

SEÇÃO 10 ENGENHARIA AGRÍCOLA

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL METÍLICO DE ÓLEO DE *Crambe abyssinica* HOCHST

Willian Tenfen Wazilewski¹, Helton Aparecido Rosa¹, Luiz Inácio Chaves¹, Gustavo Veloso¹
e Reinaldo Aparecido Barriccatti¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Pós-graduação em Energia na Agricultura. Rua
Universitária, 2069 – CEP:85.819-130, Bairro Faculdade, Cascavel, PR. E-mail: tw.willian@gmail.com,
helton.rosa@hotmail.com, l_inaciochaves@hotmail.com, veloso_g@hotmail.com, bariccatti@yahoo.com.br

RESUMO: O crambe é uma oleaginosa que possui elevado teor de óleo e um ciclo produtivo relativamente curto, sendo apontada como uma cultura de alto potencial para a cadeia produtiva do biodiesel. Em função disto, têm-se a necessidade de avaliar as características do biodiesel obtido a partir do óleo desta cultura. Este trabalho objetivou investigar alguns parâmetros como a viscosidade cinemática, densidade, poder calorífico, ponto de fulgor e realizar um estudo da estabilidade oxidativa, com ajuda do período de indução (método Rancimat) e submissão a stress térmico, do biodiesel metílico obtido pela rota alcalina da reação de transesterificação com o óleo de crambe obtido por prensagem mecânica a frio. O biodiesel de crambe mostrou-se mais estável quando comparado ao biodiesel de soja para o período de indução e alteração viscosimétrica, tendo atendido a todas as normas internacionais para a comercialização do biocombustível.

PALAVRAS-CHAVE: ácido erúxico, transesterificação, termo oxidação.

PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF METHYL BODIESEL FROM CRAMBE ABYSSINICA HOCHST OIL

ABSTRACT: Crambe is an oleic plant that presents a high content of oil and a short productive cycle, being this crop appointed as a high potential for the biodiesel production chain. With this, the need of evaluating the properties of the biodiesel obtained from the crambe oil is shown. This paper aim's investigating some parameters like the kinematic viscosity, density, heat value, flash point and a study of the oxidative stability, with data of the induction period (Rancimat method) and thermal stress submission, of the methyl biodiesel obtained from the alkaline route of the trans esterification reaction with crambe oil obtained from cold mechanical pressing . The crambe biodiesel showed a high stability when compared with soybean biodiesel for the induction period and viscosimetric alteration, and all evaluated parameters attended the international regulations.

KEYWords: erucic acid, transesterification, term oxidation.

INTRODUÇÃO

O biodiesel por ser biodegradável não tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Como se trata de uma energia limpa, não poluente, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a

queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. Pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação, tendo como matéria prima gorduras animais ou óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, das quais atualmente a mais abundante e amplamente difundida é a soja (Suarez et al., 2009).

Quimicamente o biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, esta reação tem como coproduto o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são o metanol e etanol. Para garantir a qualidade do biodiesel foi necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis alterações do produto durante o processo de estocagem, já que a estabilidade oxidativa do biodiesel é cerca de quatro vezes menos estável que a do petrodiesel (Lôbo *et al.*, 2009).

O crambe é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, originária da região de transição climática entre temperada e quente, com precipitação moderada, da Etiópia. Durante sua domesticação foi adaptada às regiões secas e frias do Mediterrâneo. Acredita-se que tenha sido inicialmente pesquisado na Rússia, no início do século XX, sendo introduzido nos Estados Unidos na década dos anos 1940 e sendo intensificadas as pesquisas somente nos anos 80. Para o estado do Paraná verificou-se produtividade superior a $1300 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Rogério et al. 2013), e em condições adversas de geadas e granizo obteve-se produções médias de $550 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Santos e Viana, 2011). Já no estado do Mato Grosso atingiu-se produções superiores a $1500 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Pitol, Broch e Roscoe, 2010).

