

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO E BIODIESEL DE PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas* L.) TRANSESTERIFICADO VIA CATALISE COM IODO SUBLIMADO

Hudny Costa do Vale*, Janaílça Alves pereira de Melo, Adriana Paula Batista dos Santos,
Anne Gabriella Dias Santos, Luiz Dí Souza, Luiz Gonzaga de Oliveira Matias

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

RESUMO

Esse estudo permitiu produzir biodiesel a partir do óleo de *Jatropha*, utilizando iodo sublimado como catalisador. Foi realizado a caracterização físico-química do óleo e do biodiesel, por meio de análises de densidade, acidez, ácidos graxos livres, água e sedimentos, e índice de saponificação. Foi possível observar ausência de contaminantes, a acidez do óleo fora das especificações nacionais, e a densidade influenciada pela presença do ácido oléico na composição do óleo.

Palavras-chave: *Jatropha*, iodo sublimado, ácido oléico.

* E-mail: souzaluizdi@gmail.com

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF OIL AND BIODIESEL *JATROPHA* (*Jatropha curcas* L.) CATALYZED TRANSESTERIFIED IODINE SUBLIMATED

ABSTRACT

This study aimed to produce biodiesel from *Jatropha* oil using iodine as a catalyst and sublimated make physicochemical characterization of oil and biodiesel by analyses of density, acidity, free fatty acids, water and sediments and saponification number. By analyzing observed absence of contaminants, the acidity of the oil does not meet national specifications and density is influenced by oleic acid present in the composition of the oil.

Keywords: *Jatropha*, iodine sublimated, oleic acid.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista diminuir a dependência dos combustíveis oriundos do petróleo e a necessidade de inserir no mercado energias limpas, diversas fontes energéticas têm sido estudadas. Nesse contexto, o biodiesel é atraente como combustível alternativo, principalmente, porque é renovável, biodegradável, pode ser produzido por uma infinidade de matérias primas, como diversas oleaginosas, gordura animal, algas e até mesmo de resíduos de esgotos. O mesmo, quando misturado ao diesel mineral até a proporção de 10 %, o substitui sem necessidade de nenhuma modificação no motor já existente.^{1,2}

Dentre as diversas oleaginosas empregadas na síntese do biodiesel, temos a *Jatropha Curcas* L., mais conhecida como pinhão manso, pertencente à família das euforbiáceas, originária da América do Sul, possivelmente do Brasil. Trata-se de um arbusto de crescimento rápido, com raízes curtas e pouco ramificáveis, que fornece grande quantidade de óleo (chegando até 50 % de óleo). Tal óleo, por apresentar toxicidade elevada, não pode ser empregada na alimentação humana. Apresenta algumas propriedades medicinais, onde o látex produzido por esta planta atua como cicatrizante em ferimentos externos e as folhas e amêndoas são altamente purgativas, não sendo recomendado o consumo em excesso. É uma planta perene, resistente às adversidades climáticas, e seu cultivo tem sido utilizado para proteger o solo das intempéries da erosão. As sementes são de fácil armazenamento e a torta

resultante da extração pode servir de adubo orgânico por apresentar alto teor de nitrogênio, fósforo e potássio. Esta oleaginosa é considerada uma matéria prima potencial para a produção de biodiesel, tendo como ácido majoritário na sua composição o ácido oleico.³⁻⁷

A transesterificação é o método mais comum empregado na produção de biodiesel, consiste na reação dos triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, geralmente o metanol ou etanol, e um catalisador, geralmente alcalino, para produzir biodiesel e glicerol; porém, esse método apresenta algumas desvantagens como o fato dos catalisadores homogêneos como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio não poderem ser recuperados e o processo de remoção do catalisador demandar muita água, que ao final do processo estará contaminada.⁸ Além da catálise básica, existe também a catálise ácida, menos usual, que utiliza catalisadores como o iodo sublimado, que por apresentar uma elevada utilidade catalítica pode ser usado na transesterificação de ésteres de diferentes álcoois, incluindo álcoois terciários estericamente impedidos, álcoois primários e secundários, sendo um método eficaz para a esterificação e transesterificação simultânea.⁹ O iodo sublimado vem sendo empregado na síntese de biodiesel por possivelmente atuar como um ácido de Lewis, doando um par de elétrons para que a reação ocorra,¹⁰ sendo designada como catálise heterogênea ácida, porém não se encontra na literatura referências que comprovam o reaproveitamento desse iodo.

