



MISTURA DE OLEOS PARA MELHORIA DA QUALIDADE DO BIODIESEL

Jéssica Rayany Rodrigues Silva; João Paulo Costa Evangelista; Lucas Silva Pereira Sátiro; Luiz Gustavo Maia de Lima;

jessica.rayany.jr@gmail.com - Universidade Potiguar – Unp

lucaspsatiro@gmail.com - Universidade Potiguar – Unp

joaopauloquimica@gmail.com – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

tavinho10@hotmail.com - Universidade Potiguar – Unp

RESUMO

Atualmente a crescente busca por fontes cada vez mais limpas e renováveis vem tomando destaque no Brasil e no mundo. O biodiesel é uma das novas apostas por uma melhoria na qualidade do combustível e uma futura nova forma de produção sustentável no ramo, com isso as expectativas para um futuro não tão distante sobre o mesmo são gigantescas. As vantagens do biodiesel vão além do que se esperava e vem quebrando barreiras cada vez mais, suas diversas matérias primas, facilidade de consegui-las e produzi-las. E com base na Lei nº 11.097 no Brasil que determina a todo diesel comercializado no país, deve conter mistura de óleo diesel/biodiesel o Ecodiesel, em no pelo menos 5% de biodiesel presente no diesel fóssil, ou seja, a base de petróleo. Foram realizadas misturas com vários tipos de matérias primas(óleos vegetais e gordura animal) para obtenção do biodiesel; sebo bovino com óleo vegetal de algodão e de canola; óleo de mamona e babaçu com metanol(usando catálise alcalina); e análises do óleo e biodiesel de algodão; do diesel mineral e da mistura B10; analisadas as propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de algodão e uma mistura do óleo diesel mineral com biodiesel, também em proporções B10. Com o intuito de estudar e melhorar a qualidade e rendimento do mesmo.

Palavras-Chave – Biodiesel, misturas, propriedades, B10.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável com alto potencial para futuramente substituir o óleo de diesel atual de origem fóssil; com o uso do cultivo de oleaginosas como babaçu, palma, soja, algodão, milho... Sua queima libera menos CO_x e Sox, o que o torna melhor ao meio ambiente e o mesmo apresenta maior ponto de fulgor, índice de cetano e poder lubrificante. Podemos citar suas vantagens em N áreas de atuação, como o lado

econômico, o biodiesel se coloca como uma alternativa para diminuir a dependência do diesel importado, no meio ambiental, com a redução da poluição da atmosfera diminuindo o efeito estufa; sem contar com a inclusão social, gerando emprego e rendas(SCHETTINO; PEZZOPANE, 2005).

Esse novo tipo de combustível é produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta, na presença de um catalisador. (Kulkarni et al., 2003). O método



convencional envolve a utilização de catalisadores básicos, mas o biodiesel ainda pode ser produzido na presença de catalisadores ácidos.

O presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades físico-químicas do biodiesel (produzido com óleo de algodão), como também analisar a síntese do biodiesel a partir de possíveis misturas das diferentes matérias primas (óleo vegetais e gordura animal) combinadas em uma proporção X para atingir um número desejável de ácidos graxos, bem como um biocombustível dentro das especificações vigentes pela ANP e otimizar o mesmo.

Analisado também as Características do óleo, biodiesel, ecodieseis (B7, B10, B15, B20 e B100) e o diesel mineral. Analisados nas seguintes propriedades: massa específica, viscosidade cinemática, tensão superficial, água e sedimentos, índice de acidez, ácido graxos livres, índice de saponificação, ponto de fulgor e combustão, rendimento, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análises termogravimétricas (TG), estudando o perfil de decomposição térmica do mesmo. Com o intuito de poder melhorar o rendimento dos diversos tipos de biodiesel fabricados, e possíveis novas formas do mesmo; misturando, recombinando e alterando propriedades físico-químicas.

Foram estudados também outros tipos de biodiesel; o com matéria prima sebo bovino com óleo vegetal de algodão e sebo bovino com óleo vegetal de canola; óleo de mamona e babaçu com metanol (usando catálise alcalina); sendo duas outras formas promissoras de produção de biodiesel, uma vez que o Brasil apresenta uma dos maiores rebanhos bovinos do mundo e com o abate dos mesmos, uma grande quantidade de gordura animal é obtida e desperdiçada, e

sem contar que a gordura desses animais possui potencial poluidor, não podendo ser descartada no meio ambiente, então pode ser utilizada satisfatoriamente na produção de biodiesel. Já o óleo de mamona se adapta muito bem ao clima semiárido brasileiro, porém o óleo produzido da mamona possui características que fogem as vigentes pela ANP (alta viscosidade e polaridade), uma alternativa é produzi-lo junto com o óleo de babaçu (baixa viscosidade).

