

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE BIOCOMBUSTÍVEL DERIVADO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

Cleilson Cavalcante da Silva ¹

José Carlos Oliveira Santos ²

INTRODUÇÃO

As fontes de energia são essenciais à vida do homem, pois proporcionam maior qualidade de vida. Segundo Ramos et al. (2017), cerca de 80% da energia gerada no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural. Esse fato tem desencadeado um problema ambiental grave. Isso é ocasionado principalmente porque o uso de combustíveis fósseis libera elevada quantidade de gases poluentes, como o monóxido de carbono, os quais contribuem, por exemplo, com a intensificação do efeito estufa, aumentando gradativamente o aquecimento global (SANTOS et al., 2019).

Visando a diversificação da matriz energética brasileira, o uso de combustíveis derivados da biomassa (principalmente óleos vegetais) tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar estes problemas. Segundo Ramos et al. (2011), os óleos vegetais podem ser encontrados normalmente de sementes das plantas, sendo constituídos principalmente de glicerídeos, contendo ainda outros lipídios em pequenas quantidades. Devido a grande diversidade de óleos vegetais e sua alta produtividade, o Brasil demonstra grande abertura para uma alternativa energética no que se refere à substituição do diesel a partir de biocombustível, ou seja, o diesel produzido de óleos vegetais.

Uma grande vantagem do biodiesel é a sua eficácia como aditivo, sendo agregado ao diesel de petróleo. Disseminar o uso do biodiesel tem uma grande importância e motivação social, ambiental e econômica, pois, com a criação de um mercado para este biocombustível, a necessidade do aumento da matéria-prima estimula a geração de emprego numa estrutura familiar de agricultura, fixando os lavradores no campo, evitando a migração para os grandes centros, tendo como consequência a redução do crescimento das favelas e do desemprego local (SALLET; ALVIM, 2011).

O farelo de arroz é um subproduto do polimento do arroz descascado para produzir arroz branco. Vários trabalhos realizados nos últimos anos demonstram que o óleo de farelo

¹ Graduado pelo Curso de Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, cleilsoncs@gmail.com;

² Professor orientador: Doutor em Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, zecarlosufcg@gmail.com.

de arroz tem características muito valiosas. Temos referências de óleo de farelo de arroz obtido pôr meio de prensas, mas nunca conseguimos uma gota de óleo de farelo utilizando prensas contínuas de pequena capacidade (CHAUD et al., 2009). O presente trabalho mostra a utilização do óleo extraído do farelo de arroz, através do estudo de suas propriedades térmicas, como uns dos produtos para a fabricação de biocombustível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do Biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada em um aquecedor com agitação mecânica marca CERAMAG, na presença de um agitador. Adicionou-se 100mL do óleo de farelo de arroz em um becker de 500mL, seguido de um aquecimento, em torno de 40°C. Logo após, misturou-se 30mL de álcool etílico e o catalisador (hidróxido de sódio) em um becker de 50mL até que estivesse todo dissolvido. Após o pré- aquecimento do óleo de farelo de arroz adicionou-se lentamente, o álcool etílico mais o hidróxido de sódio ao óleo. A mistura permaneceu sob aquecimento e agitação por um período entre 5-10 min, sem que a temperatura ultrapasse 50°C. Ao fim da reação de transesterificação, adicionou-se 40g de glicerina para acelerar o processo de separação das fases. Depois colocou-se em um funil de decantação, até que houvesse a separação das fases. A fase pesada é a glicerina e a fase leve é o biodiesel. Em seguida, determinou-se o volume da solução, submetendo-se ao processo de lavagem e aquecimento de 100°C durante 30 min, com o objetivo de evaporar a água e o álcool residual. Após este processo obteve-se o biodiesel.

Caracterização Química e Físico-Química

Os parâmetros físico-químicos determinados para o óleo de farelo de arroz, o biodiesel, o biodiesel estocado e o biodiesel oxidado derivado do óleo de farelo de arroz foram: aspecto, cor, cinzas, densidade, umidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração, índice de iodo e pH. Estas análises foram feitas de acordo com os procedimentos descritos por Wu et al.(2000).