Neste trabalho, foi produzido biodiesel a partir do óleo de pinhão manso através de uma reação de transesterificação, utilizando iodo sublimado como catalizador. A caracterização físico-química foi realizada tanto para o óleo quanto para o biodiesel produzido.

METODOLOGIA

A oleaginosa utilizada neste estudo foi fornecida pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA/Cerrados. A extração do óleo se deu a quente, processo soxhlet com hexano como solvente. Inicialmente, as sementes foram trituradas em liquidificador comum, encapsuladas, colocadas no sistema de refluxo (soxhlet) por quatro horas. O experimento foi realizado em triplicata, no qual foi utilizado para cada sachê, aproximadamente 50 g da amostra. Após a extração do óleo, o hexano foi recuperado em um evaporador rotativo Modelo Quimis Q344B2 a baixa pressão.

O teor de óleo foi obtido a partir da equação $\% = \frac{M_i}{M_f} \times 100$, onde M_i é a massa de óleo obtida após a extração e M_f é a massa da semente triturada.

Obtenção do biodiesel

A obtenção do biodiesel deu-se por meio de uma reação de transesterificação, onde o óleo de pinhão manso reagiu com metanol em excesso para favorecer a formação dos ésteres (proporção 1:9), por 24 h, sob refluxo e com temperatura em torno de 65 °C. O iodo sublimado foi utilizado como catalisador na proporção de 1,5 %. Transcorrido o tempo de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e o conteúdo foi diluído com éter etílico. Após a diluição, promoveu-se a lavagem com uma solução saturada de tiosulfato de sódio, pois esta, supostamente forma um complexo estável com o iodo. O processo de lavagem foi realizado duas vezes, em seguida adicionou-se sulfato de sódio anidro para a retirada da água remanescente. O solvente ainda existente (éter etílico) foi extraído com o auxílio de um evaporador rotativo. As massas de óleo e ésteres metílicos foram aferidas para obter o rendimento percentual em massa dos ésteres metílicos de acordo com a Equação $\% = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) \times 100$, onde m_1 é a massa dos ácidos graxos e m_2 é a massa do material após a reação de transesterificação.

Para a determinação das medidas de águas e sedimentos, densidade e acidez, utilizou-se a metodologia descrita pela ASTM (American Society for Testing and Materials), respectivamente D2709, D70 e D664.¹¹⁻¹³ As medidas de índice de saponificação e ácidos graxos livres foram determinadas segundo metodologia descrita pela American Oil Society Chemists (AOCS cd 3-25 e AOCS ca 5a-406, respectivamente).¹⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados obtidos neste trabalho estão mostrados na Tabela 1. O rendimento obtido do óleo de pinhão manso foi de 32,19 %. De acordo com Alves *et al.*,¹⁵ o maior atributo desta oleaginosa é a alta produção de óleo que gira em torno de 27 a 35 %, podendo frutificar por mais de 40 anos. Já Becker,¹⁶ cita uma faixa um pouco mais ampla de 22 a 48%. O valor encontrado neste estudo atende ao citado por ambos os autores. O valor encontrado, também, encontra-se próximo ao relatado por Arruda *et al.*,¹⁷ que citou em seus estudos 37,5 % de óleo,

porém foi muito inferior aos resultados encontrado por Araújo *et al.*,¹⁸ que relatou ter encontrado valores de rendimento de óleo de pinhão iguais a 54,71 % para sementes cultivadas em Crateús no estado do Ceará, 60,69 % para as sementes fornecidas pela EMBRAPA do estado do Piauí e 64,16 % de óleo das sementes de Janaúba no Estado de Minas Gerais. Já o rendimento da reação de transesterificação mostrou-se excelente, 82,61 %.

Tabela 1. Medidas realizadas no óleo e biodiesel de Pinhão Manso e respectivas especificações da ANP.

