

Rentabilidade e propriedades físico-químicas do biodiesel de cinco espécies vegetais

Christiano Beloti Reolon¹, Helton Aparecido Rosa¹, Bruna Dresch Dolci¹, Deonir Secco¹,
Reginaldo Ferreira Santos¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, PPGEA – Programa de Pós Graduação de Energia na
Agricultura – Nível Mestrado, Cascavel – PR.

christianobeloti@gmail.com , helton.rosa@hotmail.com , ddbruna@hotmail.com , deonir.secco@unioeste.br ,
reginaldo.santos@unioeste.br

Resumo: O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel do petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além de emitir menos gases poluentes. Devido a isso, podemos concluir que certamente o biodiesel apresenta diversas formas de ser estudado, a fim de analisar suas propriedades, tendo em vista sua ampla forma de aplicação, baixo custo comparado ao diesel convencional, e sendo considerado um produto altamente eficaz. Portanto, este presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físico-químicas do biodiesel, através do processo de transesterificação via catálise básica do metanol e hidróxido de potássio (KOH), utilizando como matéria-prima, óleo refinado de soja, milho, girassol, arroz e canola. Foram realizadas análises de densidade, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de fulgor, poder calorífico, índice de acidez e rentabilidade do biodiesel. Os resultados obtidos não apresentaram variações tanto nas propriedades físico-químicas, como na rentabilidade, independentemente das diferentes espécies.

Palavras-chave: Fontes renováveis, transesterificação, óleo refinado.

Profitability and physico-chemical properties of biodiesel from five plant species

Abstract: Biodiesel is an example, already implemented, the use of biomass for energy production. This has advantages over petroleum diesel because it is not toxic and is produced from renewable sources, and emits less greenhouse gases. Because of this, we conclude that certainly biodiesel presents several ways to be studied in order to analyze its properties in view of its broad form of application, low cost compared to conventional diesel, and being regarded as a highly effective product. Therefore, this present study to analyze the physico-chemical properties of biodiesel through the transesterification process via basic catalysis of methanol and potassium hydroxide (KOH), using as raw material, refined soybean oil, corn, sunflower, rice and canola. Were carried out analyses of density, kinematic viscosity at 40 °C, flash point, calorific value, acid value and profitability of biodiesel. The results showed no changes in both physical and chemical properties, such as in yield, regardless of different species.

Key words: Renewable sources, transesterification, oil refined.

Introdução

A utilização de óleos vegetais como combustível tem seu inicio no final do século XIX, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou em seus motores, óleo de amendoim e petróleo bruto (Shay, 1993).

De acordo com Ma e Hanna (1999), o emprego de óleos vegetais como biocombustíveis foi restrito a situações de emergência, como durante as 1^a e 2^a Guerras Mundiais. Devido aos conflitos entre países por razões ambientais, como, o aquecimento global e o fornecimento de subsídios para o desenvolvimento de combustíveis de fontes renováveis, gerou-se uma alta demanda do petróleo, ocasionando uma considerável elevação em seu preço. Com isso, o óleo vegetal tornou-se um combustível mais utilizado mesmo com seu alto custo, visto que naquela época as alternativas para novas fontes renováveis eram delimitadas.

Porém, a idéia de se utilizar óleo vegetal como combustível não se sucedeu devido seu alto preço, que mesmo comparado à alta no preço do petróleo se tornava inviável, e com isso foi estabelecido a escolha pelo diesel mineral. Atualmente, novas pesquisas apresentam uma grande preocupação em torno das alterações climáticas e ao alto preço internacional do petróleo, em virtude dos elevados níveis de gás carbônico emitidos na queima de combustíveis fósseis, portanto se vê necessária a transição para uma nova matriz energética (Knothe *et al.*, 2006).

Dentro deste contexto, surge o biodiesel, a alternativa mais provável ao petrodiesel. Segundo Shahid e Jamal (2008), no Brasil inúmeras espécies vegetais podem ser utilizadas para a produção do biodiesel, tais como mamona, soja, algodão, girassol, e dendê, além de que, apresentam uma eficiência energética equivalente à do óleo diesel obtido do refino do petróleo.

