



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BIODIESEL DE MAMONA*

Marta M. Conceição¹, Nataly A. Santos², Júlio C. O. Freitas², Roberlúcia A. Candeia², Hermesson J. Dantas², Aline F. Bezerra², José C. O. Santos², Oldemar Cardoso³, José R. Santos Júnior⁴, Carmem C. Silva⁴, Valter J. Fernandes Júnior¹ e Antonio G. Souza²¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil²Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, Paraíba, Brasil³Proquinor, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil⁴Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, BrasilE-mail: martamaria8@yahoo.com

RESUMO

O biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Nos óleos vegetais, o aquecimento pode ocasionar reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos, demonstrando a importância de se estudar o comportamento térmico. Neste trabalho objetivou-se estudar o processo de degradação térmica do biodiesel de mamona em diferentes tempos. A presença de um maior teor de hidroxiácidos no óleo de mamona se reflete nas suas propriedades coligativas. O processo de degradação térmica do biodiesel alterou seu perfil de decomposição sugerindo a formação de compostos intermediários.

INTRODUÇÃO

O óleo de mamona é um triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, o qual constitui cerca de 90% dos ácidos graxos presentes na molécula sendo os 10% restantes constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos e linoléicos. Devido esta composição química peculiar, o óleo de mamona torna-se altamente valioso para fins industriais.

A utilização de biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. Estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio. Os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas. O País poderia enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de desenvolvimento limpo, já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "sequestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial.

Neste trabalho objetivou-se estudar o processo de degradação térmica do biodiesel de



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

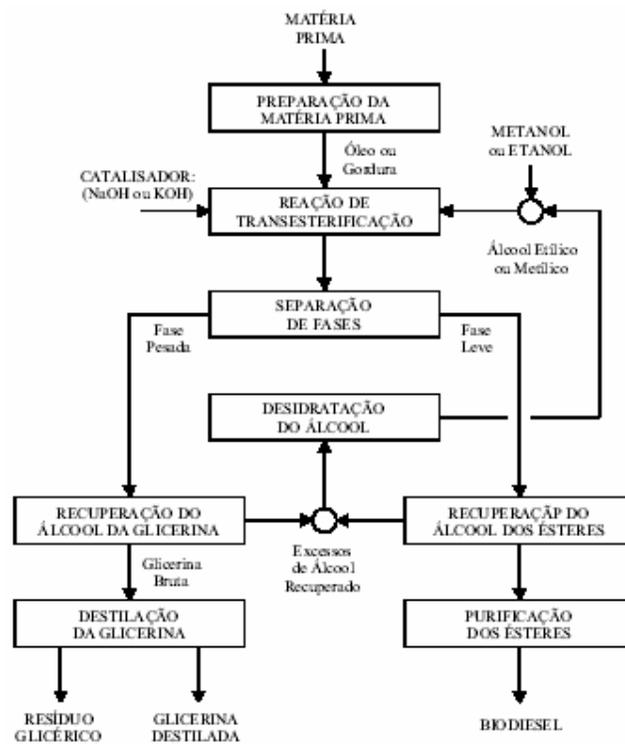
Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

mamona em diferentes tempos de degradação.

MATERIAL E MÉTODOS

O óleo de mamona foi convertido em biodiesel através da reação de transesterificação alcalina. Na reação de transesterificação utilizou-se metanol como agente transesterificante na razão molar de 6/1 (álcool/óleo) e 1% de hidróxido de potássio (Fluxograma 1). Após os processos de decantação e purificação, o biodiesel foi caracterizado por Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial.



Fluxograma 1. Fluxograma genérico de produção do biodiesel

No estudo da degradação térmica do biodiesel de mamona, o biodiesel foi aquecido a 210 °C, sendo retiradas alíquotas após tempos que variaram de 1, 12, 24 e 48 horas. A caracterização térmica foi realizada antes e após a degradação.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma Termobalança, sob atmosfera de ar, utilizando o método dinâmico de análise, na razão de aquecimento de 10 °C/min. e intervalo de temperatura de 28-500 °C.

As curvas calorimétricas (DSC) foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial, sob



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 28-500 °C, na razão de aquecimento de 10 °C/min..

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica do óleo de mamona apresentou três etapas de decomposição térmica, as quais são consecutivas e foram atribuídas a decomposição dos ácidos graxos, nas temperaturas de 283-435 °C, 435-496 °C e 496-597 °C apresentando 0,48% de resíduo (Figura 1). A curva calorimétrica do óleo de mamona apresentou duas transições endotérmicas atribuídas ao processo de decomposição dos ácidos graxos nas temperaturas de 379 °C e 427 °C apresentando entalpias de 143,78 e 15,70 J/g (Figura 1).

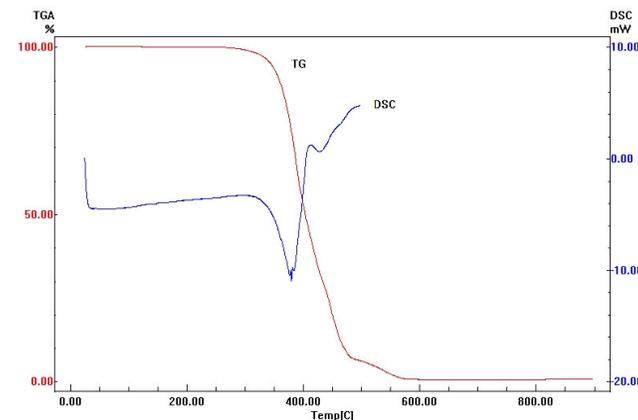


Figura 1. Curvas TG/DSC do óleo de mamona

A curva termogravimétrica do biodiesel de mamona não-degradado apresentou duas etapas de decomposição térmica atribuídas à decomposição dos ésteres (Figura 2). A amostra degradada por 1 h apresentou o mesmo número de etapas de decomposição térmica, sendo que com o aumento do tempo de degradação ocorreu mudança no perfil termogravimétrico acrescentando uma etapa de decomposição térmica, sugerindo a formação de compostos intermediários (Tabela 1). A curva calorimétrica do biodiesel de mamona não-degradado apresentou duas transições endotérmicas atribuídas à decomposição dos ésteres (Figura 3). O aumento do tempo de degradação provocou alargamento nos picos correspondentes a decomposição (Tabela 2).