Análises	Teor de óleo	Teor de biodiesel	Especificações da ANP
Rendimento (%)	32,19	82,61	–
Densidade (g cm ⁻³)	0,880	0,910	0,850 - 0,900
Águas e sedimentos (%)	0	0	0,05
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,22	0,03	0,50
Ácidos graxos livres (mg KOH g ⁻¹)	4,50	0,33	–
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	110,69	61,38	–

Para as medidas de águas e sedimentos, nem o óleo nem o biodiesel de pinhão manso apresentaram esses contaminantes. Sabe-se que o excesso de águas e sedimentos nos biocombustíveis é indesejável já que estes podem vir a ocasionar problemas na vida útil dos filtros e queimadores dos veículos e formar emulsões de difícil remoção. Um dos principais problemas com o excesso de água nos biocombustíveis é que esta pode elevar a acidez, o que facilita a corrosão nos tanques dos veículos.¹⁹ De acordo com a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis),²⁰ o valor máximo permitido para esta medida deve ser inferior a 0,050 % da massa, o que nos leva a observar que as amostras estão de acordo com a norma.

Segundo Moura,²¹ o índice de acidez é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de gordura. De acordo com a ANP, esse valor deve ser inferior a 0,50 mg de KOH por g de gordura; de acordo com os dados observados, o óleo de pinhão manso não atende as especificações. Por outro lado, o valor encontrado para o biodiesel de pinhão manso foi de 0,03 mg de KOH g⁻¹, porém esse biodiesel deve ter sua acidez monitorada durante o período de estocagem. Caso seja observado um aumento desse índice, isso pode nos indicar a presença de água.²² Os valores de ácidos graxos livres encontrados no óleo de pinhão manso foi de 4,5 mg de KOH g⁻¹

¹ de óleo e para o biodiesel foi de 0,33 mg de KOH g⁻¹ de biodiesel. Os valores são bem próximos aos de acidez, indicando que a maioria dos compostos ácidos são ácidos graxos livres.

Segundo Lôbo *et al.*,²² a densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular de suas moléculas; quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, menor será a densidade, e será menor quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Ainda segundo ele, a presença de impurezas também pode influenciar na densidade do biodiesel. Conhecer a densidade de um combustível é indispensável, pois esta afeta diretamente as características de desempenho no motor, influenciando na partida, na pressão de injeção da combustão e na emissão de gases poluentes.²³ O óleo em estudo apresentou densidade igual a 0,88 g cm⁻³, já seu respectivo biodiesel apresentou um valor ligeiramente maior, igual a 0,91 g cm⁻³. Comportamento semelhante ao encontrado por Oliveira *et al.*,²⁴ para o óleo de moringa, porém com ácido majoritário semelhante, o ácido oleico. Segundo este autor, a configuração do ácido oleico diminui a área de contato entre as moléculas, o que dificulta a agregação entre as mesmas e impede o empacotamento pelo aumento do espaço entre as moléculas, resultando em aumento da densidade. Isto, no entanto, é compensado pelo aumento da rigidez da cadeia que facilita o empacotamento e o resultado final é refletido na densidade. No biodiesel o decréscimo das ligações de hidrogênio causado pela esterificação resulta em um ligeiro aumento de densidade, sendo que essa é também influenciada pela degradação do material que produz compostos menores que se empacotam melhor e aumentam a densidade.

O índice de saponificação obtido neste estudo foi maior para o óleo, 110,68 mg de KOH g⁻¹ e menor para o biodiesel, 61,38 mg de KOH g⁻¹, o que era esperado, devido ao aumento da massa molecular a partir da reação de transesterificação, além de diminuir os pontos de reação, levando o índice de saponificação a ser menor no biodiesel. O índice de saponificação também apresenta comportamento inverso ao peso molecular médio dos ácidos graxos, além de ser importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras com alta proporção de ácidos graxos com baixo peso molecular.²⁵

CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos podemos concluir que o teor de óleo obtido encontra-se de acordo com a faixa encontrada por diversos autores para essa oleaginosa; a reação de transesterificação utilizando iodo sublimado como catalisador apresentou um bom rendimento, 82,61 %; ausência de contaminantes no óleo e no biodiesel de pinhão manso (Águas e Sedimentos); a densidade do biodiesel superior à encontrada no óleo; o valor do índice de acidez do óleo está fora daquele recomendado pela ANP, enquanto o valor para o seu respectivo biodiesel apresentou-se aceitável; a reação de transesterificação diminuiu as propriedades de acidez, ácidos graxos e saponificação e aumentou as propriedades de densidade e peróxido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pinto, C. H. C.; Souza, L. D.; Santos, A. G. D.; Oliveira, D. S.; FARIAS, P. N. *Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade*, 1, 2, 2012.
- [2] Wang, H.; Tang, H.; Saley, S.; Ng, K. Y. S. *J Am Oil Chem Soc.* 87, 2010.
- [3] Araújo, L. G.; Souza, K. C. I. *Anhanguera*, 9, 1, 2008.
- [4] Spinelli, V. M.; Rocha, R. B.; Ramalho, A. R.; Marcolam, A. L.; Viira Júnior, J. R.; Fernandes, C. F.; Militão, J. S. L. T.; Dias, L. A. S.. *Ciência Rural*, 40, 8, 2008.
- [5] Ferreira, W. J.; Batista, G. T.; Castro, C. M.; Devede, A. C. P. *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*, 9, 1, 2013.
- [6] Moraes, D. L. Dissertação de Mestrado, Universidade Feral de Campina Grande, Brasil, 2010.
- [7] Guimarães, A. S. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2008.
- [8] Pradana, F.; Putri, E. M. M.; Rachimoellah, M.; Santoso, N. *Global Journal of Researches in Engineering Chemical Engineering*, 12,2, 2012.
- [9] Ramalinga K.; Vijayalakshmi P.; Kaimal T. N. B, *Tetrahedron letters*, 43, 5, 2002.
- [10] <http://www.annq.org/congresso2009/trabalhos/pdf/T68.pdf>. Araújo, A. M. M.; Gomes, A. F.; Evangelista, J. P. C.; Matas, L. G. O.; Souza, L. D. Acessado em: 20 de julho de 2013, às 23:19 hs.

- [11] ASTM D 2709-American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge, 1996.
- [12] ASTM D70-American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method), 2009.
- [13] ASTM D664- American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2009.
- [14] AOCS - American Oil Chemists Society: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 2002.
- [15] Alves, J. M. A.; Soua, A. A.; Silva, S. R. G.; Lopes, G. N.; Smiderle, O. J.; Uchôa, S. C. P. *Agro@mbiente*, 2, 1, 2008.
- [16] Becker, K.; Makkar, H. P. S. *Lipid Technology*, 20, 5, 2008.
- [17] Arruda, F. P.; Beltrão, N. E. M.; Andrade, A. P.; Pereira, W. E.; Severino, L. V. *Bras. Ol. Fibras*, 8, 1, 2004.
- [18] <http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Documento/JatrophaContrataciones/CARACTERIZACIONES-ACEITE.pdf>. Araújo, F. D. da S.; Moura, C. V. D. R da.; Chaves, M. H, 2006. Acesso em: 19 de maio de 2013.
- [19] <http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/9/780-966-9-T1.htm>. Evangelista, J. P. C.; Nunes, A. O.; Santos, A. G. D.; Souza, L. D.; Barros, N. E. L. Acesso em: 19 de maio de 2013.
- [20] [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/maio/panp%2080%20%201999.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/maio/panp%2080%20%201999.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vi d=anp:10.1048/enu)> Acesso em: 06 de Novembro de 2013.
- [21] Moura, B. S. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- [22] Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., Cruz, R. S. *Química Nova*, 32, 6, 2009.
- [23] Cavalcante, R. M. Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

- [24] Oliveira, D. S.; Fonseca, X. D. S.; Farias, P. N.; Bezerra, V. S.; Pinto, C. H. C.; Souza, L. D.; Santos, A. G. D.; Matias, L. G. O. *Holos*, 28, 1, 2012.
- [25] Costa, T. L. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande. Brasil, 2006.

Química: ciência, tecnologia e sociedade