Entre os vários métodos existentes para obtenção do biodiesel, destacam-se o craqueamento e a transesterificação de óleos vegetais, sendo este, atualmente o melhor método de escolha, pois as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas do diesel. Além disso, trata-se de um processo simples que reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade, se tornando um melhor combustível, colaborando diretamente a favor da vida útil do motor (Geris, 2007).

São utilizadas duas rotas para realização da reação de transesterificação, sendo elas a via etílica e metílica, essa última oferece grandes vantagens ambientais e principalmente econômicas. O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para

produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão (Dermibas, 2008). Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, porém, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (Gerpen, 2005).

Para completar o processo de transesterificação, é necessária a adição de catalisadores, podendo ser realizado tanto em meio ácido quanto em meio básico. O básico propicia um maior rendimento que o ácido, além de apresentar menos problemas em relação à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores básicos mais eficientes para esse propósito são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) (Ferrari, 2005).

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, devido aos contaminantes que provém da matéria prima do processo de produção, ou são formados ao longo do armazenamento do biodiesel. Estas estruturas podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações, devido ao agrupamento na cadeia. (Lôbo, 2009).

Contudo, é extremamente importante que todas as características de um biocombustível esteja dentro dos parâmetros que são determinados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo), com isso, o biodiesel apresentará suas propriedades muito próximas quando comparado ao diesel, servindo como base para determinação do parâmetro de qualidade, colaborando a favor da vida útil do motor.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de biodiesel através do método de transesterificação, utilizando como matéria-prima óleo refinado de soja, milho, girassol, canola e arroz.

Material e Métodos

Toda parte experimental foi realizada no laboratório de biocombustível, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, localizado no município de Cascavel – Paraná.

Produção do biodiesel

Para realização deste trabalho, foi utilizada a mesma metodologia para todas as análises, exceto na determinação do poder calorífico onde foi realizada uma triplicata. Determinou-se a produção do biodiesel proveniente de cinco diferentes espécies através da rota metílica, como especificado da seguinte forma: 1000 mL de óleo vegetal refinado; 200 mL de álcool metílico (metanol) e 10 g de hidróxido de potássio (KOH).

Em um bêquer, sobre chapa com agitação magnética, colocou-se 200 mL de álcool metílico juntamente com 10 gramas de hidróxido de potássio. Após 3 minutos sob agitação para que ocorra total dissolução do KOH com o metanol, adicionou-se a mistura a 1000 mL de óleo refinado, sendo aquecido sob agitação por 10 minutos mantendo a temperatura em torno de 60 °C.

Decantação

Após a produção do biodiesel, este, foi transferido para um funil de decantação, onde ficou armazenado durante 24 horas para que ocorra a separação das fases em duas camadas nítidas, de biodiesel e glicerol.

Lavagem do biodiesel

Nesta etapa os ésteres metílicos são submetidos à lavagem no próprio funil de decantação com água a 80°C, na razão 1:3 de água para biodiesel. Depois da adição de água, foi realizada uma agitação para que fosse promovida uma boa retirada de impurezas (álcool não reagido, catalisador e sabões formados durante a reação) por parte da água. Na sequência, a água e o biodiesel foram separados por decantação. A água por ser a fase mais densa migrou para o fundo do funil, e o biodiesel permaneceu na parte superior. Após um intervalo de tempo de duas horas (necessário para total separação das duas fases), a água impura foi removida e posteriormente descartada. O procedimento de lavagem foi realizado de três a cinco vezes a fim de remover totalmente qualquer tipo de impureza.

Aquecimento do biodiesel

Terminada a lavagem, o biodiesel foi seco em estufa a 60 °C por doze horas, para que toda a água evaporasse. Logo após, o biodiesel foi armazenado em um dessecador com sílica-gel por mais doze horas, para que seja eliminada por completo toda água e umidade que ainda resta no composto. Em seguida, iniciaram-se as análises como: rendimento, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, e índice de acidez.

Densidade

Foi utilizado um densímetro calibrado a 20 °C, onde simplesmente é mergulhado em uma bureta contendo uma pequena quantidade de biodiesel, espera-se estabilizar, e faz-se então a leitura pelo próprio densímetro.

Ponto de Fulgor

É determinado de forma simples, com o auxílio de um copo de Becker, um suporte e um termômetro, podemos determinar esta temperatura, ou ponto de fulgor do biodiesel.

Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske em banho termostático a 40°C, no qual consiste em medir o tempo necessário para que um volume de líquido flua pelo capilar sob a ação da gravidade e multiplicado este tempo pela constante do viscosímetro.

O procedimento consiste em, inicialmente, ligar o equipamento para aquecimento e estabilização da temperatura a 40 °C. Após, coloca-se uma amostra de aproximadamente 40 mL de biodiesel no tubo viscosimétrico, e em seguida faz-se a sucção da amostra até o atingir o menisco, e inverte-se o tubo para retirar o material em excesso. O tubo com a amostra é imerso no banho termostatizado a 40 °C preso a uma garra num suporte de modo que o viscosímetro esteja perfeitamente na vertical. Aproximadamente 15 minutos depois, consideramos a temperatura estabilizada, então se retira a pompeia para que o líquido comece a fluir. Quando o biodiesel estiver no menisco de referência, inicia-se a cronometragem do tempo até que atinja o outro ponto de referência. Esse tempo é convertido em segundos e aplicado na seguinte fórmula:

$$V = t * k; \text{ onde:}$$

t = tempo em segundos

k = constante do viscosímetro a 40°C: 0,036

Índice de acidez

Para realizar a determinação da acidez foi utilizada uma pipeta digital, pois é mais precisa que a bureta. O aparelho usado neste procedimento de neutralização apresentava duas mangueiras acopladas no mesmo, e para manuseá-las, movimenta-se a alavanca para a esquerda para que ela aspire ao hidróxido de sódio.

Antes de iniciar o processo devem-se retirar as bolhas presentes nas mangueiras, pois estas bolhas podem causar erro na neutralização. Foram pesados em balança digital 2 g do biodiesel, após a pesagem adicionou-se no bêquer 25 ml de éter. Adicionaram-se ainda duas gotas de fenolftaleína, que serve como indicador do ponto de viragem. Colocou-se esta solução na pipeta digital e titulou-se com NaOH 0,1 mol até a viragem.

A solução ao entrar em contato com o hidróxido de sódio deverá ficar levemente rosada, apontando que a solução está neutra. Todas as normas estabelecem limites máximos de acidez de 0,5 %.

O índice de acidez foi calculado a partir da fórmula:

$$I = \frac{v * f * 5,61}{P}$$

Em que:

I = índice de acidez (%);

v = volume de NaOH gastos na titulação;

f = fator da solução de NaOH;

P = massa em gramas da amostra;

5,61 = equivalente grama do KOH

Poder Calorífico Superior

Para determinação do poder calorífico, utilizou-se o calorímetro modelo E2K. Primeiramente foi pesada uma amostra de biodiesel que ficasse entre 0,5 a 0,8 gramas. Após, o recipiente com a amostra foi acoplado ao fio de ignição, com pressão de 30 atm. O recipiente adiabático foi pressurizado, e colocado no calorímetro para se determinar o poder calorífico superior. Contudo, foram realizadas três repetições, e os resultados comparados pelo Teste de Tukey a 5% de significância.

Rentabilidade

Com auxílio de uma proveta, foi analisada a quantidade de biodiesel produzido após o processo de transesterificação em 1000 mL de biodiesel, juntamente com 200 mL de metanol, e 10 g de catalisador (KOH).

Resultados e Discussão

Seguindo os procedimentos para realização de cada ensaio, baseando-se nas respectivas normas de cada um descritas anteriormente, foram realizadas as análises das propriedades físico-químicas de cada biodiesel, e organizadas em tabelas.

A densidade foi estabelecida pela leitura do densímetro. Os valores da densidade dos biocombustíveis são relatados a seguir na tabela 1.

