



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TÉRMICO DO BODIESEL DE MAMONA OBTIDO PELA ROTA ETÍLICA.

César André Proaño Morales¹, Alyxandra Carla de Medeiros Batista², Tatiane Potiguara Oliveira³, Amanda Duarte Gondim⁴, Camila Gisele Damasceno Peixoto⁵, Antonio Souza de Araujo⁶

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – candre_111@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – alyxandramedeiros@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - tatiane.potiguara@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química- amandagondim.ufrn@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – camiladpeixoto@gmail.com

⁶ Universidade Federal do Rio Grande do Norte – araujo.ufrn@gmail.com

RESUMO

A procura pela independência aos combustíveis fósseis aumenta a busca por outras opções mais “limpas”, sendo uma delas o biodiesel. Neste trabalho será mostrada a obtenção de biodiesel de mamona através da transesterificação em rota etílica. Em seguida, os resultados da sua caracterização através dos ensaios de Índice de acidez, densidade, ponto de fulgor e estabilidade oxidativa, assim como a realização de suas análises térmicas por Termogravimetria (TG/DTG) do óleo de mamona e do biodiesel de mamona de forma a observar as o rendimento do processo de transesterificação. O biodiesel de mamona apresentou boa estabilidade oxidativa e o ponto de fulgor acima de 200°C, no entanto a densidade está acima das exigências da ANP. Através da curvas termogravimétricas e possível concluir que apenas 64% do óleo de biodiesel foi transesterificado.

Palavras-chave: Biodiesel, Caracterização, Rota Etílica, Mamona, Estabilidade Oxidativa.

1. INTRODUÇÃO

É perceptível o aumento de pesquisas em combustíveis alternativos com o objetivo de tornar a sociedade cada vez mais independente dos combustíveis fósseis. O biodiesel é um biocombustível proveniente de biomassa, ricas em ácidos graxos que pode ser originado de sementes oleaginosas tais como soja, girassol, mamona, babaçu, entre outras, gorduras animais ou até mesmo de óleos residuais. O biodiesel pode ser utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, assim podendo substituir parcial ou completamente os combustíveis fósseis. [Lei N° 11.097/2005].

A obtenção do biodiesel pode ocorrer por diferentes processos químicos ou bioquímicos, tais como a pirólise ou craqueamento térmico, micro emulsão, hidro esterificação (que consiste na mistura de duas técnicas - a hidrólise e esterificação) e a transesterificação. A transesterificação é uma das técnicas mais utilizadas [Mothé et al., 2011].

O trabalho consiste em apresentar a obtenção de biodiesel através a transesterificação de óleo de mamona, assim como as suas caracterizações físico-químicas (densidade, índice de acidez e ponto de fulgor), bem como também estudar a estabilidade térmica.



2. METODOLOGIA

O óleo de mamona passou pelo processo de transesterificação na rota etílica. Inicialmente foi pesada uma massa de 323,69 g de óleo de mamona. No óleo de mamona foi utilizada a razão molar de 1:12 com adição de 2% de KOH. Em ambos foram adicionadas as referidas quantidades de catalisador KOH, para serem misturados ao álcool etílico, formando assim o etóxido (Figura 1).

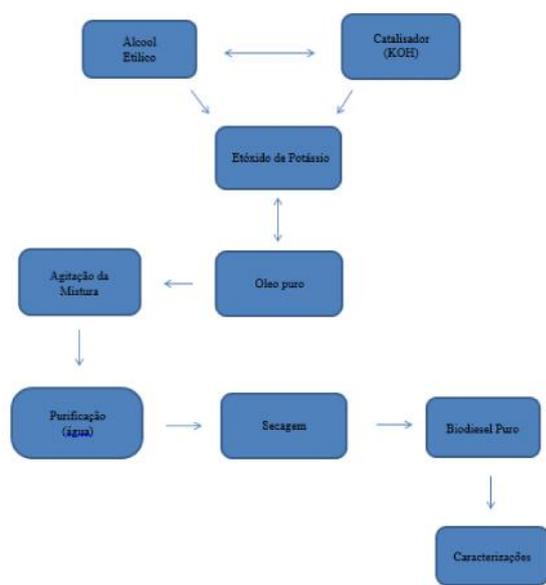


Figura 1. Fluxograma da metodologia

O óleo de mamona permaneceu em agitação por 2 horas. Após a reação de transesterificação obteve-se a massa reacional final, sendo retiradas as impurezas na lavagem, ou seja, a etapa final foi a purificação dos ésteres, que foram lavados e secos, resultando no biodiesel puro.

