



INFLUÊNCIA DO BODIESEL DE MAMONA COMO ADITIVO ANTIOXIDANTE AO BODIESEL DE SOJA

Hellyda Katharine Tomaz de Andrade Silva^{1*}; Edjane Fabiula da Silva Buriti¹; Fabíola Correia de Carvalho¹; Amanda Duarte Gondim¹; Valter José Fernandes Júnior¹

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Catálise e Petroquímica - hellyda.andrade@gmail.com

RESUMO – O biodiesel é um combustível alternativo obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias longas. Devido os compostos insaturados, o biodiesel é suscetível ao processo de autoxidação, causado pelo contato com o ar, esta, é uma legítima preocupação no que diz respeito ao monitoramento da qualidade do combustível. O biodiesel de mamona possui uma excelente estabilidade oxidativa devido ao alto teor de ácido ricinoleico (ácido 12-hidróxi-cis -octadeca-9-enóico) na sua composição, quase 90%, em contrapartida apresenta altos valores de massa específica e viscosidade cinemática que acabam limitando seu uso como biocombustível, pois estes não se enquadram as especificações vigentes. Nesse âmbito blends de biodiesel de soja/mamona foram preparadas nas proporções de 20, 40, 50, 60, 80% de biodiesel de mamona, com o intuito de estudar o efeito da adição do biodiesel de mamona sobre o período de indução, massa específica e viscosidade cinemática do biodiesel de soja de baixa estabilidade oxidativa, e qual percentagem atende as especificações da ANP, para que possa ser utilizada como biocombustível, foi observado que as blends compreendidas na faixa de 20 e 40% atenderam as especificações.

Palavras-chave – Estabilidade oxidativa; Rancimat; P-SDC;

INTRODUÇÃO

Biodiesel pode ser obtido de fontes renováveis, como óleos vegetais, através do processo de transesterificação (Monyem et al., 2001 apud Ferrari, 2009; Costa Neto, 2000), no qual ocorre a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (Encinar et. al., 2002 apud Ferrari, 2009). A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva dos óleos de soja e canola (Canakci et. al., 2001 apud Ferrari, 2009), porém, segundo Parente, todos os óleos vegetais podem ser convertidos a biodiesel (Parente, 2003).

Embora suficientemente promissor, o biodiesel obtido por transesterificação é suscetível ao processo de oxidação (Moser, 2009), quando exposto ao ar devido a composição química de cada oleaginosa, o perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras propicia no desenvolvimento da rancidez





oxidativa devido à quantidade de insaturações presente no ácido graxo, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (Robye et. al., 1994 apud Ferrari 2009). A taxa de autooxidação depende do número e da localização de ligações duplas de metilenos interrompidos (Moser, 2009). A rancidez oxidativa afeta a qualidade do combustível, em resultado de longos períodos de estocagem. Portanto, uma legítima preocupação no que diz respeito ao monitoramento da qualidade do mesmo tem sido focalizada sobre os efeitos da oxidação. Dessa forma, manter a qualidade do biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem é um consenso entre produtores, fornecedores e usuários do combustível (Stavinoha et. al., 1999 apud Ferrari 2009). Nesse contexto, apesar de apresentar valores de massa específica e viscosidade cinemática fora das especificações, o biodiesel de mamona exibe uma excelente estabilidade térmica e oxidativa devido ao alto teor de ácido ricinoleico (ácido 12-hidróxi-cis-octadeca-9-enóico) de quase 90% na sua composição (Meneghetti et. al. 2006). Deste modo, o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona torna-se relevante, pois o mesmo pode ser utilizado como aditivo antioxidante em blends com outros de estabilidade térmica e oxidativa mais baixas.

METODOLOGIA

O biodiesel de soja e mamona foram obtidos através da reação de transesterificação utilizando catalisador homogêneo KOH na concentração de 1% m/m e razões molares óleo vegetal/álcool metílico de 1:6 e 1:9, respectivamente. Após o processo de separação, lavagem e purificação, as blends foram obtidas nas seguintes proporções: 20, 40, 50, 60 e 80%.