METODOLOGIA

A análise do biodiesel puro foi obtido pelo óleo de algodão comercial, usando uma razão molar de 1:6 de óleo/ álcool metílico, utilizando o KOH como catalisador na porcentagem de 1%. O óleo e biodiesel de algodão foram analisados com base nas normas *American Society of Testing and Materials* (ASTM), *British Standard* (BS EM), usando uma média aritmética como resultado dos mesmos. Sendo os pontos analisados: viscosidade cinemática, massa específica, tensão superficial, ponto de fulgor e combustão, Índices de Acidez, lodo e saponificação, teor de enxofre, água e sedimentos, umidade, número de cetano e ácidos graxos livres (fatores primordiais para que o óleo fique dentro das vigências estabelecidas pelas ANP). Os valores das curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas por uma termobalança (com variação de 30-600 °C) e razão de aquecimento 10°C/min, com uma vazão (Q) de 25ml/min e a massa da amostra usada foi de aproximadamente 75 mg.

Para a realização das blends, foram realizadas misturas binárias de azeite de dendê-óleo de soja (DS), milho e algodão (MA) e milho e soja (MS), na proporção de 1:1 em massa, todos em função dos seus determinados perfis de ácidos graxos.



Para a obtenção dos biodiesel(em rota metilica), usando uma razão molar de 1:6(mistura de metanol), com 1% de catalisador, usando o KOH(hidróxido de potássio). Abrindo uma exceção para a mistura DS(dendê-soja) pois o mesmo apresenta uma maior viscosidade e um alto valor de acidez, se relacionado aos demais óleo; com isso houve-se a necessidade de aumentar o valor do seu catalisador e da mistura do metanol, ficando então para este caso uma razão molar de 1:12 e 2,5% de catalisador. Após 1h de aguardo do início da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação(usado para separar misturas de diferentes densidade). Então, esperados 24h do processo de decantação, a glicerina é removida, ficando apenas o biodiesel impuro(presença de catalisador).Para remoção completa do metanol, o biodiesel foi submetido a um tratamento de lavagem com água morna(banho Maria). Em seguida, o biodiesel seco numa estufa a 100°C para eliminação de umidade residual e a partir de então pode ser denominado de B100(biodiesel Puro).

Para a preparação dos Ecodieseis, as misturas foram preparadas a partir do diesel S-10; onde apresenta uma composição de 5% de biodiesel(v/v), conhecido como B5. Os Ecodieseis (biodiesel metílico de dendê e soja, milho e algodão e milho e soja) misturados com diesel comercial foram preparados misturando-se fisicamente esses dois combustíveis. Foram empregados, neste caso, ecodieseis com percentuais de 7%, 10%, 15%, 20% e 100% de biodiesel denominados de B7, B10, B15, B20 e B100, respectivamente. Após preparados foram levados a análises dos parâmetros físico-químicos. As caracterizações dos óleos(bodieseis e ecodieseis), o B7, B10, B15, B20 e B100, se fez por: Massa

específica, viscosidade cinemática, tensão superficial, água e sedimentos, índice de acidez, ácido graxos livres, índice de saponificação, ponto de fulgor e combustão, cinzas, rendimento; além das análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG).

Para a blenda de óleo de mamona e babaçu.Foram realizados alguns testes como índice de acidez, viscosidade e densidade com os óleos separadamente(ss reações de transesterificação foram realizadas em béqueres de 500 mL com agitadores magnéticos). A mistura reacional contendo metanol, catalisador (KOH) e os óleos vegetais (mamona e babaçu), com relações mássicas de álcool/óleo/catalisador (%m/m); ocorreu à temperatura ambiente (25,5°C) por 1 hora. A mistura foi colocada em um funil de separação, a glicerina foi separada por gravidade e o material remanescente lavado com ácido fosfórico diluído e cerca de quatro vezes com água, sendo a parte inferior descartada após cada lavagem(Tabela 01).

