

Caracterização Padronizada de Óleos, Diesel e Biodiesel, Produzidos ou Consumidos no RN

Souza, L. D.

Departamento de Química da UERN

Nunes, A. O.

Santos, A. G. D.

Alunos de Graduação em Licenciatura em Química da UERN

Barros Neto, E. L.

Departamento de Eng. Química da UFRN

Resumo

O Biodiesel tornou-se mais atraente, recentemente, por causa dos seus benefícios ambientais e pelo fato de ser produzido com matérias-primas renováveis. As propriedades do Biodiesel dependem da qualidade do óleo usado na sua produção. Neste trabalho, as propriedades físico-químicas do biodiesel, diesel e óleos vegetais (produzidos em nosso laboratório ou comerciais) foram medidas e comparadas com padrões ASTM. Os resultados mostram valores de água e sedimentos, acidez e temperatura de destilação, para 90% do recuperado fora das especificações da ANP. Medidas de propriedades não-padronizadas indicam que elas são também importantes.

Palavras-chave: Propriedades físico-químicas, Biodiesel, padronização.

Abstract

Standard characterization of diesel and biodiesel consumed in Rio Grande do Norte State, Brazil – Biodiesel becomes an attractive alternative fuel due to its environmental benefits and the fact that it is made from renewable vegetable resources. The properties of biodiesel depends on the quality of the vegetable oil employed to its production. In this paper the physical-chemical properties of biodiesel, diesel fuel and vegetable oils are compared with ASTM standards. The obtained results show that humidity, acidity and distillation temperatures are out of the recommended values by the ANP (National Petroleum Agency, Brazil) for the investigated samples.

Key-words: Physical chemical properties, Biodiesel, Standard values.

Introdução

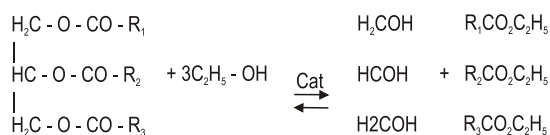
Na segunda fase da Revolução Industrial, o carvão mineral foi substituído pelo petróleo, que apresentava a vantagem de ser líquido e ter uma potência energética até duas vezes maior que a do carvão. Porém, na década de 1970, o mundo viveu uma grande crise energética, em consequência do aumento brusco no preço do petróleo¹, tornou-se consciente da sua dependência do “ouro negro”.

Somado ao problema econômico, o grande aumento de gases residuais, produzidos na queima do petróleo, aliado aos problemas ambientais (queima-

das, secas, ciclones etc.), trouxe à tona os problemas relacionados ao efeito estufa e à camada de ozônio, que são agravados com o grande consumo de combustíveis fósseis. Levando-se em consideração o aumento do consumo, os problemas ambientais, o fato de esta matéria-prima não ser renovável e de suas jazidas estarem próximas do esgotamento, despertou-se para a necessidade de encontrem novas fontes de energia. Dessa forma, vem-se trabalhando com o intuito de produzir e aperfeiçoar novas fontes energéticas, dando-se preferência àquelas que sejam também ecologicamente corretas, como a energia solar, a energia eólica e a biomassa.

Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis oriundos da biomassa, encontra-se o biodiesel, um combustível produzido a partir de óleos e graxas vegetais, tais como o de soja, canola, algodão, pinhão manso, girassol, babaçu e mamona, ou animais, como banha e sebo animal². Esses óleos são constituídos principalmente de glicérides, e as diferenças entre os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais ou animais (vide tabela 3) determinam diferenças entre as suas propriedades³.

O principal processo industrial de obtenção do biodiesel é a transesterificação do ácido graxo, presente no óleo, com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), gerando como produto o biodiesel (éster) e, como subproduto, a glicerina, de acordo com a reação 1, abaixo⁴.



Reação 1. Transesterificação de ácido graxo em presença de catalisador.

A transesterificação pode ser conduzida em presença de catalisadores homogêneos ácidos, básicos⁵ e enzimáticos⁶. Dentre os catalisadores ácidos, o ácido sulfúrico é o mais utilizado, ainda que sua velocidade de reação seja considerada muito lenta, se comparada com a da catálise básica. Embora mais rápida que a ácida, a básica apresenta grande sensibilidade à água e a ácidos graxos livres, que, presentes em pequenas quantidades, consomem o catalisador e levam à formação de sabões. A utilização de enzimas como catalisadoras apresenta muitas vantagens, em relação às outras catálises homogêneas, entretanto, apresenta altos custos, impossibilitando, até o momento, o seu uso.⁷

Há também a catálise heterogênea, na qual se tem grande interesse, devido à eliminação da reação de saponificação e à facilidade em se recuperar e reutilizar o catalisador na reação, o que evita a etapa de neutralização e lavagem dos produtos. Dentre esses catalisadores, podem-se utilizar o CaO, ZnO, CaCO₃, dentre outros, sendo o óxido de Cálcio o que apresenta o maior rendimento⁸.

A glicerina bruta é um subproduto rentável, após purificação pelo processo de destilação a vácuo, por exemplo, no entanto, a grande quantidade que deve ser produzida, para atender às necessidades da lei (mínimo de 2% de biodiesel no Diesel, podendo chegar a 20 %,

no futuro), é um problema que precisa ser resolvido. Nesse sentido, é necessário o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento desse material ou de formas de transformá-lo em outros materiais úteis.

A torta pode ter várias utilidades, dependendo do tipo de semente usado na extração do óleo. No caso do girassol, pode ser utilizada como ração animal ou como adubo, já a da mamona, até o momento, é usada somente como adubo; que possui grande capacidade de restauração de terras esgotadas³. Estudos estão sendo desenvolvidos para eliminar a toxidez da torta, de forma que esta seja usada também como ração animal.

O governo federal tem incentivado o cultivo da mamona para a produção de biodiesel, por meio de ações diretas e do apoio de empresas estatais ou de economia mista, como a Petrobrás e o Banco do Nordeste. Esse incentivo deve-se, em grande parte, à facilidade de adaptação dessa planta ao clima nordestino, notadamente às condições adversas do semi-árido, onde se encontram, durante todo o ano, altas temperaturas e baixos índices de precipitação. Dessa forma, o cultivo da mamona cumpriria dois papéis:

- a. O de produção energética;
- b. O de geração de renda.