Tabela 1 – Densidade das amostras de biodiesel

Biodiesel	Densidade (g/cm ³)
Soja	0,8835
Milho	0,8815
Girassol	0,8820
Canola	0,8805
Arroz	0,8805

Os valores da densidade do biodiesel ficaram estabelecidos entre 0,8805 a 0,8835 g/cm³, ou seja, não apresentaram grande variação e se enquadram na faixa estabelecida pela ANP que é entre 0,85 a 0,90 g/cm³. Em comparação com valores de densidade apresentados

por Fernandes (2011), que variam entre 0,8085 a 0,8556 g/cm³ a partir do óleo de fritura, observa-se uma densidade maior, a qual esta relacionada ao fato do óleo ser refinado, portanto apresenta menor presença de impurezas, como, por exemplo; o álcool ou substâncias que adulteram o processo de transesterificação, Lôbo (2009). Este, que tem como objetivo diminuir a densidade do óleo, devido à transformação de um éster maior em outro de massa molecular menor.

O Ponto de fulgor foi determinado pela mínima temperatura que um líquido se torna inflamável, e seus respectivos dados podem ser observados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores do ponto de fulgor dos biocombustíveis analisados

Biodiesel	Ponto de Fulgor (°C)
Soja	165
Milho	168
Girassol	160
Canola	160
Arroz	164

Com base nos dados acima, observa-se uma pequena variação entre 160°C do biodiesel de girassol e canola, a 168 °C do biodiesel a partir do óleo de milho, portanto ambas as espécies estão dentro da média estabelecida para biodiesel (170°C). De acordo com Ruschel (2010), o biodiesel B100, um produto puro sem mistura com o diesel, apresentou um ponto de fulgor de 162,5 °C, portanto, apresenta pequena diferença em relação aos dados apresentados acima. Podemos considerar as temperaturas elevadas, isso é ocasionado devido à mistura utilizada na produção do biodiesel, com pouca quantidade de metanol, tornando o produto pouco inflamável e apropriado para consequentes armazenagens proporcionando menos riscos de acidentes comparados ao óleo diesel.

A viscosidade do biodiesel obtido através do óleo de arroz foi a mais elevada dentre as espécies analisadas, porém ainda se encontra dentro da média estabelecida para viscosidade cinemática a 40 °C, que varia entre 2,5 a 5,5 mm²/s. O ensaio da viscosidade nos fornece o tempo que a amostra leva para escoar sobre o capilar de um viscosímetro e os resultados estão apresentados na tabela 3.

Sabões residuais, como também os glicerídeos não reagidos no processo, fazem com que aumente a viscosidade, o que pode ter ocorrido em pequena quantidade no biodiesel de arroz e canola. Já uma aceleração na reação dos glicerídeos, juntamente com a lenta oxidação do biodiesel, pode ocasionar uma baixa viscosidade como, por exemplo, o girassol, que apresentou 4,07 mm²/s. Simas (2008), analisando a viscosidade do biodiesel B100 a partir do

óleo refinado de soja, apresentou 4,13 mm²/s. Essa baixa viscosidade pode levar ao desgaste excessivo das partes autolubrificantes do motor, uma diminuição no trabalho da bomba de combustível, entre outros problemas. Portanto, é muito importante que o biodiesel apresente uma viscosidade muito próxima do diesel.

Tabela 3 – Viscosidade cinemática a 40°C dos diferentes biodieséis

Biodiesel	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)
Soja	4,17
Milho	4,32
Girassol	4,07
Canola	4,43
Arroz	4,68

O Índice de acidez aponta a quantidade de ácidos graxos livres presentes na composição. A razão estequiométrica da neutralização destes ácidos com álcalis é apresentada em mg de KOH por 1 g de amostra de biodiesel e seus respectivos resultados serão representados na tabela 4.

Tabela 4 – Determinação do índice de acidez (mg KOH/g¹)

Biodiesel	Índice de Acidez (mg KOH/g ¹)
Soja	0,0075
Milho	0,0093
Girassol	0,0107
Canola	0,0115
Arroz	0,0118

Os resultados acima mostram um nível baixíssimo de acidez em todas as amostras analisadas. O índice mais elevado foi 0,0118 mg KOH/g¹ no biodiesel de arroz, e conforme a resolução 07 da ANP, considera-se um biodiesel padrão que apresente no máximo de 0,5 mg KOH/g¹. Já Bretanha *et al.*, (2007), apresentou 0,75 mg KOH/g¹ no biodiesel gerado através do óleo de arroz, ou seja, um índice muito alto de acidez. Este valor pode ser caracterizado pela metodologia aplicada na produção, que foi utilizado à proporção de 1:2, ou seja, a cada 100 mL de óleo, adicionou-se 50 mL de metanol. Além deste fator, a amostra apresentou um maior índice de AGL, e a quantidade de catalisadores não foi suficiente para neutralizar todos os AGL, o que afeta diretamente a favor para um alto índice de acidez.