O estudo da estabilidade térmica foi feito usando a análise térmica. As curvas TG/DTG e DSC foram obtidas em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, utilizando atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar), com fluxo de 110 mL/min, na razão de aquecimento de 10°C/min, massa de 10,0±0,5mg, intervalo de temperatura de 25 a 600°C e utilizando cadinhos de alumina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto ao rendimento, verificou-se que para uma amostra com 100 mL de óleo de farelo de arroz obteve 89% de biodiesel. O tempo reacional como indicam algumas pesquisas (CHAUD et al., 2009) leva a uma reação de transesterificação muito rápida, pois a conversão de ésteres etílicos é próxima do valor máximo com apenas 5-10 min de reação, estabilizando no valor máximo de 20-30 min de reação. A taxa de conversão do óleo neutro em ésteres etílicos depende diretamente da maneira que a reação de transesterificação é conduzida, bem como das condições do processo. Assim, o curso da transesterificação é influenciado por vários fatores que inclui o tipo de catalisador, razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente o conteúdo de água) e o teor de ácidos graxos livres, os quais têm influencia no curso da transesterificação.

Os parâmetros físico-químicos avaliados para o óleo e o biodiesel, biodiesel estocado e biodiesel oxidado derivado do óleo de farelo de arroz estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros Físico-Químicos do Óleo de Farelo de Arroz, Biodiesel, Biodiesel Estocado e Biodiesel Oxidado Derivado do Óleo de Farelo de Arroz.

Análises	Óleo Vegetal	Biodiesel	Biodiesel Estocado	Biodiesel Oxidado
Aspecto	Límpido sem impureza	Alaranjado	Alaranjado claro	Alaranjado escuro
Cor ASTM	1,6	1,5	-	-
Cinzas (%)	0,2	0,04	1,2	0,9
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,796	0,800	0,788	0,850
Índice de Acidez (mgKOH/g óleo)	2,2	0,7	-	-
Índice de Iodo (mg I ₂ /g óleo)	94,71	80,77	18,45	61,5
Índice de Refração (⁴⁰ n _D)	1,4728	1,4568	1,4018	1,4580
Índice de Saponificação (mgKOH/g óleo)	187,4	127	73	26,5
Umidade (%H ₂ O)	0,3	0,5	5	0
pH	8,72	9,63	8,00	8,77

De acordo com os resultados do índice de iodo e do índice de refração, observou-se que o óleo de farelo de arroz apresenta uma cadeia longa, já para o biodiesel observamos que houve uma quebra da cadeia, pois seu índice de iodo diminuiu como também o índice de refração. Isto explica que o biodiesel estocado como o oxidado, perderam algumas de suas propriedades durante a reação de transesterificação. A umidade do óleo de farelo de arroz mostrou-se ótimo, já nas amostras de biodiesel houve um resultado fora dos padrões esperado, já que o biodiesel tem que ser isento de água, isso explica no fato de ter sido usado o álcool etílico não anidro. Nos resultados para o índice de saponificação houve um aumento não esperado para o biodiesel estocado, isso explica o fato do mesmo não ter passado pelo

processo de purificação como também sofrido oxidação que é o caso das outras amostras. O índice de acidez elevado tem efeitos bastante negativos sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana. Por isso o óleo de farelo de arroz mostrou ser um bom óleo para a produção de biodiesel (SOARES et al., 2012).

Uma das principais preocupações do uso do biodiesel como combustível diz respeito à sua suscetibilidade térmica e oxidativa, quando em contato com o ar atmosférico durante a estocagem e quando submetido a altas temperaturas nas condições de operação do motor. A termogravimetria foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica, a estabilidade térmica e a cinética do processo de degradação. Os resultados da termogravimetria para óleo de farelo de arroz, biodiesel e biodiesel oxidado derivado do óleo de farelo de arroz estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados Termogravimétricos das amostras analisadas.

Amostras	Parâmetros	Etapas				
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
Óleo de arroz	T _i (°C)	255	409	443	500	-
	T _f (°C)	409	443	500	600	-
	Perda de massa (%)	64,3	18,2	11,1	5,3	-
Biodiesel	T _i (°C)	100	320	357	425	507
	T _f (°C)	320	357	425	507	550
	Perda de massa (%)	66,8	7,0	8,6	12,0	5,3
Biodiesel oxidado	T _i (°C)	117	322	369	434	479
	T _f (°C)	322	369	434	479	580
	Perda de massa (%)	74,5	7,5	9,4	3,8	4,2