O Reino Unido é o maior consumidor mundial de óleo de crambe que é essencialmente utilizado para a extração de ácido erúxico, empregado na indústria de polímeros e lubrificantes. Sendo que o perfil de ácidos graxos deste óleo apresenta em média 54% de ácido erúxico (Laghetti et al., 1995), tornando este óleo uma ótima fonte de matéria-prima para a obtenção deste ácido.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado em laboratório pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel. O óleo bruto de crambe foi obtido da “Fundação MS Para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias” – Maracaju/MS, o qual foi extraído dos grãos via prensagem mecânica sem adição de qualquer solvente. O óleo utilizado para a síntese do biodiesel foi caracterizado em função de algumas propriedades que podem afetar a obtenção final do biocombustível. Entre elas o índice de acidez, densidade e a viscosidade cinemática.

Síntese do biodiesel

Para a síntese do biodiesel de crambe foi utilizada a relação percentual de 25% de álcool (metanol) e 0,8% de catalizador (KOH) em razão do volume de óleo (500 ml). O óleo foi colocado sob agitação mecânica constante e aquecido a 60°C, logo a mistura álcool + catalizador (metóxido de potássio) foi adicionado para dar início a reação de transesterificação. Manteve-se a temperatura e a agitação por 30 minutos para garantir a máxima eficiência da reação. Logo ao fim do tempo de reação transferiu-se todo o conteúdo para um funil de separação, deixando a mistura em decantação por 24 horas para garantir a total separação da glicerina. O glicerol, por ser mais denso, deposita-se na parte inferior do funil possibilitando sua separação do biodiesel.

A lavagem para a remoção de excesso de catalizador e de eventuais triglicerídeos ou ácidos graxos livres que não reagiram, foi feita com água destilada a 80°C em quantidades de um terço do volume inicial de óleo. Sendo repetida tantas vezes foram necessárias para que o indicador fenolftaleína não apresentasse reação à água de lavagem. Logo deixou-se o biodiesel em estufa a 65°C por 20 horas, para remover o excesso de água, e em seguida esperou-se atingir a temperatura ambiente em dessecador.

Análises físico-químicas

Para a determinação da densidade utilizou-se um picnômetro, este é um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o seu volume seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada, provida de um orifício capilar longitudinal. Para calibrar o picnômetro, pesou-se este em balança analítica com quatro casas decimais, logo completou-se este com água destilada e manteve-se a temperatura de 20°C em banho termostático por 10 minutos, em seguida pesou-se a amostra.

A densidade da água destilada a 20°C foi considerada como sendo 0,998203 g.cm⁻³ (Baccan et al., 2003), com isto foi possível determinar o volume do picnômetro. Em seguida, com o volume do picnômetro conhecido, foi possível determinar as densidades dos biodieseis com amostras destes também submetidas ao banho termostático a 20°C.

A viscosidade cinemática foi obtida através de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske N°150, 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 valor em segundos pela constante do viscosímetro.

O índice de acidez é definido pela quantidade de alcali, expressa em miligramas de KOH por grama de amostra que é necessário para atingir o ponto de viragem da titulação de amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original (Cunha, 2008). Sendo assim, para determinar a acidez utilizou-se 2 g da amostra, em um béquer, e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Adicionado duas gotas de indicador (fenolftaleína), e titulado com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea (ponto de viragem). Para efeito de cálculo utilizou-se a equação 1:

$$I.A = \frac{V*f*5,61}{P} \quad (1)$$

Em que:

I.A = Índice de Acidez (%)

V = volume de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa em gramas da amostra

5,61 = equivalente grama do KOH

O poder calorífico superior foi obtido através de uma bomba calorimétrica da marca e2K, na qual utilizou-se uma alíquota entre 0,5 e 0,8 gramas do biodiesel, repetindo-se o procedimento três vezes e efetuou-se a média destes dados obtidos.

O ponto de fulgor foi obtido com o aquecimento de alíquotas do biodiesel em uma chapa de aquecimento e a temperatura foi controlada através de termômetro de mercúrio, a cada grau Celsius elevado apontava-se uma chama sobre o biodiesel, quando este entrava em combustão anotava-se o valor do termômetro, repetindo-se o procedimento por três vezes.