Cabe salientar que essa renda seria gerada para famílias pobres, residentes na zona semi-árida, onde essa oleaginosa poderia ser cultivada em pequenas propriedades rurais e, posteriormente, vendida a usinas de beneficiamento e produção de biodiesel⁵. Dessa forma, o programa do biodiesel teria também o importante papel social de fixar o homem no campo, de forma digna e rentável em seu trabalho.

Por esses motivos, no Rio Grande do Norte, a matéria mais conveniente, em função das condições climáticas, parece ser mesmo a mamona.

Em relação ao biodiesel, este apresenta várias vantagens, como⁹⁻¹²:

1. É um combustível renovável, proveniente de plantas oleaginosas plantadas no Brasil, que dispõe de imensas áreas de terras cultiváveis;
2. A médio e longo prazo, com as perspectivas de aumento no preço do petróleo, seu preço tornar-se-á competitivo, ainda que atualmente seja mais caro que o diesel mineral;
3. Não é poluente, o que é de grande importância, visto que o mundo necessita de fontes energéticas mais limpas, que não aumentem o efeito estufa, nem ataquem a camada de ozônio. Sabe-se que o biodiesel diminui 95% do CO₂ expelido, além de ser, na maioria dos casos, livre de enxofre (ajudando na diminuição das chuvas ácidas provocadas por este) e emitir pouco carvão (fuligem);

4. É biodegradável, portanto, ecologicamente correto;
5. É mais seguro que o diesel, tendo baixo risco de explosão, por precisar de uma fonte de calor acima de 150°C; dessa forma, o seu transporte e armazenamento tornam-se seguros;
6. Tem alta lubrificidade, aumentando, assim, a vida útil do motor.
7. É bastante eficiente como aditivo em proporções de até 20%, não necessitando de qualquer adaptação do motor diesel, para que este funcione corretamente^{9,12};
8. É socialmente correto, pois contribui para a fixação do homem no campo, levando à geração de empregos e a um grande desenvolvimento no setor primário. Ademais, alguns pesquisadores^{13,14,15} têm proposto que o biodiesel seja produzida com óleos de cozinha usados, oriundos da coleta seletiva de cooperativas de reciclagem, associações de bairros ou outras do gênero, o que também lhe conferiria um importante papel social, pois existem mais brasileiros abaixo da linha de pobreza nas cidades do que no campo. Dessa maneira, o biodiesel promoveria a inclusão social e seria socialmente correto também em zonas urbanas.

Em função dessas vantagens e do interesse do governo em desenvolver o biodiesel para aproveitar o seu potencial social, foi aprovada e publicada uma lei¹⁶ que prevê a adição do biodiesel ao diesel mineral. O combustível obtido dessa mistura, também chamado Ecodiesel, pode ter várias proporções de biodiesel, mas essa lei determina o uso de pelo menos 2 % de biodiesel até 2008, com aumento gradativo desse teor para atingir 5 % de biodiesel em 2012.

Deve-se destacar que essa pequena quantidade de biodiesel diminui significativamente os poluentes expelidos pelos escapamentos dos carros, e cria uma enorme demanda de matéria-prima e serviços em toda a cadeia do biodiesel. No entanto, para que se tenham todas essas vantagens, é necessário que esse combustível e os outros produtos da cadeia produtiva tenham sua qualidade garantida, o que só pode ser conseguido implantando-se um controle de qualidade, desde o início até o fim da cadeia produtiva do biodiesel.

As padronizações das características físico-químicas das matérias primas e de todas as fases da cadeia produtiva são, dessa forma, imprescindíveis. Sendo uma tecnologia ainda nova e sem padrões de qualidade atestados internacionalmente, tem-se usado ou adaptado as normas de qualidade aceitas internacionalmente para o diesel, para

verificar a qualidade do biodiesel e de sua matéria prima (óleos vegetais ou animais virgens ou usados).

Assim, uma portaria¹⁷ foi publicada para estabelecer as especificações para a produção e comercialização de biodiesel, visando proteger os consumidores e o meio ambiente. No entanto, faltam laboratórios e profissionais suficientes e plenamente capacitados a realizar as caracterizações e medidas que atestem a qualidade do biodiesel.

Esse fato tem merecido a atenção do governo, que, via agências de fomento, tem destinado verbas para a montagem de laboratórios que verifiquem a qualidade do biodiesel, usando as normas aceitas internacionalmente, desenvolvendo ou mesmo adaptando normas para esse fim.

O presente trabalho apresenta resultados da caracterização físico-química de óleos, diesel e biodiesel, produzidos e/ou consumidos no estado do RN, realizada em laboratório recentemente montado com recursos do governo federal.

As propriedades analisadas foram: ponto de fulgor, ponto de combustão, água e sedimentos, viscosidade, tensão superficial, fração de destilação, densidade, índice de acidez e cinzas sulfatadas.

Com os resultados obtidos, usando metodologia padronizada pela ASTM, compararam-se as características físico-químicas e a qualidade do biodiesel e dos óleos de mamona provenientes do Rio Grande do Norte com os óleos e diesel comerciais, bem como com os valores especificados nas normas disponíveis.

O objetivo do trabalho foi verificar se os tipos de biodiesel e os óleos de mamona produzidos no estado estão dentro do padrão de qualidade especificado pela lei, e se os óleos comerciais teriam qualidade para serem usados na produção de biodiesel.

Materiais e métodos

Todos os reagentes químicos usados são padrões PA, e as análises foram feitas segundo normas-padrão da ASTM (D 445 para água e sedimentos, D 1160 para 95 % de destilado, D 664 para acidez, D 874 e D 93 para ponto de fulgor) ou segundo métodos desenvolvidos ou adaptados no laboratório de normas-padrão (viscosidade cinemática, ponto de combustão, densidade, tensão superficial e volume de óleo extraído).

Os óleos analisados foram produtos comerciais (milho, soja, girassol, canola e algodão) e o de mamona, obtidos por prensagem em filtro-prensa, adaptado no laboratório da UERN. Não dispomos de informações

sobre o cultivo das sementes de mamona, exceto que são do tipo Paraguassu. O diesel e o biodiesel foram adquiridos no comércio ou cedidos por produtores da região.