O sebo bovino com sua obtenção inicialmente em levar 400 gramas de matéria-prima a um becker de um litro. As misturas escolhidas para a produção de biodiesel com óleo de canola foram as seguintes: 15-85, 30-70, 45-55, 60-40 e 75-25 (óleo de canola-sebo bovino). Para a produção de biodiesel com óleo de algodão, as misturas escolhidas foram: 10-90, 20-80, 30-70 e 40-60 (óleo de algodão-sebo bovino). As proporções escolhidas para o estudo foram realizadas em triplicata, e o sistema de banho termostático foi aquecido até que a água atingisse a temperatura de 60°C. O becker com a mistura de matérias-primas foi colocado em contato com a água a fim de que a temperatura de ambos fosse estabilizada, e o agitador mecânico foi



instalado de forma a agitar o meio reacional. Com a temperatura da matéria-prima estabilizada em 60 °C no banho termostático, foi adicionada 100 mL de álcool metílico anidro contendo 6 g de catalisador (KOH), previamente dissolvidos. O meio reacional foi mantido por 30 minutos na temperatura de 60°C com agitação constante. Com o fim da reação, a mistura foi colocada em um funil de separação no qual aconteceu a decantação da glicerina por algumas horas. A glicerina foi retirada, e em seguida fez-se a lavagem do biodiesel.

Resultados e discussões

As propriedades (viscosidade cinemática, massa específica, tensão superficial) do óleo de algodão são superiores às do seu biodiesel. Essas propriedades estão diretamente relacionadas, o que já era esperado, uma vez que apresenta cadeias grandes, um elevado peso molecular. Essa justificativa vale também para ponto de fulgor e combustão, pois para estes quanto maior for o peso molecular, maior será a energia necessária para este produzir um fulgor ou entrar em combustão. Pode-se ressaltar que a importância da viscosidade reside no fato de que ela pode servir como indicativo do tempo que se gastará para fazer a síntese, assim, quanto maior for a viscosidade, maior o tempo de reação (ver tabela 1). Os valores de acidez relatados na conversão dos ésteres, é primordial que seja baixo, para seu bom uso.

A mistura B10, a sua viscosidade e massa específica ficaram superiores ao diesel mineral, por razão do acréscimo dos ésteres com uma maior massa molecular do que as do diesel. Gerando assim uma maior lubrificabilidade, não precisando adicionar uma alta quantidade de lubrificantes ao mesmo; com o ponto de fulgor também aumentou, e

assim o armazenamento das misturas fica mais seguros, do que do óleo mineral.

Comparando o B10 ao diesel puro (B100), foi percebido uma certa diminuição no teor de enxofre, por conta da diluição do diesel na mistura com biodiesel, onde o mesmo tem valor de enxofre desprezível. Sendo muito importante a diminuição de processos corrosivos. O índice de cetano aumentou a medida que se adicionou o biodiesel (B10), com uma melhora na combustão, onde quanto maior o valor de cetano, melhor a combustão.

Quanto à estabilidade térmica, percebe-se que o biodiesel de algodão apresenta uma boa estabilidade, podendo esta ser atribuído à composição do mesmo, uma vez que ele é o que possui o maior percentual de ésteres metílicos poliinsaturados de alto peso molecular, como o C18:2 e C18:3. Estes possuem duplas ligações conjugadas, e suas moléculas são mais rígidas, sendo mais difícil quebrá-las, o que as torna mais estáveis (ver figura 1).

Fazendo as análises do TG (comportamento termogravimétrico) do diesel e B10, percebe-se que na mistura houve um certo deslocamento dos picos para maiores valores indo em direção a o B100, pois adicionado ésteres metílicos que possuem altos pesos moleculares. (Ver figura 2)

Com as análises feitas nas blendas, observa-se que o B100 está dentro dos valores estabelecidos pela ANP (ver tabela), com exceção do índice de acidez no biodiesel DS (dendê-soja), pois o óleo de dendê apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados, elevando assim a acidez da mistura. As blendas apresentaram valor de massas específicas elevadas aos de seus biodieseis, pois o tamanho das cadeias, após o triglicerídeos passarem pela



transesterificação, ocorre a quebra, conseqüentemente formando três moléculas menores, pode-se observar também um alto valor de saponificação nas misturas, onde pode prejudicar o rendimento da reação, aumentou-se também a corrosividade após a reação da transesterificação. Após a lavagem com a ausência do teor de água e sedimentos, indica que os óleos são refinados; o processo de lavagem e purificação dos biodieseis foram eficientes e que não houve contaminação durante a reação e análise.

Portanto foi constatado que ao ser feita a mistura dos óleos, existe uma melhora nas propriedades do biodiesel, resultados que não estavam dentro da especificação da ANP passam a estar dentro da norma vigente, essas misturas têm como finalidade, diminuir a viscosidade, diminuir a acidez para se obter um biocombustível de melhor qualidade e que dará menores danos a longo prazo. O Biodiesel(B100) está dentro das especificações da legislação vigente pela ANP, apresentando uma boa estabilidade térmica. O diesel mineral e as misturas analisadas apresentaram todos os resultados em conformidade com as especificações; Com a adição de 10 % de biodiesel no diesel mineral apresentou fatores positivos nas propriedades viscosidade, teor de enxofre, número de cetano, massa específica e ponto de fulgor e principalmente, no aumento da sua estabilidade térmica.