Para acompanhar a estabilidade à oxidação fez-se um estudo viscosimétrico, para o qual, submeteu-se o biodiesel a stress térmico em estufa a 130°C e obteve-se a viscosidade em diferentes períodos de submissão ao stress. Plotou-se um gráfico com os dados para visualizar

a alteração viscosimétrica em função do stress térmico e para efeito de comparação fez-se também com biodiesel de soja, sintetizado pelo mesmo processo anteriormente citado para o biodiesel de crambe.

Para obtenção do período de indução utilizou-se o método Rancimat inicialmente proposto por Hadorn e Zurcher (1974), o qual consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10 L.h^{-1}) a 110°C . Neste à medida que as reações de formação de compostos de oxidação são intensificadas é verificado um aumento da condutividade (Velasco et al., 2004). Para tal, utilizou-se o aparelho Rancimat 857 da Metrom, fazendo-se os testes em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Tabela 1 observa-se que o óleo de crambe apresentou uma viscosidade cinemática de $49,4 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, sendo um número elevado. Isto pode ser explicado devido à alta concentração de ácidos graxos de cadeia longa, contendo 22 átomos de carbono (ácido erúico). Em estudos, com ésteres metílicos, feito por Garcia (2006), verificou-se que a viscosidade cinemática é dependente do número de átomos de carbono e pela quantidade de ligações insaturadas, como pode ser observada na Figura 1. Em análises efetuadas por Bispo et al. (2010), encontraram resultados muito semelhantes para a viscosidade do óleo de crambe ($51,0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$) e também para a densidade ($0,9079 \text{ g.cm}^{-3}$), porém com índice de acidez inferior ($0,224 \text{ mg de KOH.g}^{-1}$), entretanto a acidez pode estar relacionada ao tempo de armazenamento da matéria-prima.

Tabela 1 – Propriedades analisadas da matéria-prima utilizada para a síntese do biodiesel

| | Óleo Crambe |
|--|-------------|
| Índice de Acidez (mg de KOH.kg^{-1}) | 0,68 |
| Densidade (g.cm^{-3}) | 0,9055 |
| Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) | 49,4 |

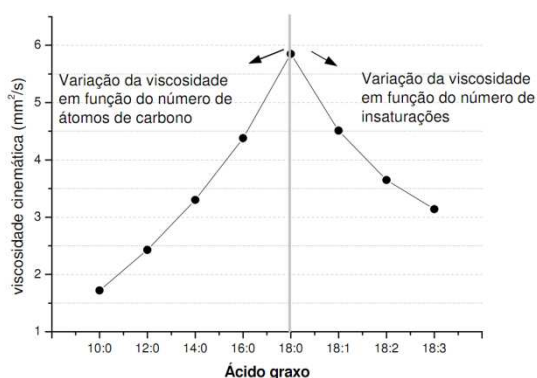


Figura 1 - Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos (Garcia, 2006).

A Tabela 2 relaciona os parâmetros avaliados do biodiesel obtido pelo processo de transesterificação via rota alcalina com utilização de metanol. A viscosidade cinemática ficou um pouco elevada ($6,02 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$) porém dentro do limite máximo estabelecido pela norma ASTM D6751, valores próximos foram encontrados por Silva et al. (2009) utilizando o mesmo processo de transesterificação ($5,919 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$), o mesmo autor também verificou valor semelhante para o poder calorífico superior ($40,510 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e densidade ($0,8740 \text{ g.cm}^{-3}$).

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do biodiesel metílico de óleo de *Crambe abyssinica* Hochst

| | Biodiesel Crambe | Norma |
|--|------------------|-------------------------------|
| Poder Calorífico Superior (MJ.kg^{-1}) | 39,5685 | - |
| Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) | 6,02 | 1,9 – 6,00 (ASTM D6751) |
| Densidade (g.cm^{-3}) | 0,8720 | 0,8600 – 0,9000 (EN ISO 3675) |
| Índice de Acidez (mg de KOH.g^{-1}) | 0,20 | máx. - 0,50 (EN 14214) |
| Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$) | 136 | mín. - 130 (ASTM D6751) |
| Período de Indução – Rancimat (hr) | 7,65 | mín. - 6,0 (EN 14214) |

A oxidação do biodiesel pode afetar o valor da acidez, a viscosidade e o número de cetano (Dunn, 2008). Lacoste *et al.* (2003) correlacionou a variação da viscosidade com o período de indução de oxidação obtido pelo Rancimat para vários biodieseis, confirmando que a viscosidade pode ser utilizada como indicativo de oxidação. Na Figura 2 observa-se o comportamento viscosimétrico do biodiesel de óleo de crambe e soja submetidos a stress térmico. Segundo os resultados mostrados na Figura 2 o biodiesel de soja tem uma estabilidade térmica ao redor de 16 Horas, após este período sua viscosidade aumenta indicando um início de oxidação. Já o biodiesel de crambe apresenta uma estabilidade térmica superior a 22 horas.