Todas as medidas foram repetidas cinco vezes, e o resultado expresso como a média dessas cinco medidas, exceto no caso da destilação, cujo valor é a média de três medidas. Para o caso do Biodiesel 2, foram feitas apenas as medidas de água e sedimentos, fração destilada e acidez, em função de ter-se percebido a alteração do mesmo com o tempo de estocagem (aumento da quantidade de sedimentos), provavelmente devido à presença da reação reversa, favorecida pela comprovada presença de água e resíduos ácidos.

Cabe ressaltar que a maioria das medidas foi realizada com o óleo de mamona, proveniente dos seguintes locais: Severiano Melo, Palheiros III e Guamaré, todos no Rio Grande do Norte; e com os óleos comestíveis: milho, soja, canola, algodão e girrasol, comprados em um supermercado, na cidade de Mossoró – RN, e com dois tipos de Biodiesel, provenientes de Guamaré – RN.

Tendo em conta que as técnicas utilizadas não foram desenvolvidas para medidas de biodiesel, e que algumas delas foram adaptadas para fazer as medidas com os óleos e biodiesel, com base em normas desenvolvidas para análises de diesel mineral, apresentamos a seguir uma pequena discussão da sua importância na avaliação da qualidade de combustíveis e de como as mesmas foram realizadas.

Destilação

A destilação de combustíveis visa avaliar as suas características de volatilidade, em função da temperatura, analisando os seus constituintes menos e mais voláteis. É de grande importância, pois a quantidade de materiais de alta volatilidade facilita a ignição do motor, ao passo que a quantidade de materiais de menor volatilidade está relacionada com a queima incompleta do combustível e a conseqüente produção de fumaça, com a diluição dos lubrificantes e com a queima incompleta dos produtos secundários, acarretando perda de potência do motor e maior produção de fuligem.

O controle dos 10% evaporados visa garantir a quantidade mínima de frações leves que se vaporizam e queimam com facilidade, garantindo o início do funcionamento do veículo, ou seja, a partida a frio.

O controle dos 50 % evaporados está associado ao tempo de aquecimento do motor, permitindo condições de operação uniforme.

O controle dos 90 % visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição.

O limite da especificação deve ser exigido a fim de evitar que as frações pesadas não queimadas vazarem para o cárter do motor, contaminando o óleo lubrificante. Com relação às emissões de poluentes, os hidrocarbonetos mais pesados exigem maior temperatura para queima. Em etapas posteriores, pode-se determinar a composição de cada fração destilada e relacioná-las com a pureza e a qualidade do biodiesel¹⁸.

A destilação foi feita aquecendo-se constantemente num destilador adequado (vide figura 1), 100 mL da amostra, até a sua volatilização. O gás produzido foi resfriado e condensado numa serpentina, que passava num banho de água e gelo, recolhendo-se o destilado em seguidas frações de 10 mL e anotando-se a temperatura na qual se atingia esse volume, para a construção da curva de volume, destilado *versus* a temperatura de destilação¹⁹.



Figura 1. Destilador usado nas medidas de fração destilada.

A parte que sobra após a destilação é o resíduo. Um alto valor de resíduo indica alto teor de frações pesadas, advindas da produção ou contaminação posterior, e pode provocar carbonização das velas de ignição e formação de depósitos no motor.

Viscosidade, densidade e tensão superficial

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combus-

tível. Afortunadamente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, são muito semelhantes às do diesel mineral e não requerem qualquer adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores¹⁸.

A lubrificidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Diferentemente dos motores movidos à gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento¹⁸.

É interessante destacar que a tensão superficial e a viscosidade têm efeitos contrários e precisam ser bem controladas para o perfeito funcionamento do motor. Uma viscosidade alta facilita a lubrificação, mas dificulta a gaseificação do combustível e prejudica a sua queima.

As medidas de tensão superficial e densidade foram realizadas em um tensiômetro Lauda DT1 (Vide figura 2), previamente calibrado, e seguindo as instruções do manual de operações do aparelho.



Figura 2. Tensiômetro usado nas medidas de densidade e tensão superficial.

Na análise das viscosidades, usou-se um Viscosímetro (Vide figura 3), no qual se colocou cerca de 70 mL (marca existente no aparelho) da amostra para aquecer até a temperatura desejada. A temperatura das amostras foi controlada com um termômetro de mercúrio, e a temperatura do óleo de aquecimento (óleo lubrificante para motores SAE 40) foi controlada pelo sistema de aquecimento do aparelho. Após o equilíbrio ser atingido, fizeram-se as análises medindo-se, em um

cronômetro, o tempo de escoamento da amostra no furo universal e no furo furol, na temperatura de análise.

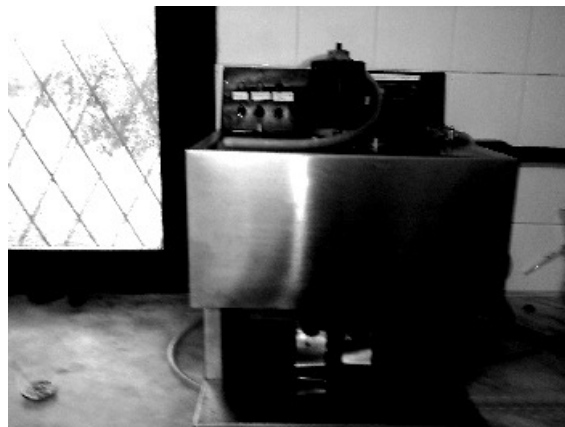


Figura 3. Viscosímetro Sayboul, utilizado na determinação da viscosidade cinemática.

Com base na Viscosidade Sayboul Universal (SSU), calculou-se a viscosidade cinemática, segundo uma das seguintes fórmulas:

$$VCC = 0,224 \cdot (SSU) - 185; \text{ para } 34 \leq SSU < 115$$

$$VCC = 0,223 \cdot (SSU) - 1,55 \text{ para } 115 \leq SSU < 215$$

$$VCC = 0,2158(SSU) \text{ para } SSU > 215.$$

Ponto de fulgor e Ponto de combustão

O Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido e submetido à aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro, relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel.

