

Efeito do refino de óleo de girassol na estabilidade oxidativa do biodiesel

Vanessa Santos Tardem (UFRRJ, vanessatardem@yahoo.com.br), Fernanda Freire de Jesus (UFRRJ, nandasussa@msn.com), Gabriela Reis Back (Embrapa Agroindústria de Alimentos, gabriela@ctaa.embrapa.br), Rosemar Antoniassi (Embrapa Agroindústria de Alimentos, rosemar@ctaa.embrapa.br), Adelia F. Faria-Machado (Embrapa Agroindústria de Alimentos, adelia@ctaa.embrapa.br), Sidinea Cordeiro de Freitas (Embrapa Agroindústria de Alimentos, sidi@ctaa.embrapa.br), Humberto R. Bizzo (Embrapa Agroindústria de Alimentos, bizzo@ctaa.embrapa.br).

Palavras Chave: Rancimat, óleo, oxidação, refino, biodiesel.

1 - Introdução

O biodiesel, como os óleos vegetais, estão sujeitos à oxidação, que reduz sua qualidade e o tempo de vida útil do produto, considerando-se que os compostos resultantes da oxidação podem polimerizar e se depositar nas partes internas do motor.

A qualidade do óleo quanto à presença de impurezas como umidade, fosfolipídios e ácidos graxos livres interferem na síntese por transesterificação gerando reação incompleta, menor rendimento, com conseqüente resíduo de óleo no biodiesel¹.

Para evitar síntese incompleta e emulsificação e dificuldade na separação de fases, as matérias-primas utilizadas na síntese de biodiesel são óleos parcialmente refinados ou óleos brutos com baixos teores dos compostos citados acima.

Para se verificar a estabilidade de um óleo ou a sua suscetibilidade à oxidação, a amostra é submetida a um teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, pela elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação, mas o aquecimento é o meio mais utilizado e mais eficiente para acelerar a oxidação, sendo o Rancimat um dos equipamentos mais utilizados para determinação de estabilidade oxidativa².

Neste trabalho, o biodiesel produzido a partir de rota metilica utilizando-se como matéria-prima óleo de girassol de diversas etapas de refino foram avaliados quanto à estabilidade oxidativa no Rancimat.

2 - Material e Métodos

Foram utilizados como matéria-prima, óleos bruto, desodorizado e parcialmente refinado, obtidos de duas empresas produtoras de óleo de girassol no mercado brasileiro.

A degomagem foi realizada em escala de laboratório, com ácido cítrico 0,05% e de 0,5 a 2% de água dependendo do teor de fosfolipídios do óleo bruto, na temperatura de 70°C, por 30 minutos de contato sob agitação. Em seguida o óleo foi centrifugado a 4600 RPM.

A síntese de biodiesel foi realizada em reator encamisado para controle de temperatura. O óleo foi pesado por diferença e transferido ao reator. O catalisador (NaOH) foi triturado e transferido com auxílio do metanol. A reação foi realizada a 300 RPM e 55°C. A relação molar (metanol:óleo) e a concentração de catalisador variaram de acordo com um delineamento experimental. O tempo de reação foi de 1 hora. Após a neutralização do biodiesel e separação das fases, o solvente foi removido em rotaevaporador e o biodiesel armazenado em freezer.

A análise de estabilidade oxidativa (OSI) foi realizada no Rancimat 679 de Metrohm, com 5 gramas de amostra, temperatura de 110°C e fluxo de ar de 10 litros/hora.

Para análise de minerais no óleo, a digestão foi realizada em micro-ondas, pesando-se quantidade máxima de 0,5g da amostra e utilizando-se HNO₃ ou H₂SO₄ e H₂O₂. As amostras foram quantificadas por ICP/OES com curva de calibração de padrões de concentração conhecida para os elementos a serem quantificados, segundo a AOAC³.

A acidez do óleo foi realizada segundo o método Ca 5a 40 da AOCS⁴, e teor de ácidos graxos expresso em % de ácido oléico (AGL).

Para análise de umidade foi utilizado um titulador Karl Fischer 870 KF Titrino Plus da Metrohm, utilizando-se solução de Hydranal e Metanol anidro da SIGMA.

3 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para as matérias-primas utilizadas e para o biodiesel metílico estão apresentados nas Tabelas 1 e 2, sendo que algumas das curvas de condutividade elétrica vs. tempo obtidas na análise por Rancimat são ilustradas na Figura 1.

