

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE ÓLEO COMERCIAL DE GIRASSOL

CAROLINE TUCHTENHAGEN ROCKEMBACH¹; MARCO A. Z. DOS SANTOS²;
BRUNO NUNES DA ROSA²; CLAUDIO M. P. DE PEREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – tuch.rock@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas

³Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O modelo energético atual que sustenta a sociedade e possibilita o padrão de qualidade de vida geral da população, é baseado no uso de fontes fósseis de energia, como carvão e petróleo, servindo como insumos para geração de energia elétrica, precursor de polímeros e produtos farmacêuticos, mas principalmente, usados como combustíveis no transporte aéreo, naval e terrestre (TÜKENMEZ & DEMIRELI, 2012; LIAO et al., 2011). Contudo, a utilização dessa fonte está ameaçada, pois a profundidade de cada novo poço de petróleo encontrado é maior, aumentando os custos de extração e investimentos necessários para sua obtenção (DUFOR et al., 2012).

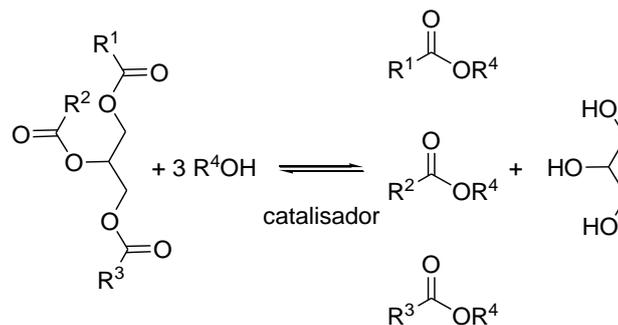
A busca por combustíveis de fontes renováveis vem crescendo com uma grande intensidade para que estes biocombustíveis possam substituir os combustíveis fósseis, devido também à poluição causada com a queima de combustíveis petrolíferos, provocando assim um eminente prejuízo ao planeta. Em particular, o biodiesel é um produto instável quando exposto a altas temperaturas, diferentemente dos combustíveis derivados do petróleo os quais são estáveis em altas temperaturas, mesmo na presença de oxigênio. A oxidação do biodiesel torna-o mais denso devido a hidrogenação das ligações insaturadas, podendo torná-lo impróprio ao uso (RAMOS *et al.*, 2009).

Um importante parâmetro analisado para a qualidade do biodiesel é sua estabilidade quanto à oxidação, sendo esta uma reação de transferência de elétrons ou hidrogênio de um composto para um agente oxidante. Quando o combustível é estocado, o mesmo entra em contato com o ar que atua como um agente oxidante e muitas vezes permanecem expostos a altas temperaturas, o que potencializa a reação de oxidação, formando radicais livres. Alta temperatura e exposição ao ar são fatores que afetam a estabilidade do biodiesel principalmente quando os dois fatores estão presentes ao mesmo tempo (FARMER *et al.*, 1942; YEO, *et al.* 2010).

O objetivo do trabalho consiste em monitorar o processo de degradação térmica do biodiesel de óleo comercial de girassol, forma periódica, por meio de análise Cromatográfica Gasosa por Detecção de Ionização de Chama (CG - DIC) e análise da viscosidade.

2. METODOLOGIA

A reação de transesterificação (Esq. 1) foi realizada utilizando-se 25 mL de óleo comercial de semente girassol da marca Suavit, 13mL de metanol P.A (Synth) e 0,17g de KOH P.A. (Vetec). Os reagentes foram misturados em frasco reacional e sonificados em ultrassom marca SONICS modelo 500 W, o tempo reacional foi de 10 min, com amplitude de 24%.



Esquema 1: Reação de síntese de biodiesel

O total de ésteres convertidos do biodiesel foi determinado segundo a norma EN 14103:2003. O cromatógrafo a gás equipado com injetor *split/splitless*, detector por ionização de chama (DIC) e coluna capilar RTX- Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm). Foram utilizadas as seguintes condições: gás carreador hidrogênio, vazão de 1,2 mL min^{-1} , split 1:50, volume de amostra 1 μL , temperatura programada do forno: temperatura inicial 100 $^{\circ}\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por 0,5 min com rampa de aquecimento em 7 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 175 $^{\circ}\text{C}$, após com aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 190 $^{\circ}\text{C}$ mantendo-se nesta temperatura por 1min indo após a 1,20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$ permanecendo nesta temperatura durante 12 minutos, com tempo total de 60 min, sendo as temperaturas do injetor e detector de 250 $^{\circ}\text{C}$. A integração foi ajustada de forma a incluir todo o intervalo compreendido entre os picos identificados como os ésteres metílicos dos ácidos margárico (C14:0) e nervônico (C24:1).