2.1 Rendimento

O cálculo do rendimento dos biodieseis sintetizados foi realizado tendo como referência a massa inicial do óleo (M_o), e massa final do biodiesel puro (M_b). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a equação 1:

$$R = \frac{M_b}{M_o} \times 100\% \quad [\text{Eq. 1}]$$

2.2 Índice de Acidez

Definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 2 g de óleo [Moretto e Fett, 1998], o índice de acidez se caracteriza como uma das propriedades químicas dos lipídios que formam os óleos vegetais.

Para determiná-lo, pesou-se 2 g da amostra em erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutralizada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida adicionaram-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol/L até atingir a coloração rósea.

O índice de acidez é calculado através da equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{p} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Em que:

V= número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1M gasto na titulação;

f= fator de correção de hidróxido de sódio;

p= número de gramas da amostra.

2.3 Densidade

A densidade relativa é a razão da massa de um dado volume de líquido a 20°C pela massa de igual volume de água pura à mesma diferença temperatura a 4°C. O teste de densidade foi realizado em um densímetro digital de bancada, da marca Anton Paar, modelo DMA4500M.

2.4 Ponto de Fulgor

A determinação do ponto de fulgor, de acordo com ASTM D93, foi realizada



em equipamento Pensky-Martens, vaso fechado semi-automático, da marca HERZOG, modelo HFP 380 Pensky-Martens. Para determinação do ponto de fulgor, inicialmente, colocou-se aproximadamente 75 mL da amostra de biodiesel, ou seja, até a marca na parte interna da cuba. Em seguida, a cuba foi fechada com a tampa teste, o termômetro colocado no local determinado pelo equipamento e a chama teste acesa. A amostra foi mantida sob agitação de 100rpm. A fonte de ignição aplicada a partir de 130 °C e depois a cada 2°C. O ponto de fulgor é detectado quando a fonte de ignição aplicada provoca um lampejo distinto no interior da cuba teste.

2.6 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa das amostras foram realizadas em equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 843), de acordo com a metodologia British Standard EN 14112. As amostras foram analisadas sob aquecimento a uma temperatura de 110°C e fluxo constante de ar 10L/h.

2.6 Caracterização e Estabilidade Térmica

Para o estudo da estabilidade térmica, a qual nos fornece a perda de massa em determinadas temperaturas, foi realizada a análise de termogravimétrica TG/DTG.

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas na Termobalança de marca Mettler Toledo, TGA/SDTA 851, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e na temperatura de 30°C até 600 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento da síntese de biodiesel está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Rendimentos da síntese de Biodiesel

Parâmetro	Mamona
Massa do óleo (g)	323,69
Massa do biodiesel (g)	272,88
Rendimento (%)	84,30

Observando a tabela de rendimento podemos notar que temos um alto rendimento de produção de biodiesel de mamona considerando que foi realizado por rota etílica.

A tabela 2 apresenta os resultados do índice de acidez para óleo de mamona e o biodiesel de mamona. Após a reação de transesterificação e observado uma boa redução no índice de acidez.

Tabela 2: Resultados comparativos dos ensaios

Ensaio	Oleo de Mamona	B100 MAN
Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	2,980	0,684

Quanto às características físico-químicas do biodiesel, a Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014 da ANP especifica que: a densidade a 20 °C do biodiesel deve estar entre 850 e 900 kg/m³; e o ponto de fulgor deve ser superior a 100°C; a estabilidade oxidativa maior que 6 horas. Os resultados de densidade, ponto de fulgor e período de indução estão apresentados na Tabela 3.



Tabela 3: Resultados comparativos dos ensaios

Ensaio	B100 MAN
Densidade (kg/m ³)	934,5
Ponto de Fulgor (°C)	>200
Período de Indução (h)	26,9

Os testes realizados mostram que o parâmetro de ponto de fulgor e período de indução está em conformidade com a especificação da ANP. Já a massa específica apresentou valores acima da exigida pela especificação.

A figura 1 apresenta as curvas TG para o óleo e biodiesel de mamona obtido por rota etílica. E a figura 2 as curvas de DTG sobrepostas.

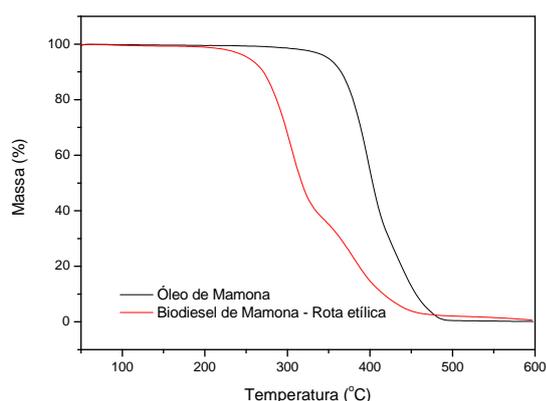


Figura 1: Curva TG do óleo de mamona e do biodiesel de mamona por rota etílica.