Os óleos foram analisados também quanto a presença de ferro e cobre que são pró-oxidantes, mas não foram detectados. Os óleos desodorizados de girassol apresentaram baixo OSI de 2,77 e 1,33 horas, devido a características do próprio óleo, e destas amostras não apresentaram adição de antioxidante.

Os resultados de OSI dos óleos brutos foram de 3,27 e 1,17 horas, sendo o maior valor correspondente ao

óleo com maior teor de fosfolípidios, que foi medido como fósforo. Isto é esperado, já que os fosfolípidios podem aumentar a estabilidade do óleo. O baixo teor de fósforo do óleo bruto B, deve-se provavelmente a sedimentação no armazenamento.

O refino levou a uma redução do OSI, podendo ser observada nos óleos refinado e degomado. O óleo neutralizado é favorável para a síntese pela baixa acidez e pela remoção completa de fosfolípidios, entretanto, ocorreu uma queda significativa da estabilidade.

Tabela 1. Características dos óleos utilizados como matéria-prima.

Matéria-prima	Acidez (%)	Fósforo (ppm)	Umidade (%)	Rancimat (hora)
Bruto A	1,51	150	0,083	3,27
Degomado A	1,51	74	0,134	2,25
Desodorizado A	0,11	nd	0,08	2,77
Bruto B	1,95	17,78	0,133	1,17
Neutralizado B	0,12	nd	0,11	0,78
Desodorizado B	0,16	nd	0,099	1,33

Para as amostras de biodiesel, observou-se uma redução do OSI quando comparado a respectiva matéria-prima. Comparando as condições de transesterificação utilizadas, na mesma relação molar, quanto maior a quantidade de catalisador, menor o OSI do biodiesel e quanto maior a relação molar metanol:óleo, menor o valor de OSI do biodiesel.

Tabela 2. Estabilidade oxidativa (OSI) de biodiesel metílico em diversas condições de síntese.

Matéria - Prima	Estabilidade Oxidativa – Rancimat (horas)			
	cat=2,5% RM 15:1	cat=0,5% RM 15:1	cat=2% RM 6:1	cat=1% RM 24:1
Desod. B	0,60	0,85	1,00	0,22
Desod. A	0,60	1,17	0,92	0,67
Neutraliz. B	0,67	0,57	0,42	0,55
Degom. A	1,45	1,63	1,77	1,68
Bruto B	0,67	0,63	0,62	0,62
Bruto A	1,30	1,87	1,37	1,28

RM = relação molar metanol:óleo
Cat = catalisador (NaOH)

A baixa estabilidade do biodiesel etílico de girassol também foi observada por Ferrari e Souza⁵, com resultado de 1,17 horas. Na resolução da ANP⁶, o valor de referência é de 6 horas.

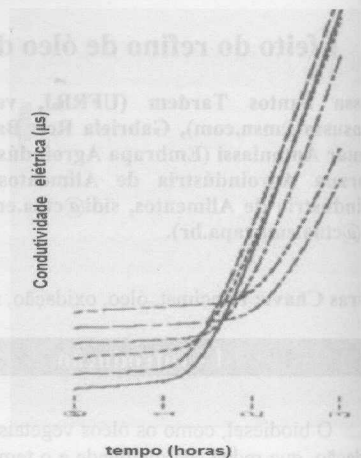


Figura 1. Curva de condutividade elétrica vs tempo no Rancimat.

Apesar dos baixos resultados encontrados, é possível obter óleos de girassol de maior estabilidade, dependendo-se das condições de processamento, com produção de biodiesel com óleos recém refinados, considerando-se que a neutralização promove perda de estabilidade. Apesar dos óleos bruto e degomado apresentarem uma tendência a maior estabilidade, ocorrem muitas perdas e emulsificação na produção de biodiesel com óleos de alta acidez e com maior teor de fosfolípidios, que é um fator que deve ser considerado na escolha da matéria-prima para obtenção de biodiesel.

4 - Agradecimentos

A FINEP e CNPq pelo financiamento do Projeto e a Embrapa pela concessão de bolsas.

5 - Bibliografia

- Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.
- Antoniassi, R. *Boletim do CEPPA* **2001**, *19*, 353.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists, 18 ed., 3ª rev, **2010**.
- AOCS American Oil Chemists' Society. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign: AOCS, **2009**.
- Ferrari, R.; Souza, W. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 106.
- Resolução ANP nº7, de **2008**, *19*, 3.