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais em que é transportado, armazenado e manuseado, servindo, inclusive, para ser utilizado em embarcações. A ANP estabelece um valor mínimo de 100 °C para o biodiesel nacional.

O ponto de combustão é a temperatura na qual o combustível se inflama na presença de uma chama, e permanecendo em combustão. Ele está diretamente ligado ao rendimento do motor e deve estar em determinada faixa de temperatura, para que não haja

pré-ignição nem dificuldades de queima, o que acarretaria queda do rendimento do combustível. Não existe, até o momento, um valor estabelecido como padrão pela ANP¹⁸.

Para análise do ponto de fulgor e do ponto de combustão, utilizou-se um aparelho de medir ponto de fulgor, marca Quimis, modelo Q-292-2 (Vide figura 4), usando cerca de 70 mL da amostra a ser analisada e seguindo as orientações do manual de operações do aparelho.



Figura 4. Aparelho de medir Ponto de Fulgor e Ponto de Combustão.

Água e sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos, em amostras de biodiesel, visa controlar a presença de contaminantes sólidos e água. Os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos, prejudicar o funcionamento adequado dos motores e contribuir para o entupimento de válvulas e bicos injetores. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do combustível, podendo torná-lo corrosivo. O ensaio foi executado com 100 mL de biodiesel, que é submetido a uma força centrífuga relativa de 800 RCF, usando centrífuga apropriada (Vide figura 5), durante 10 min., em tubo com escala legível para até 0,005 mL. Depois de centrifugado, o volume de água e sedimento que precipitou na ponta do tubo é lido e reportado como percentual volumétrico de água e sedimentos presentes na amostra. Nos experimentos, foi usada uma centrífuga marca BE-4004-28.

A ANP estabelece um valor máximo de 0,050% em volume para o teor de água e sedimentos contidos no biodiesel¹⁸.



Figura 5. Centrífuga, utilizada para determinação de água e sedimentos.

Cinzas Sulfatadas

Correspondem aos resíduos inorgânicos resultantes após a queima de uma amostra do biodiesel. As cinzas são basicamente constituídas de sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio, no caso do biodiesel), que são formados após a combustão do produto e se apresentam como abrasivos. A presença de sódio e potássio no biodiesel indica resíduos do catalisador utilizado durante a reação de transesterificação, que não foram totalmente removidos no seu processo de purificação.

Teores de cinzas acima dos especificados pela ANP prejudicam os pistões, anéis, bombas injetoras e bicos injetores, turbocompressores, câmara de combustão etc¹⁸. Essas peças podem ser obstruídas pelas cinzas, causando danos ao motor e conseqüentes prejuízos financeiros.

O procedimento experimental utilizou seis (6) cadinhos, que, antes de serem utilizados, foram tarados via aquecimento em uma mufla, por um período de duas horas, na temperatura de 800°C, resfriados em dessecador e pesados em balança analítica.

Com os cadinhos tarados, pesou-se certa quantidade do óleo, a ser analisado e queimou-se o mesmo. Para atear fogo ao óleo, foi necessário aquecê-lo até a temperatura de combustão. Após ter queimado todo o óleo contido no cadinho, o mesmo foi levado à mufla, onde foi submetido a uma temperatura de 800°C, durante um período de duas horas.

Após esse período, as amostras foram resfriadas e acrescidas de ácido sulfúrico (1:1) em água, processo que tem o objetivo de consumir toda a matéria orgânica

remanescente. Em seguida, os cadinhos são novamente aquecidos a 800 °C durante duas horas, resfriados em dessecador e pesados em balança analítica.

O cálculo do percentual de cinzas sulfatadas foi realizado baseado na técnica analítica descrita na ASTM D- 874¹⁸, que consiste em determinar o teor de resíduos pelo balanço de material adicionado ao cadinho, envolvendo a massa de amostra a ser analisada e a massa do residual final, após a calcinação, que representa a massa das cinzas sulfatadas (equação 1).

$$\% CS = \frac{M_R \cdot 100}{M_A} \quad (1)$$

Onde:

% CS: Percentual de cinzas sulfatadas

m_R: massa do resíduo (g)

M_A: massa da amostra (g)

Acidez

A acidez (Índice de neutralização) é uma medida de ácidos graxos livres, os quais podem levar à corrosão, e um indício da presença de água no combustível. Ela é também uma medida dos contaminantes e/ou dos constituintes de natureza ácida presentes no óleo.

Sua medida é feita pela determinação da massa de KOH, em miligramas por grama de amostra, gastos na neutralização dos ácidos livres presentes em uma amostra de óleo. Altos índices de acidez têm efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre componentes metálicos do motor²⁰.



Figura 6. pHmetro, utilizado para determinar acidez.

A acidez foi feita com titulação potenciométrica, usando um pHmetro marca tecnal, modelo TEC 3MP (Vide figura 6), previamente calibrado, e uma bureta de 50 mL. O conjunto é montado sob um agitador magnético com a amostra num erlenmeyer, mantida em constante agitação para homogeneização do pH. Fazem-se gráficos do volume de KOH *versus* pH do meio para o branco e para as amostras, sendo os pontos finais definidos nas inflexões da curva resultante, como exemplificam as figuras 7 e 8.

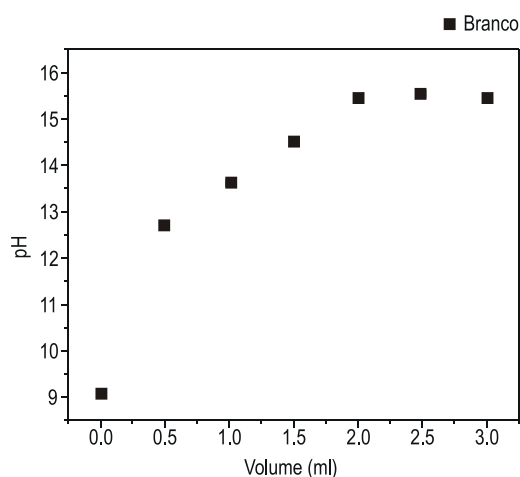


Figura 7. Curva do Branco.