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

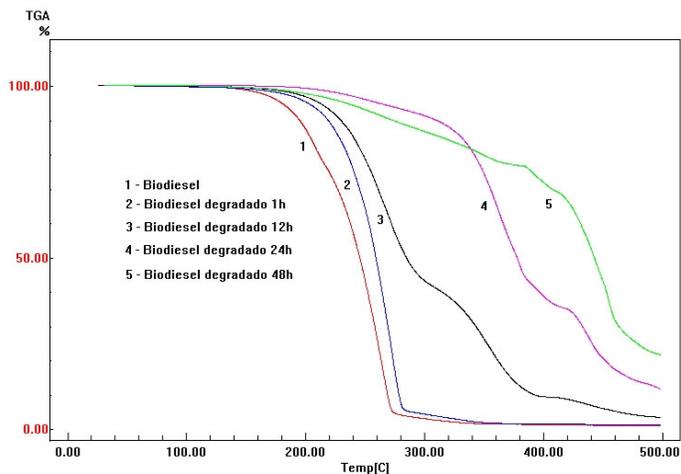


Figura 2. Curvas TG do biodiesel de mamona degradado e não-degradado

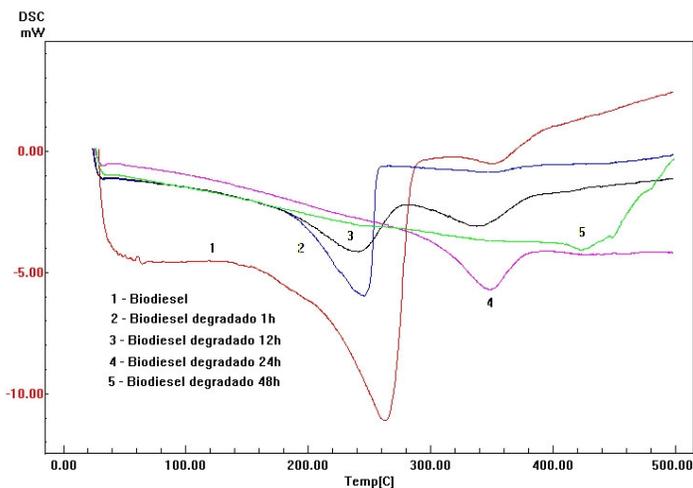


Figura 3. Curvas DSC do biodiesel de mamona degradado e não-degradado

Tabela 1. Etapas de decomposição térmica das amostras de biodiesel

Dados TG	Biodiesel	Degradada 1h	Degradada 12h	Degradada 24h	Degradada 48h
Temp. (°C)	154,40-218,13	163,60-290,91	163,68-309,48	182,89-287,95	167,47-316,48
Perda de massa (%)	22,51	93,98	58,14	7,15	14,44
Temp. (°C)	218,14-353,00	291,70-356,50	309,97-404,41	288,60-389,99	315,68-383,57
Perda de massa (%)	74,63	3,13	31,78	50,10	8,34
Temp. (°C)			405,24-498,47	389,99-419,04	384,42-412,42
Perda de massa (%)			5,89	7,37	7,47
Temp. (°C)				419,91-487,70	412,42-450,03
Perda de massa (%)				21,90	25,44
Temp. (°C)					450,03-498,61
Perda de massa (%)					22,07

Nas amostras degradadas por 1, 12 e 24 horas com o aumento do tempo de degradação as



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

perdas de massa da 1ª etapa de decomposição diminuem e as perdas de massa da 2ª etapa de decomposição aumentam, sugerindo a formação de compostos de maior peso molecular, que se decompõem em temperaturas mais altas.

Tabela 2. Transições entálpicas das amostras de biodiesel

Dados DSC	Biodiesel	Degradada 1h	Degradada 12h	Degradada 24h	Degradada 48h
Temperatura de pico (°C)	263,02	246,46	240,91	349,31	423,66
Entalpia (J/g)	262,62	411,31	182,12	126,08	67,53
Temperatura de pico (°C)	351,82	344,65	338,37	496,13	
Entalpia (J/g)	15,80	19,85	67,10	8,32	

Nas amostras degradadas o teor de enxofre foi semelhante, exceto no tempo de 48 horas (Tabela 3).

Tabela 3. Teor de enxofre das amostras de biodiesel

Dados EDX	Biodiesel	Degradada 1h	Degradada 12h	Degradada 24h	Degradada 48h
Teor de S (%)	0,0	0,024	0,024	0,025	0,0

CONCLUSÕES

O biodiesel não-degradado apresentou estabilidade até 150 °C. A presença de um maior teor de hidroxiácidos no óleo de mamona se reflete nas suas propriedades coligativas. O processo de degradação térmica do biodiesel alterou seu perfil de decomposição sugerindo a formação de compostos intermediários. A amostra degradada por 48 horas apresentou diferenças no comportamento, provavelmente os compostos intermediários formados se decompõem em tempos maiores de degradação.

*Os autores agradecem ao CNPq/ANP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

Parente, E. J. S.; **Biodiesel**: uma aventura tecnológica. [S.l.]: Unigráfica, 2003.