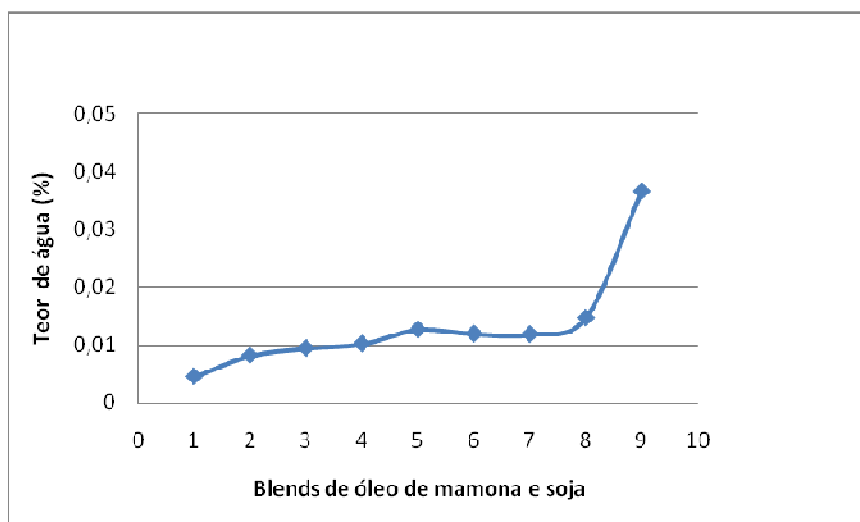


Figura 5. Teor de água dos *blends* de óleo de mamona e soja.



Figura 6. Índice de iodo dos *blends* de óleo de mamona e soja.

Na Figura 1, pode-se observar um incremento significativo do índice de acidez para os *blends* com porcentagem de mamona superior a 60%. Esse aumento indica um desenvolvimento de reações hidrolíticas, com a produção de ácidos graxos livres confirmada através da Figura 2 (FAGUNDES et al., 2004). De acordo com Zagonel (2000), o valor adequado para transformação do óleo em biodiesel é no máximo 2 mgKOH/g de óleo, visto que um excesso de ácidos graxos livres, quando se usa hidróxidos como catalisador, levaria a reações de saponificação competindo com a reação de transesterificação. Desde modo todos os *blends* obtidos estão dentro do limite proposto por Zagonel (2000).

O índice de peróxido sofreu um aumento discreto com o incremento do teor de óleo de mamona nos *blends*, conforme pode ser observado na Figura 3. A causa mais comum da rancificação é a reação de oxidação, sendo o peróxido o primeiro produto formado pela oxidação de um óleo ou gordura (ARAÚJO, 2004). Segundo O'Brien (2004) produtos que apresentam valores de índice de

peróxido compreendido entre 1 e 5 meq/kg amostra são classificados como de baixo estado de oxidação. O valor máximo obtido para as amostras foi de 3,52 meq/kg de óleo e não ultrapassou o valor limite recomendado.

Quanto ao índice de saponificação, o incremento da adição de óleo de mamona nos *blends* não influenciou de maneira significativa até o *blend* com 20% deste óleo (Figura 4). Verificou-se um aumento mais pronunciado a partir do *blend* com 40% de óleo de mamona.

Avaliando os resultados apresentados na Figura 5, verifica-se que quando é aumentado o percentual de óleo de mamona, o teor de umidade tende a aumentar. Observou-se um incremento mais pronunciado para amostra com 100% óleo de mamona. Apesar desse aumento, todos os *blends* apresentaram um teor de umidade inferior a 0,5%, dentro do limite aceitável (NASCIMENTO, VASCONCELOS & AZEVEDO, 2009).

Analisando a variação do índice de iodo (Figura 6), observa-se um decréscimo desta propriedade quando a porcentagem de óleo de mamona é aumentada nos *blends*. Esse comportamento provavelmente é devido ao maior grau de insaturação do óleo de soja (predominância do ácido linoléico, com duplas ligações conjugadas) em comparação com o óleo de mamona (onde predomina o ácido ricinoléico, com dupla ligação e grupamento hidroxila). Quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MORETTO & FETT, 1998).

Conclusões

Ajustes nos parâmetros físico-químicos, através da preparação de *blends* de diferentes matérias-primas, pode ser uma estratégia interessante para adequação do óleo para reação de transesterificação. Neste trabalho, verificou-se que misturas dos óleos de mamona e soja podem ser utilizadas para modificações das propriedades da matéria-prima de maneira a se obter proporções de óleos com características mais favoráveis para a produção de biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESB e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AOCS. – American Oil Chemists Society. *Official methods and recommended practices of the AOCS*. Champaign:AOCS, 1998.

ARAÚJO, J. M. A. *Química de Alimentos: Teoria e Prática*. Viçosa: Editora UFV, 2004.

BALDWIN, B. S.; COSSAR, R. D. Castor yield in response to planting date at four locations in the south-central United State. *Industrial Crops and Products*, n. 29, p. 316-319, 2008.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDEZ, JR., V. J.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renew and Sustainable Energy Reviews*, n. 11, p. 964-975, 2007.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

FAGUNDES, F. P.; BEZERRA, J. P.; GARCIA, M. A.; MEDEIROS, A. C. R.; BORGES, M. R.; GARCIA, R. B.; COSTA, M. Avaliação das propriedades do óleo de mamona na produção de biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. *Anais*. Rio de Janeiro: IBP, 2005.

FREIRE, R. M. M.; SEVERINO, L. S.; MACHADO, O. L. T. RICINOQUÍMICA E CO-PRODUTOS. IN: AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. *Agronegócio da mamona no Brasil*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. *Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1998.

NASCIMENTO, U.M.; VASCONCELOS, A.C.S.; AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. *Eclética Química*, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. Florida: CRC Press, 2004.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, n. 97, p. 1086-1091, 2009.

TEIXEIRA, L.S.G.; COUTO, M.B.; SOUZA, G.S.; ANDRADE FILHO, M.; ASSIS, J.C.R.; GUIMARÃES, P.R.B.; PONTES, L.A.M.; ALMEIDA, S.Q.; TEIXEIRA, J.S.R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, n. 34, p. 438-441, 2009.

ZAGONEL, G. F. *Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino*. 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.