Pode-se constatar também com as análises realizadas foi comprovado que o óleo de mamona possui uma alta viscosidade quando comparado com outros óleos vegetais com uma diferença de aproximadamente 244 mm²/s, o óleo de babaçu por sua vez possui índice de acidez mais alto do que ultrapassa o limite preestabelecido que está em vigência pela ANP. Para diminuir a viscosidade e o índice de acidez, foi produzido com uma mistura dos óleos de mamona e babaçu. Para essas condições, o biodiesel produzido apresentou uma viscosidade de 5,61 mm²/s, estando esse valor dentro das especificações da ANP.

Já o biodiesel produzido com a mistura de sebo bovino com óleo de canola, e sebo bovino com óleo de algodão, foi atingido o que já se esperava. Obteve-se um biocombustível com características melhores que o produzido com sebo bovino puro. As misturas de sebo bovino e óleo vegetal em diferentes proporções foram transesterificadas pela rota metálica com catálise alcalina. Observou-se uma tendência das misturas 30:70 (sebo/óleo de algodão), 40:60 (sebo/óleo de algodão) e 60:40 (sebo/óleo de canola) serem as melhores, evidenciando que o biodiesel obtido nessas condições pode ser usado como combustível alternativo.

AGRADECIMENTOS



Ao professor Dr. João Paulo Costa pela oportunidade e de apoiar o grupo; e a Universidade Potiguar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS.** Disponível em: . Acesso em: 04 jun. 2010.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005a. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acessado em: 09 jul. 2009.

Gerpen, J. et al. Manual de biodiesel. 1.ed. São Paulo: Edigar Blucher, 2006. 340p.

CARVALHO, R. H. R. **Avaliação da eficiência de catalisadores comerciais na obtenção de biodiesel de algodão (Gossipium hisutum L.).** Dissertação de mestrado. Natal, RN, 2009. Disponível em: <<ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/RicardoHRC.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2010.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** Porto Alegre, mar

2008. Disponível em: . Acesso em: 26 mar. 2010.

OGUNNIYI DS. 2006. **Castor oil: a vital industrial raw material. Bioresource Technology.** 97. 1086–91.

GONDIM, D.A. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão.** 2009. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

Amostras/ Características	Método	Óleo
Viscosidade (mm ² /s)	ASTMD 445	
Tensão superficial (mN/m)	-	
Massa específica a 20°C (Kg/ m ³)	ASTMD 4052	
Ponto de fulgor (°C)	ASTMD 93	
Ponto de combustão (°C)	-	
Índice de acidez (mg KOH/g)	EN14104	
Ácidos graxos livres (%)	-	
Índice de saponificação (mgKOH/g)	-	
Índice de Iodo (g de iodo/100g)	EN 14111	
Enxofre total (% massa)	ASTM D5453	
Número de Cetano	ASTMD 4737	
Teor de umidade (%)	-	
Água e sedimentos (%)	ASTMD 6304	

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de algodão, da mistura B10 e Diesel

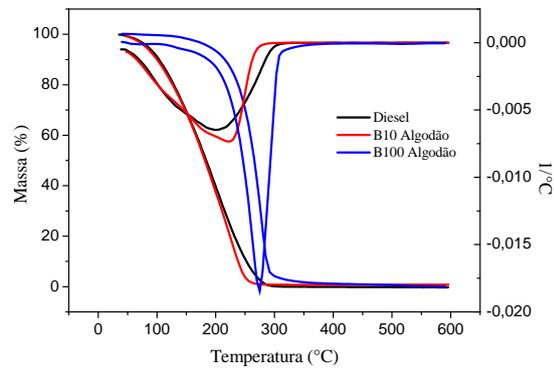
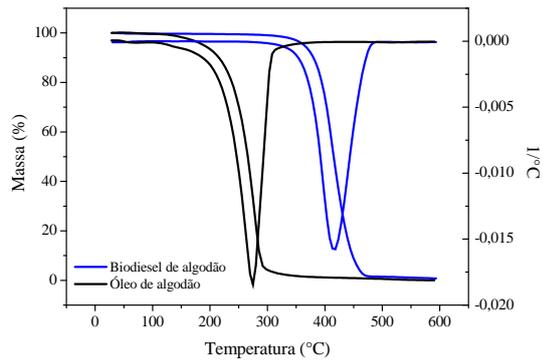


Fig. 1: TG/DTG do óleo e biodiesel de algodão

Fig. 2: TG/DTG do diesel, biodiesel de algodão e da mistura B10