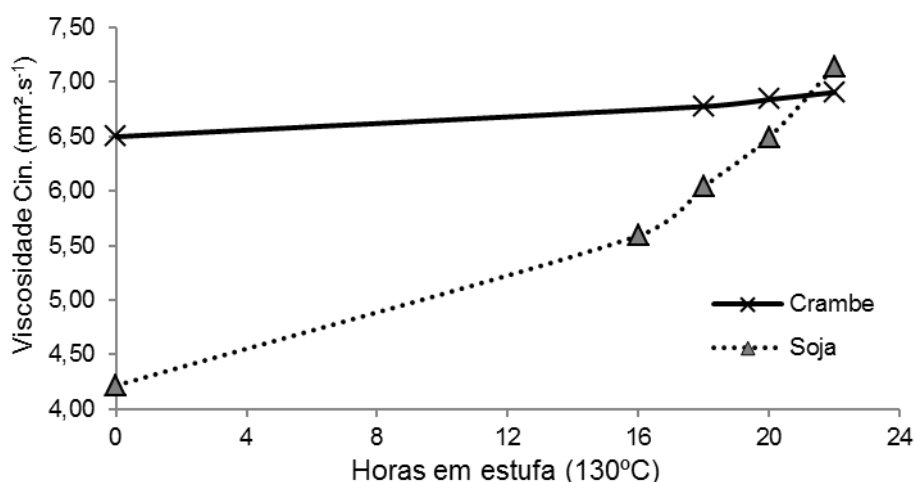


Figura 2 – Viscosidade cinemática do biodiesel de crambe e soja em função do tempo de submissão a stress térmico em estufa.

A Figura 3 apresenta as linhas de tendências da alteração viscosimétrica dos biodieseis, as equações destas podem ser associadas à cinética de oxidação onde a inclinação indica a variação da viscosidade por hora. Segundo estes valores o biodiesel de crambe tem uma alteração viscosimétrica menor em relação ao de soja, em torno de 86% mais estável. Melo (2010) estudando o período de indução de vários óleos vegetais pelo método Rancimat, encontrou o valor de 24 horas para o óleo de crambe. Já para o óleo de soja Farhoosh (2007) encontrou valor médio de 7,3 horas, o que representa uma estabilidade para o período de indução em torno de 70% superior para o óleo de crambe em relação ao de soja.

Os resultados obtidos para o período de indução, obtidos pelo método Rancimat, estão apresentados na tabela 3. Pelos resultados observa-se que o biodiesel de crambe possui período de indução médio de 7,69 horas, acima do mínimo exigido pelas normas (6 horas). Já o biodiesel de soja fica abaixo com apenas 3,45 horas. Sendo assim, para o período de indução, tem-se que a estabilidade do biodiesel de crambe é 55% superior em comparação ao de soja.