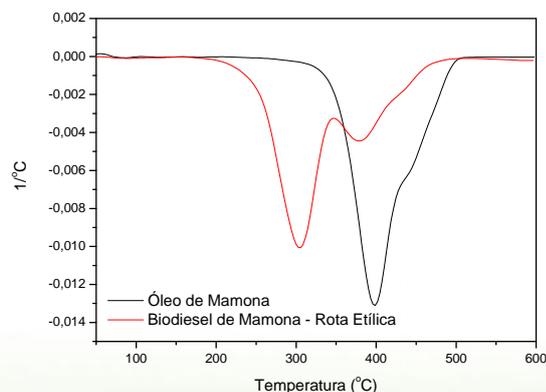


Figura 2: Curva DTG do óleo de mamona e do biodiesel de mamona por rota etílica.

De acordo com a figura 1 e 2, a decomposição térmica do óleo e o biodiesel apresentam duas perdas de massa. Foi-se observado que o óleo puro de mamona ele começa a apresentar perda de massa a temperaturas superiores ao biodiesel, o qual pode ser observado pela curva TG e DTG.

Tabela 4: Dados da curva TG do óleo de mamona e do biodiesel de Mamona.

Dados da Curva TG	Óleo de Mamona	Biodiesel de Mamona
Etapa	1	1
Temperatura (°C)	260-435	185-345
Perda de massa (%)	78,5	64,0
Etapa	2	2
Temperatura (°C)	435-510	345-510
Perda de massa (%)	21,0	34,0
Resíduo (%)	0,5	2

Para o óleo, a primeira perda de massa corresponde às ácidos carboxílicos de menor massa molecular, 78%, e a segunda os ácidos graxos de maior peso molecular, 21%, e o um resíduo de 0,5%.

Já o biodiesel ele apresenta sua primeira perda na faixa de 185°C a 345°C tendo 64,0% da sua massa, que corresponde aos ésteres etílicos, a segunda etapa esta na faixa de 345 °C a 510°C com perda de 34,0% assim tendo como resíduo 2,0% da massa inicial.

Assim mostrando que o óleo puro de mamona ele a temperatura onset maior que o biodiesel de mamona por presentes o menor peso molecular.

Podemos observa que a segunda etapa do biodiesel corresponde a mesmas temperaturas da primeira etapa do óleo de mamona, o que podemos concluir que 34% da massa, correspondente a essa segunda etapa não sofreu transesterificação e permanece como triglicerídeos, ou seja, através da análise



térmica e possível concluir que 64% do óleo de biodiesel foi transesterificado.

4. CONCLUSÕES

Observando os resultados podemos notar que foi obtido um bom rendimento da transesterificação do óleo de mamona. Também podemos notar que o biodiesel apresenta baixa acidez, indicando-nos que a pouca presença de ácidos graxos livres em nosso produto principal. Porém quando comparamos nossos resultados das análises físico-químicas com as especificações exigidas pela ANP na *Resolução ANP Nº 45, de 25.8.2014*, notamos que o biodiesel que obtivemos não atendeu a um quesito das especificações essa resolução, a qual foi a massa específica, mas em contra partida foram atendidos outros requisitos exigidos na resolução, tais como: o ponto de fulgor e a estabilidade oxidativa.

Através das curvas TG/DTG podemos observar a decomposição térmica do óleo e o biodiesel apresentam duas perdas de massa. Foi-se observado que o óleo puro de mamona ele começa a apresentar perda de massa a temperaturas superiores ao biodiesel, o qual pode ser observado pela curva TG e DTG. Também concluímos que 34% da massa, correspondente a essa segunda etapa não sofreu transesterificação e permanece como triglicerídeos, ou seja, através da análise térmica e possível concluir que 64% do óleo de biodiesel foi transesterificado. Isso se deve a dificuldade a reação de transesterificação pela rota metílica, além do alto índice de acidez maior do que 1 do óleo mamona, sendo assim a necessidade a otimização da reação de transesterificação da mamona que pode ser monitorada através da termogravimetria.

Os resultados obtidos nos impulsionam a seguir pesquisando mais até podermos obter um produto dentro das especificações.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao LCP (Laboratório de Catálise e Petroquímica) pelo espaço outorgado para a realização dos experimentos e ao LCL (Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes) pelas análises realizadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo - SP, 2006.

Barbosa D. C. - Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils – Journal Elsevier, 2010

Mothé C.G. et al. - Characterization by TG/DTG/DSC and FTIR of frying and fish oil residual to obtain biodiesel – J. Them Anal Calorim, 2011

Mittelbach M. - Diesel Fuel Derived from vegetable oil, VI: Specifications and Quality control of biodiesel – Journal Elsevier, 1996

Soares C.M. et al - Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior - Journal Elsevier, 2010