O óleo de farelo de arroz apresentou uma estabilidade térmica em torno de 240°C, sua análise foi realizada em quatro etapas, numa temperatura inicial de 255°C a uma temperatura final de 600°C, tendo após esta temperatura, média de perda de massa de 24,72%, a qual é atribuída a decomposição dos triglicerídeos. O biodiesel derivado do óleo de farelo de arroz apresentou uma estabilidade térmica em torno de 120°C, foi realizada em cinco etapas numa temperatura inicial a 100°C a uma temperatura final de 550°C, com uma média de perda de massa de 19,94%, que se atribui a decomposição dos constituintes do biodiesel. O resultado para o biodiesel oxidado mostra uma estabilidade térmica ao redor de 117°C, foi realizada em cinco etapas numa temperatura inicial a 117°C a uma temperatura final de 580°C, com uma média de perda de massa de 19,88%, que se atribui a decomposição dos constituintes do biodiesel. A avaliação do comportamento térmico das amostras por termogravimetria (TG) revela a melhor qualidade do biodiesel como combustível em relação à sua matéria-prima (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Segundo Cini et al. (2013), o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento, enquanto que os testes efetuados em temperatura ambiente se aproximam da estocagem real. Porém, por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes. As curvas DSC foram obtidas com o objetivo de estudar as transições entálpicas referentes à decomposição oxidativa dos constituintes das amostras, bem como verificar as suas estabilidades oxidativas, cujos dados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Dados Calorimétricos das amostras analisadas.

Amostras	Parâmetros	Eventos				
		1°	2°	3°	4°	5°
Óleo de arroz	T _i (°C)	252	403	428	451	-
	T _p (°C)	395	416	442	520	-
	T _f (°C)	405	428	451	590	-
	ΔH (J/g)	821,7	5,9	122,0	1623	-
Biodiesel	T _i (°C)	256	419	498	-	-
	T _p (°C)	349	462	527	-	-
	T _f (°C)	419	498	555	-	-
	ΔH (J/g)	752,0	137,4	984,2	-	-
Biodiesel oxidado	T _i (°C)	121	263	309	374	476
	T _p (°C)	218	292	352	419	505
	T _f (°C)	263	309	374	476	592
	ΔH (J/g)	49,3	18,5	184,1	306,4	556,3

O óleo de farelo de arroz apresentou uma estabilidade oxidativa em torno de 250°C, sua análise foi realizada em quatro eventos, numa temperatura inicial de 252°C a uma temperatura final de 590°C. A amostra de biodiesel derivado do óleo de farelo de arroz apresentou uma estabilidade oxidativa em torno de 240°C, foi realizada em quatro eventos numa temperatura inicial a 256°C a uma temperatura final de 555°C. O resultado para o biodiesel oxidado apresentou uma estabilidade oxidativa ao torno de 117°C, foi realizada em cinco eventos numa temperatura inicial a 121°C a uma temperatura final de 592°C.

A oxidação do biodiesel presente no óleo diesel pode levar ao entupimento dos filtros de combustível através do aumento da viscosidade devido a formação de compostos insolúveis, fazendo-se necessário este estudo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a pesquisa e os resultados apresentados no presente trabalho, mostrou que, o óleo derivado do farelo de arroz apresenta boas condições para se tornar um dos produtos para a fabricação do biodiesel, ou seja, um combustível alternativo. Este trabalho mostra que a utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial

promissor no mundo inteiro, pois possui uma grande vantagem para ser utilizado em grande escala como combustível para motores diesel. A facilidade de sua utilização, principalmente devido ao fato de não necessitar de alterações substanciais no motor, faz dele um combustível alternativo impar, apropriado para o Brasil, onde existem grandes extensões de terras cultiváveis e altas taxas solarimétricas durante o ano todo.

Palavras-chave: Biocombustível; Meio ambiente; Arroz; Análise térmica; Oxidação.

REFERÊNCIAS

- CINI, J. R. D. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C. D.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos: aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.
- CHAUD, L. C. S.; ARRUDA, P. V.; ALMEIDA FELIPE, M. G. Potencial do farelo de arroz para utilização em bioprocessos. *Nucleus*, v. 6, n. 2, p. 1-14, 2009.
- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; SILVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 5, p. 964-975, 2007.
- RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- SANTOS, J. C. O.; ALMEIDA, R. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; LIMA, A. E. A.; SOUZA, A. G. Recycling of lubricating oils used in gasoline/alcohol engines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 137, n. 4, p. 1463-1470, 2019.
- SALLET, C. L.; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. *Revista Economia e Tecnologia*, v. 7, n. 2, 2011.
- SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. D.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 268-273, 2012.
- WU, X.; ZHANG, X.; YANG, S.; CHEN, H.; WANG, D. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.