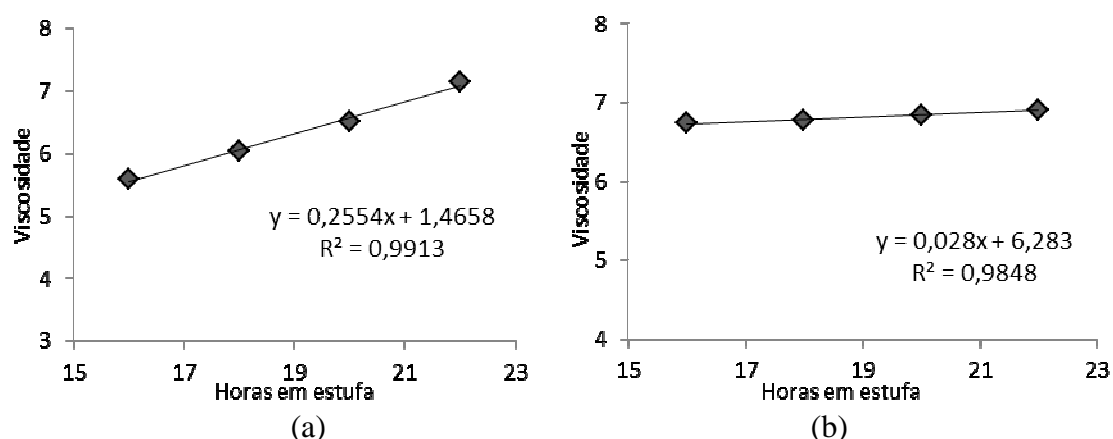


Figura 3 – Linhas de tendência da alteração da viscosidade dos biodieseis em função da submissão ao stress térmico (a=soja; b=crambe).

Tabela 3 – Período de indução (horas), pelo método Rancimat, dos biodieseis metílicos de óleo de crambe e soja

| | Biodiesel Crambe | Biodiesel Soja |
|--------------|-------------------------|-----------------------|
| R1 | 7,77 | 3,40 |
| R2 | 7,61 | 3,50 |
| C.V. | 0,64% | 0,25% |
| Média | 7,69 | 3,45 |

C.V. = Coeficiente de variação.

CONCLUSÕES

O biodiesel de crambe apresenta uma elevada estabilidade ao stress térmico e atende às normativas quanto ao tempo mínimo exigido para o período de indução.

A viscosidade cinemática do biodiesel metílico de crambe é um pouco elevada, porém dentro do limite máximo aceito pelas normativas. O ponto de fulgor e densidade estão dentro das faixas ótimas exigidas.

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3ªed., 3ª reimpressão, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p.292, 2003.

BISPO, A. S.; DELFINO, D.; COSTA, B. J.; SUCHEK, E. M.; ADÃO, D. C.; FONSECA, F. C.; ZAGONEL, G. F.; ADAD, L. B.; MAIA, M; SILVA, P. R.; VECHIATTO, W. W. D. Caracterização de óleos vegetais extraídos mecanicamente sob condições variadas, visando a produção de biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 7º. 2010. Belo Horizonte. **Anais**. Minas Gerais, 2010.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, Mar. de 2008.

DUNN, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.2, p.304–318, 2008.

FARHOOSH, R. The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil. **Journal American of Oil Chemistry Society**, v.84, p. 205-209, 2007.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, Mar. de 2006.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, v.70, p.57-65, 1974.

LACOSTE, F., LAGARDERE, L. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v.105, p.149–155, 2003.

LAGHETTI, G.; PIERGIOVANNI, A. R.; PERRINO, P. Yield and oil quality in selected lines of Crambe abyssinica grow in Italy. **Industrial Crops and Products**, v.4, p.203-212, 1995.

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

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. Dissertação, Universidade Federal da Paraíba (Mestrado em Química). João Pessoa, PB. 2010.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. **Tecnologia e Produção: Crambe 2010**. Maracaju – MS, Ed. Maracaju, 60 p., 2010.

ROGÉRIO, F.; SILVA, T. R. B.; SANTOS, J. I. S.; POLETINE, J. P. Phosphorus fertilization influences grain yield and oil content in crambe. **Industrial Crops and Products**, v.41, p.266-268, 2013.

SANTOS, D. R.; VIANA, O. H. Avaliação de diferentes densidades na produção de Crambe. **Cultivando o Saber**, v.4, p. 144-150, 2011.

SILVA, P. R.; MONTANHER, A. F.; ADÃO, D. C.; ZAGONEL, G. F.; ALVES, L. Z.; DAMBISKI, L.; ADAD, L. B.; VECHIATTO, W. W. D.; SUCHEK, E. M.; COSTA, B. J.; JASPER, S. P. Caracterização físico-química de óleo e biodiesel metílico de crambe. In: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 3°. 2009, Brasília. **Anais**. Brasília, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p. 768-775, 2009.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation: A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v.85, p.623-632, 2004.

Recebido para publicação em: 17/07/2012

Aceito para publicação em: 30/07/2012