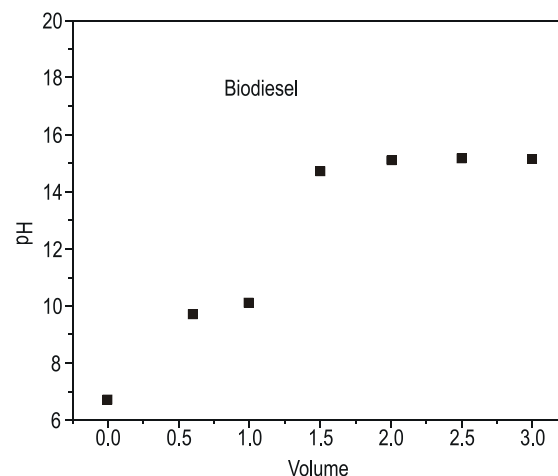


Figura 8. Curva do Biodiesel.

Os valores de acidez da amostra, expressos em mg KOH/g, são obtidos com base nos volumes de KOH usados na titulação pela equação 2:

$$\text{Acidez (mg KOH/g)} = 5,61 \times (V_{\text{titul}} - V_{\text{branco}}) / m_{\text{amostra}} \quad (2)$$

Onde:

V_{titul} : volume de KOH gasto na titulação da amostra até o ponto de viragem, valor obtido do ponto de inflexão da curva.;

V_{branco} : volume de KOH gasto na titulação do branco.

m_{amostra} : massa de amostra titulada, previamente obtida na balança antes da dissolução.

O branco é uma mistura 1:1 de tolueno e álcool isopropílico, com uma pequena quantidade de água, usada para diluir a amostra, sendo sua titulação importante para determinar a sua influência no valor do pH obtido na titulação.

Obtenção do óleo no laboratório

O óleo de mamona foi obtido no laboratório via prensagem a frio, feita em filtro-prensa, adaptado em uma prensa Ribeiro de 15 ton (Vide figura 9). Antes da prensagem, separaram-se as sementes das impurezas, lavaram-se com água e colocaram-se para secar em estufa, a 70° C, por 24h, para homogeneização das condições de prensagem de diferentes amostras. Pesou-se um quilo de sementes assim preparadas e prensou-se com a casca, recolhendo-se o óleo em buretas de 100 mL, após passagem por papel de filtro qualitativo.



Figura 9. Prensa, utilizada na prensagem da semente de mamona.

Resultados e discussão

As tabelas 1 e 2 resumem os resultados encontrados no trabalho para todas as medidas, realizadas. Uma discussão mais profunda sobre as mesmas, em função de cada propriedade medida, é feita a seguir.

Tabela 1. Resultados das propriedades dos óleos analisados neste trabalho e valores normalizados pela ASTM. (1. Óleo de mamona de Mossoró (Palheiros III), 2. Óleo de mamona de Severino Melo e 3. Óleo de mamona comercial).

Amostras/ Propriedades	M 1	M 2	M 3	Girassol	Canola	Milho	Algodão	Soja	CEN/TC	ASTM
Água e sedimentos (%)	0,74	0,71	0	0,2	0,2	0	0	0	500 ppm	0.050%
Ponto de combustão (°C)	323,8	324,5	323	357	357	356	347,5	357	-	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	297,6	299,6	287,5	321,5	325	324,5	324	329	101	> 100°C
Visc. Cinemáticas (cSt)	29,6	29,8	31,1	13,3	14,2	13,5	13,8	13,1	3,5 a 5	Anotar
Volume de óleo (mL/kg semente)	260	243,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Acidez mg/KOH	0,31	0,47	-	-	0,15	0,68	0,11	-	-	< 0,8mg
Densidade (Kg/L)	1024	1026	1006	948	944.9	946	947.1	948	860 a 900	-
Tensão Sup. (mN/m)	42,4	41,6	36.3	34.8	32.4	32.5	34.5	34.4	-	-
Cinzas sulf (%)	0,0021	0,002	-	-	-	-	-	-	0,02%	<0,02% -D 874

Tabela 2. Características das amostras de biodiesel analisadas neste trabalho.

Amostras/ propriedades	Biod. 1	Biod. 2	Diesel	CEN/TC	Padrão/Norma ASTM
Água e sedimentos (%)	0,8	2,1	< 1,0%	500 ppm	<0.050% - D 2709
Ponto de combustão (°C)	227	-	75	-	Anotar
Ponto de Fulgor (°C)	211	-	66	101	> 100°C - D 93
Viscosidade cinemática (cSt)	7,6	-	3,8	3,5 a 5	Anotar
Fração de destilação (°C)	450 °C	450 °C	-	-	360 °C - D 1160
Acidez (mg de KOH)	1,18	5,47	-	-	< 0,8 mg- D664
Densidade	941.9	910	-	860 a 900	Anotar
Tensão Superficial	30.6	30	-	-	Anotar
Cinzas Sulfactadas (%)	0,0142%	-	0,0183%	0,02%	<0,02% -D 874

Teor de óleo das sementes

Os 250 mL de óleo obtidos em média por quilo-grama de mamona prensado, são inferiores aos relata-dos na literatura^{9,21}. Isso, provavelmente, se deve ao fato de as condições de prensagem também serem diferentes e à utilização de uma prensa normal para a fabricação do filtro-prensa usado na obtenção dos óleos. Devemos ressaltar que a imprecisão (tolerância) na fabricação do filtro foi notada pela quantidade de óleo que vazava pelo pistão de prensagem.

Esses resultados indicam que é necessário melhorar o filtro-prensa usado ou modificar o método de obtenção do óleo, para que se tenha o máximo de eficiência possível na sua extração.