Para a determinação da viscosidade do biodiesel proveniente de óleo vegetal refinado foi utilizado um viscosímetro da marca Saybolt – modelo Q288SR. Esse viscosímetro atende as normas ASTM-D-88 e ABNT-MB326 - método para determinação de viscosidade de combustíveis foi usado uma temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ na determinação da viscosidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). O procedimento realizado consistiu em utilizar 60 mL de amostra, a qual foi inserida no tubo saybolt, aquecendo o banho, sob esta temperatura. Após a o aquecimento, abriu-se o tubo, medindo o tempo de escoamento deste volume de amostra através de um orifício padronizado. O tempo de escoamento dos 60 mL de amostra nas condições padronizadas de ensaio é a viscosidade saybolt na temperatura de equilíbrio térmico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de conversão dos ácidos graxos em metil ésteres seguiram a Norma Européia - EN 14103, obteve-se uma conversão de 97,4 % superando o valor mínimo de 96,5 % estipulado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

A composição de ácidos graxos pode ser utilizada como indicador da estabilidade oxidativa do biocombustível. O perfil de ácidos graxos foi realizado por comparação ao padrão C8C24 e o cálculo de porcentagem por área normalizada. Após 65 dias de armazenamento em estufa a 50 $^{\circ}\text{C}$ observou-se variação na concentração dos ácidos graxos presentes na amostra, a concentração de ácido linolêico (C18:2n6c) passou de 56 % para 41,6 %, gama-linolênico (C18:3n6) de 0,34 % para 0,27 %, alfa-linolênico (C18:3n3) de 1,74 % para 0,78 %. Com a diminuição dos poliinsaturados houve um considerável aumento dos monoinsaturados como o ácido palmitoléico (C16:1) o qual variou de uma concentração de 0,13 % para 0,21 %, assim como o ácido oléico (C18:1n9c)

que aumento de 26,9 % para 36,8 %, assim como a concentração do ácido palmítico (C16:0) também foi aumentada de 7,4 % para 10,7 %. Acarretando assim em um aumento na viscosidade do biodiesel, a qual passou de 4,06 para 9,09 mm²/s, conforme Figura 1.

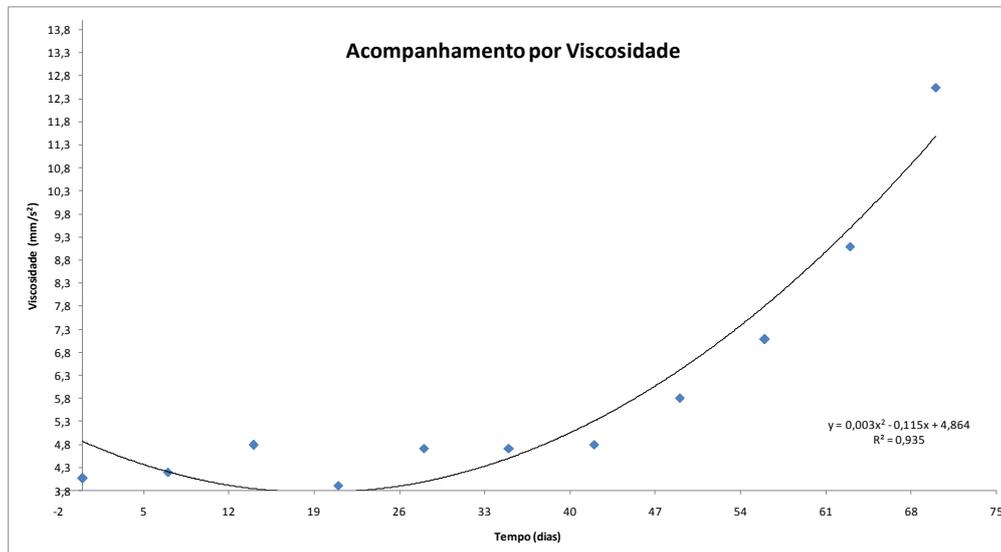


Figura 1: Acompanhamento oxidativo por viscosidade

O aumento da viscosidade pode levar a um empacotamento mais efetivo das cadeias carbônicas dos ácidos graxos, liberando parte dos resíduos do biodiesel e aumentando assim a possibilidade de entupimento dos motores. LÔBO *et al.*, 2009

4. CONCLUSÕES

As metodologias utilizadas para monitoramento da estabilidade do biodiesel se mostraram eficiente para este fim, através dos resultados obtidos verificou-se a importância do acompanhamento cromatográfico para averiguar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

O acompanhamento da viscosidade, uma característica físico-química do biodiesel, se mostrou fácil e eficiente, pois ao avaliar a viscosidade do mesmo pode-se inferir sobre sua qualidade, descartando os produtos com esta característica acima da estipulada por lei, 6 mm²/s Resolução 14/2012 da ANP

A partir deste estudo infere-se a necessidade de novas pesquisas relacionadas a compostos os quais possam estabilizar/retardar o processo de degradação deste combustível renovável.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DUFOUR, J. ; IRIBARREN, D. Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich wastes. **Renewable Energy**, v.38, n.1, p.155-163, 2012

EN14103:2003; Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. European Committee for Standardization: Brussels, 2003.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A. **Transactions of the Faraday Society**, v.38, p.348-356, 1942.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. Brasília, 2005. v.1, 4 ed.

LIAO, J., SIHLER, H.; HUEY, L.; NEUMAN, A. A comparison of Arctic BrO measurements by chemical ionization mass spectrometry and long path-differential optical absorption spectroscopy. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v.116, n.14, p.1984–2012, 2011

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, p.1596-1599, 2009.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v.100, n.1, p.261-268, 2009.

Site da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustíveis - ANP. Acessado em 13 jul. 2014. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=470>.

TÜKENMEZ M., DEMIRELI E. Renewable energy policy in Turkey with new legal regulations. **Renewable Energy**, v.39, p.1-9, 2012.

YEO, J.D.; JEONG, M.K.; PARK, C.U.; LEE, J. Comparing Antioxidant Effectiveness of Natural and Synthetic Free Radical Scavengers in Thermally-Oxidized Lard using DPPH Method. **Journal Of Food Science**, v.75, n.3, p.C258-C262, 2010.