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa quando ele é queimado. Foram desenvolvidas três

repetições e as médias de tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância, observados na tabela 5.

Tabela 5 – Dados do poder calorífico superior ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) dos diferentes biodieselis

Biodiesel	Média dos Tratamentos*
Soja	38,937 a
Milho	38,692 a
Girassol	38,854 a
Canola	38,868 a
Arroz	38,722 a

*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente ao teste de Tukey a 5% de significância

dms = 0,42997

cv = 0,41%

Os resultados demonstrados do poder calorífico em biodiesel a partir de óleos vegetais refinados não apresentaram variação significativa. Os valores se encontram entre 38,692 a 38,937 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, e comparados com outros tratamentos, como Peres *et al.*, (2007) que apesar do biodiesel não ser produzido por uma espécie vegetal, determinou-se o poder calorífico superior do biodiesel (B100) da gordura de frango em 39,44 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, assim como Bonometo (2009), que apresentou 42,53 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, para o biodiesel produzido também a partir da gordura de frango. Estas variações nos resultados do poder calorífico através da mesma matéria-prima (gordura de frango) podem ser justificadas através da escolha na metodologia aplicada, sendo a proporção de óleo, álcool ou catalisador, os quais influenciam diretamente na determinação das suas propriedades.

A rentabilidade foi determinada por regra de três simples. Os dados estão representados na tabela 6:

Tabela 6 – Rentabilidade do biodiesel a partir de 1000 mL de óleo vegetal

Biodiesel	Rentabilidade (%)
Soja	83,3
Milho	83,3
Girassol	82,4
Canola	82,8
Arroz	82,9

Podemos observar que os resultados apresentaram pequenas diferenças na rentabilidade obtida. Segundo Bretanha (2007), o rendimento a partir de 1000 mL de óleo vegetal de girassol pode chegar até 92,3%, este fato pode ocorrer devido a baixa quantidade

de catalisador, além da escolha de uma determinada metodologia utilizada para produção do biodiesel.

Conclusão

Segundo os resultados analisados neste trabalho, o biodiesel obtido através de óleo vegetal refinado, independentemente da espécie, não apresentou diferenças em suas propriedades físicas e químicas.

Em relação à porcentagem de rendimento do biodiesel em 1000 mL de óleo vegetal, também não foi caracterizado uma diferença nas espécies analisadas.

Referências

BONOMETO, R. P. **Análise energética do processo experimental de Produção de Biodiesel a partir de óleo de frango.** 2009. 45 f. Dissertação (Mestrado em Energia na agricultura) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2009.

BRETANHA, L. C.; CAMPOS, P. T.; KRAUSE, L. C.; FREITAG, R. A.; RODRIGUES, M. R. A.; SIQUEIRA, G. M. **Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais, utilizando o processo de irradiação ultrassônica.** (XVI CIC – Congresso de Iniciação Científica) - Universidade Federal de Pelotas, 2007.

DERMIBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management, in press. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 24 jun. 2012.

FERNANDES, W. D. R. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo de fritura residual.** UTFPR, Pato Branco. p. 29, 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, Vol. 28, p. 19, 2005.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, oct. 2007.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. Vol. 86, p. 1097-1107, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel.** Edgard Blucher, São Paulo, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, jan. 2009.

MA, F.; HANNA, M.A. 1999. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technoogy, 70: 1-15.

PERES, S.; SCHULER, A.; ALMEIDA, C. H. T.; SOARES, M. B.; CAMPOS, R.; LUCENA, A.; **Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel Através da Cromatografia.** Recife: Universidade de Pernambuco. 2007 6p. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/congresso2007/caracterizacao/.pdf>>. Acesso em 27 jun. 2012.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** Vol. 12, p. 2484–2494, 2008.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable-oils - status and opportunities. **Biomass Bioenergy,** Vol. 4, p. 227-242, 1993.

SIMAS, A. S. L. **Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica enzimática.** Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, p. 81, 2008.