A comparação entre os óleos das mamonas dos diferentes lugares do RN mostra que a de Mossoró (Palheiros III) fornece uma quantidade média de óleo maior (260 mL) que a de Severiano Melo (243 mL). Esse resultado é inesperado, já que Severiano Melo faz parte da região mapeada para produção de mamona e Mossoró não²². Devemos, no entanto, destacar que, no caso da mamona de Palheiros III, suas sementes são selecionadas e produzidas com orientação de técnicos especializados, para serem usadas como sementes em outras localidades. A sua comercialização é feita diretamente com a Petrobrás, que incentiva e apóia o projeto como parte do projeto Petrobrás, Fome Zero. De qualquer forma, os resultados indicam a necessidade de um estudo mais amplo e conclusivo, sobre os parâmetros usados na elaboração do mapeamento para produção de mamona no semi-árido, e também de maior assessoria técnica aos produtores.

Água e sedimentos

Os resultados para água e sedimentos (vide tabelas 1 e 2) mostram que a tecnologia usada na obtenção industrial dos óleos de milho, algodão, soja e mamona atende às especificações (menor que 0,050%) exigidas para que esses óleos sejam usados para a produção de biodiesel.

Já os óleos de mamona, obtidos no laboratório, e os óleos de girassol e canola apresentam quantidades acima das especificadas nas normas e precisam ter os seus processos de produção melhorados, para serem usados como matéria-prima para biodiesel, visto que a presença de água afeta negativamente a reação de transesterificação, exceto na rota com metanol supercrítico, em que sua presença parece não alterar o resultado²³.

Os óleos produzidos no laboratório apresentam uma grande quantidade de resíduos e praticamente nenhuma quantidade de água, o que indica que os mesmos precisam passar por um processo de filtragem ou purificação mais eficiente. Esses resultados são confirmados pelas medidas de acidez, que mostram as amostras de mamona do laboratório com baixa acidez e a amostra de óleo de mamona industrial com alta acidez, provavelmente devido à presença de água ou resíduos ácidos.

Em comparação com os óleos industriais, os óleos de mamona apresentam grande quantidade de sedimentos. O fato de os óleos comestíveis não apresentarem, durante os testes, valores quantificáveis pelo método já era esperado, pois estes devem passar por processos de purificação, antes de serem comercializados.

Os dois tipos de biodiesel analisados apresentam quantidades muito acima das especificadas. Deve-se destacar que trabalhos anteriores^{24, 25} mostraram que o alto valor encontrado no biodiesel está relacionada com resíduos ácidos presentes na amostra, provavelmente em função da rota de reação usada, que deve ter sido a ácida.

Medidas do índice de acidez da amostra e das frações destiladas (Vide tabelas 1 e 2 e figura 10) confirmam essas observações. Durante o período de estocagem, observou-se que a quantidade de resíduos no biodiesel 2 aumentava, e concluiu-se que a reação reversa estava sendo favorecida, levando à formação de sabões, que precipitavam, aumentando a quantidade de resíduos. Em função desse problema, as medidas das propriedades deste biodiesel foram interrompidas.

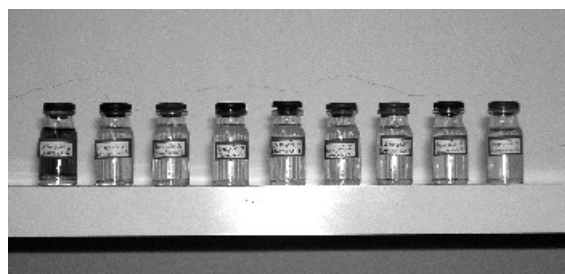


Figura 10. Frações destiladas.

Frações destiladas e medidas do índice de acidez

Ao se destilar o Biodiesel, obtiveram-se nove frações, e notou-se que as duas amostras analisadas tiveram valores próximos (ver tabela 2) e fora das normas. As curvas são praticamente iguais para as duas amos-

tras, o que indica que estas são provenientes de óleo com composição de ácidos graxos semelhantes. O alto valor deve estar relacionado com a alta massa molecular do biodiesel feito com o óleo de mamona, como indicam as medidas de viscosidade.

Uma outra observação feita foi a de que as frações apresentavam colorações diferentes (vide figura 10), indicando que a presença de substâncias de composições variadas e com acidez diferente, como já tinha ficado demonstrado em trabalhos anteriores²⁴.

Já a destilação não foi possível, pois ao atingir aproximadamente 420° C, o óleo de mamona polimerizou. Essa polimerização provavelmente ocorre porque, a altas temperaturas, as insaturações existentes nos ácidos graxos são rompidas, e formam-se ligações entrecruzadas entre as moléculas do óleo, aumentando a massa molecular média e fazendo que o produto passe da forma líquida para a sólida, mesmo em alta temperatura. Dessa forma, a destilação do óleo de mamona, provavelmente, só será possível utilizando-se um sistema de destilação a vácuo.

No que diz respeito à análise da acidez (ver tabelas 1 e 2), nota-se que os dois tipos de biodiesel analisados estão acima do permitido pela norma²⁶, que é de 0,8 mg de KOH por g.

Esses resultados indicam que o processo de produção do óleo e do biodiesel não estão apropriados e precisam ser melhorados. Essa elevada acidez torna o biodiesel corrosivo, quando utilizado como combustível, podendo danificar o motor do carro.

A acidez dos óleos de mamona, obtida por prensagem a frio, no laboratório, apresentou valores dentro das especificações e coerentes para o seu uso como matéria-prima, para síntese de biodiesel. Nota-se que todos os valores para óleo de mamona são muito próximos, indicando que essa propriedade não é muito influenciada pelo local ou tipo de cultivo utilizado na sua produção.

A acidez encontrada para os óleos comestíveis (milho, canola e algodão) foi baixa, se comparada aos óleos de mamona pura e aos valores previstos nas normas. Isso, provavelmente, é devido à própria composição de óleos graxos desses produtos e aos aditivos antioxidantes e conservantes (TBHQ e ácido cítrico) adicionados para sua conservação.

Nesse sentido, as embalagens dos óleos de canola e soja indicam a presença de aditivos, ao passo que a de milho indica o produto puro, o que seria incoerente com os resultados encontrados, já que a presença de ácido cítrico aumentaria a quantidade de KOH necessário para a neutralização da amostra e forneceria um

índice de acidez maior para o óleo aditivado com ácido cítrico. No entanto, não se deve esquecer que a própria composição das amostras (vide tabela 3) pode levar à diferença de acidez, como se comprova pelos valores obtidos para os óleos de canola e algodão aditivados.

Tabela 3. Composição dos óleos comerciais.

Ácidos/ Óleos	Algodão	Soja	Milho	Canola	Mamona
Palmitico	20,0	11,0	2,6	5,0	1,0
Estereático	12,0	4,0	7,7	4,0	1,0
Linoleico	-	51,0	77,2	21,3	4,2
Ricinoleico	-	-	-	-	89,5
Palminoleico	22,0	-	-	-	-
Oleico	42,0	27,0	7,0	59,7	3,0
Outros	4,0	7,0	5,5	10,0	1,3

Ponto de fulgor e ponto de combustão

Os resultados do ponto de fulgor, para todas as amostras verificadas, estão dentro das especificações exigidas pela norma¹⁷.

Nota-se que todos os óleos comerciais apresentam pontos de fulgor maiores que os de mamona. Isso nos indica que, ao proceder à transesterificação do óleo e obtenção do éster, os biocombustíveis de milho, soja, algodão, canola e girassol também apresentariam valores maiores, comparados ao de mamona.

Isso implicaria, para os motores, uma dificuldade maior na queima do combustível e trabalho sob temperaturas mais altas, o que poderia refletir em maior desgaste das peças.

Comparando-se o biodiesel de mamona com o óleo deste mesmo vegetal, nota-se que a transesterificação age diminuindo a temperatura em que o combustível apresenta a primeira faísca, na presença de chama²⁷. Isso acontece em função da diminuição das forças de atração intermoleculares, pois o óleo (um ácido graxo) forma ligações de hidrogênio, ao passo que o biodiesel (éster metílico ou etílico) não apresenta esse tipo de atração, uma vez que o hidrogênio do ácido é substituído por uma cadeia carbônica.

Quando comparamos, no entanto, o ponto de fulgor do biodiesel com o do diesel mineral, nota-se que o primeiro apresenta um valor significativamente superior ao segundo, indicando que as misturas B2, B5 e demais proporções apresentarão um valor maior que o do diesel para essa propriedade, conseqüentemente, seu manejo e transporte tornar-se-ão mais seguros.

Deve-se, ainda, ressaltar que as medidas realizadas com os óleos de mamona extraídos em laboratório apre-

sentaram temperaturas maiores que as do óleo industrial, o que pode ser atribuído ao grau de pureza do óleo (o produto industrial não tem sedimentos) ou à composição do óleo, como indicam os valores menores de densidade e tensão superficial dos produtos industriais.

O ponto de combustão apresenta o mesmo comportamento observado no ponto de fulgor, o que reforça as conclusões feitas com base nos resultados do parâmetro anterior.

Viscosidade, densidade e tensão superficial

Tomando por base as viscosidades analisadas, viu-se que os diferentes óleos de mamona (1, proveniente de Palheiros III – Mossoró – RN, e 2, de Severiano Melo – RN) apresentam viscosidades quase iguais, o que mostra que eles possuem composições bem parecidas e que o fato das sementes terem sido cultivadas em diferentes localidades e altitudes não afetou muito essa propriedade. Contudo, estas apresentam uma viscosidade bem superior a dos óleos comerciais, em função da diferença de estruturas moleculares entre os óleos (Vide tabela 3)^{13, 28-30}.

Ao se comparar as viscosidades do biodiesel com as do diesel, observou-se que o primeiro apresentou um valor maior, aumento que ocorre em função das interações moleculares, visto que o óleo diesel tem, na composição, somente hidrocarbonetos, ao passo que o biodiesel é formado por ésteres.

Esses resultados são altamente significativos, na medida em que a adição do biodiesel ao diesel mineral irá melhorar as propriedades lubrificantes do combustível, cumprindo, assim, a função de aditivo lubrificante. Esses resultados indicam também que, possivelmente, se tenham que fazer adaptações para utilizar o B100, para não prejudicar o funcionamento do motor por problemas de injeção de combustível, devido ao aumento de viscosidade.

Os valores das tensões superficiais dos óleos de mamona, obtidos pelo processo de prensagem a frio, apresentaram valores bastantes próximos um do outro, porém maiores que os valores dos outros óleos de mamona, e bem maiores que os dos óleos comerciais. Isso significa que os últimos possuem valores de tensão superficial melhores, pois alta tensão acarreta prejuízos ao funcionamento do motor, como entupimentos e dificuldades de vaporização.

O óleo cujo processo de obtenção é desconhecido apresentou valores de densidade próximos e menores,

em relação aos óleos obtidos pela prensagem a frio, mas maiores que os valores dos óleos comerciais. Nota-se que essas propriedades, todas relacionadas entre si, estão ligadas à injeção e lubrificação. O aumento da viscosidade, por um lado, é positivo, por aumentar a lubrificação, por outro, é prejudicial, por dificultar a injeção de combustível no motor.

Cinzas Sulfatadas

Além dos resultados de teor de cinzas sulfatadas, foram analisados os pesos dos cadinhos antes e depois da tara, pelo que se nota que houve uma variação muito pequena, da ordem de 0,00503 %, em relação à massa da amostra (80 gramas). Esse resultado mostra a importância da tara do cadinho no experimento, pois os resultados obtidos são muito próximos desse valor, o que indica a possibilidade muito grande de erro experimental, caso a tara não seja realizada corretamente.

Os resultados apresentados (Vide tabela 2) mostram que o teor de cinzas encontrado no biodiesel foi bem próximo ao do diesel mineral, o que indica que o biodiesel, ao passar pelo processo de produção, teve contaminações com metais. Isso pode ser afirmado com base no fato de que o mesmo índice, para o óleo de mamona, é cerca de 15 % do valor do biodiesel, indicando que a matéria-prima praticamente não contém material inorgânico.

Nesse caso, deve ser estudado o processo produtivo, para se fazer uma avaliação de quais pontos da usina são propícios a contaminações por metais.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que:

1. O óleo de mamona produzido por prensagem a frio e os demais tipos de biodiesel analisados, assim como os óleos de girassol e canola industriais, apresentam o parâmetro de água e sedimentos fora da norma. Eles precisam ter os processos de produção melhorados para que os produtos fiquem dentro dos valores especificados pelas normas;
2. Os biocombustíveis analisados apresentam temperaturas finais de destilação fora do padrão legal;
3. A acidez das amostras de biodiesel analisadas estão acima dos limites permitidos, e o aumento de acidez se deve, provavelmente, ao processo

- utilizado na síntese, que deixa resíduos ácidos no combustível;
4. As medidas de cinzas sulfatadas e ponto de fulgor examinadas estão dentro dos padrões permitidos;
 5. Considerando normas Européias (CEN/PC), todas as medidas de densidade e viscosidade cinemática estão acima do limite permitido.
 6. A adição de biodiesel ao diesel aumenta a sua viscosidade e, conseqüentemente, a sua lubrificidade. No entanto, este fato deve ser objeto de estudos mais completos, principalmente para altos teores de biodiesel na mistura, pois, com a adição de biodiesel, também são alterados os valores de densidade e tensão superficial, que podem prejudicar o sistema de injeção;
 7. Embora não normatizadas pela ANP, as propriedades de fluidez (densidade, viscosidade cinemática e tensão superficial) fornecem importantes informações ao estudo do ecodiesel, como mostram as normas Européias.

Referências

- [1] MASSARRAT, Mohssen, Scientific American Brasil, 2007, 57, 72.
- [2] MELO, James C.; TEIXEIRA, Jonathan C.; BRITO, Júlio Z.; PACHECO, José G.A.; STRAGEVITCH, Luiz, Produção de Biodiesel de Óleo de Oiticica, Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006. Disponível no site http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/rede_publicacoes.htm, acessado em fevereiro 2006.
- [3] <http://paginas.agr.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0055.pdf>, acessada em janeiro 2006.
- [4] <http://ivig.coppe.ufrj.br/doc/cnpq1.pdf> acessada em maio 2006.
- [5] Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez, J. J., and Tejedor, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol, *Energy Fuels*, 2002, 16 (2), 443-450.
- [6] WATANABE Yomi; SHIMADA Yuji; SUGIHARA Akio; TOMINAGA Yoshio; Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78,2001, 703-707.
- [7] PARENTE, Expedito de Sá et alii., 2003. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE.
- [8] ASSIS, Mariana Portela de; ZANDONOTTO, Magno; Carla Kern, ETHUR, Eduardo M.; MARCHI, Miriam Inês; OLIVEIRA, Eniz Conceição, Transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, Anais da 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006. Disponível na página <https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T0065-2.pdf>, acessada em março 2007.
- [9] MACEDO, I.C. e NOGUEIRA, L.A. H. , Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República –Cadernos NAE, 2004 ,2.
- [10] http://www.biodiesel.gov.br/docs/Alpes_MinistraME_06-12-04.pdf, acessada em janeiro 2007.
- [11] OLIVIERA, L.B. e COSTA, A.O. - Biodiesel: Uma experiência de desenvolvimento sustentável,2004. Disponível na página http://www.ivig.coppe.ufrj.br/pbr/proj_biodiesel, acessada em agosto 2006.
- [12] Graboski, Michael S. and McCormick, Robert L. McCormick, Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24, 125-164.
- [13] COSTA NETO, Pedro R., ROSSI et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quím. Nova*. [online]. 2000, vol. 23, no. 4 , 531-537. Disponível na página http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-4042200000400017&lng=pt&nrm=iso, acessada em dezembro 2006.
- [14] <http://paginas.agr.unicamp.br/energia/agre2006/pdf/92.pdf>, acessada em março 2007.
- [15] Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D. , Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology* 90, 2003, 229-240.
- [16] BRASIL. Presidência da República. Lei 11.097. Brasília: 2005.
- [17] BRASIL. Ministério das Minas e Energia. ANP. Portaria da ANP N°. 003 de abril de 2003. Disponível na página http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp, acessada em agosto de 2006.
- [18] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas.htm>, acessada em maio 2006.

- [19] www.fiagro.org.sv/archivos/0/997.pdf , acessada em março 2007
- [20] SILVESTRE FILHO, Geraldo Dantas, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2001
- [21] <http://www.cote.com.br/cereais/biodiesel1%20-%> acessada em maio 2006.
- [22] BRISTOT, Gilmar;PINEIRO, José Uelinton; NEVES, Josemir Araújo; Zoneamento para a agricultura da mamona no Rio Grande do Norte segundo a pluviometria média anual, relevo e a temperatura do ar; I Congresso Brasileiro de Mamona, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2004.
- [23] Kusdiana, Dadan and Saka, Shiro, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 2004, 91, 289-295.
- [24] SOUZA, L.D., BARROS NETO, E.L., NUNES, A.O., SANTOS, A.G.D e BARBOSA, J. B.- Avaliação da qualidade físico-química de óleo de mamona e biodiesel fabricados com este óleo. Anais do XII ENCOPE, Mossoró,Brasil, 2005.
- [25] SOUZA, L.D., BARROS NETO, E.L. e OLIVEIRA, E.R., Avaliação da faixa de destilação de óleo e biodiesel produzidos no estado do rn. Anais do XLIII congresso Brasileiro de química da ABQ, Belém, Julho de 2005.
- [26] Norma ASTM D664, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- [27] SOUZA, L.D., BARROS NETO, E.L., NUNES, A.O., SANTOS. Análise comparativa dos pontos de fulgor e combustão de óleos, biodiesel e diesel produzidos ou comercializados no RN. Anais do XII ENCOPE, Mossoró,Brasil, 2006.
- [28] FERREIRA ,J.M. , BRAGA, M.S., SOUSA, R.V., CAMPOS, E.J., VIEIRA, E.C., Composição em ácidos graxos da gordura na carcaça de frangos de corte sob dietas com diferentes fontes de energia; *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*,1999,51.
- [29] DANTAS, M. B.CONCEIÇÃO, M.M., SILVA, F.C. , SANTOS, I.M. G. e SOUZA, A.G., Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etilicos e Caracterização Físico-Química, Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2006. Disponível no site http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/rede_publicacoes.htm, acessado em fevereiro 2006.
- [30] DANTAS, Hérmesson Jales; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2006.