A caracterização físico-química das amostras de biodiesel foi realizada com o intuito de averiguar as condições dos mesmos, visando resultados satisfatórios no que diz respeito à qualidade, conforme as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM), *British Standard* (BS EN) e *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT) de acordo com a Resolução nº7/2008 da Agência Nacional do Petróleo Gás e Biocombustíveis (ANP). A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a norma ASTM D1298, fazendo uso de um densímetro digital de bancada, da marca METTLER TOLEDO, modelo DE-40. A viscosidade cinemática foi medida à temperatura de 40°C, de acordo com a norma ASTM D445, em um viscosímetro automático da marca TANAKA, modelo AKV-202. As amostras foram analisadas em um tubo Lanz-Zeifuchs modificado, com bulbos (C e J), de fluxo reverso, com constantes iguais a: $C = 0,0157 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ e $J = 0,01688 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$. A amostra foi vertida para o viscosímetro e após 15min, estabelecido o equilíbrio térmico do sistema. O ensaio foi realizado como método analítico para identificar a conversão do óleo em ésteres metílicos.

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados conforme a norma Européia (EN 14112), utilizando o equipamento METROHM, modelo Rancimat 843. As amostras foram analisadas sob





aquecimento a 110°C (bloco de temperatura) com taxa de fluxo constante de ar sintético de 10L/h, fator de correção (ΔT) fixado em 0.9°C. O início do término da análise se deu quando a condutividade atingiu 200 μ S.cm¹. A temperatura inicial de oxidação foi determinada utilizando um P-DSC, modelo DSC 204 HP da NETZSCH, sob pressão de 1100 KPa, em atmosfera de ar sintético, modo dinâmico. Inicialmente 10 mg de cada amostra foram pesadas e acondicionadas numa panelinha de alumínio aberta, a análise foi iniciada e submetida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados referentes à caracterização físico-química das amostras de biodiesel de soja e mamona estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que o biodiesel de soja mostrou-se conforme as especificações vigentes da Resolução ANP N°7/2008 em todos os ensaios. Enquanto o biodiesel de mamona apresentou nas figuras Figuras 1a e 1b elevada massa específica e viscosidade cinemática, além de uma elevada acidez, possivelmente atribuída à presença de ácidos graxos livres no biodiesel, os quais podem ser os responsáveis pela água no combustível, uma vez que os ácidos graxos podem ser formados pela hidrólise dos ésteres tanto nos triglicerídeos da matéria-prima como no biodiesel durante sua obtenção (Mahajan et. al., 2006).

Nas Figuras 2a e 2b estão ilustrados os perfis das curvas referentes aos ensaios da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e mamona pelo método Rancimat e P-DSC. Como esperado o biodiesel de mamona apresentou uma elevada estabilidade oxidativa frente ao biodiesel de soja, esse comportamento é corroborado pelos dados do índice de iodo, que indica o número de insaturações do biocombustível, expressando assim, a tendência do mesmo sofrer oxidação.

CONCLUSÃO

O biodiesel de soja apresentou características apropriadas para ser utilizado em motor a diesel, com exceção à estabilidade oxidativa, em contrapartida o biodiesel de mamona exibiu uma elevada estabilidade oxidativa embora tenha apresentado valores de massa específica, viscosidade cinemática e acidez fora das especificações. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de compostos insaturados presentes no biodiesel, menor é a sua estabilidade oxidativa. A adição de biodiesel de mamona como antioxidante no biodiesel de soja é promissora, pois promoveu uma melhora significativa na resistência à auto-oxidação e, por conseguinte, na sua estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. As blends que apresentaram conformidade às exigências da ANP foram aquelas compreendidas na faixa de 20-40%. Desta forma poderão ser utilizadas como substitutas ao diesel fóssil.





REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-537, 2000
- FERRARI, R.A., DE SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 106-111, 2009.
- MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; BOOCOCK, D. G. B. Determining the acid number of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, n.3, p.567-570, 2006.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energy & Fuels**, v.20, p.2262–2265, 2006.
- MOSER, B.R. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.86, p.699-706, 2009.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica Num País Engraçado, Unigráfica: Fortaleza, 2003.

Tabela 1. Caracterização físico-química do biodiesel de soja e mamona.

Propriedades	B100 de Soja	B100 de Mamona	Limites*
Enxofre Total (mg.kg ⁻¹)	0,5	0,3	50
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹)	0,2	0,9	≤ 0,5
Índice de Iodo (g100.l ⁻¹)	126,4	87,693	-
Massa Específica 20°C (Kgm ⁻³)	881,9	920,4	850 - 900
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² s ⁻¹)	4,58	13,03	3,0 – 6,0

* Resolução ANP N°7, 19.03.2008 – DOU 20.03.2008.



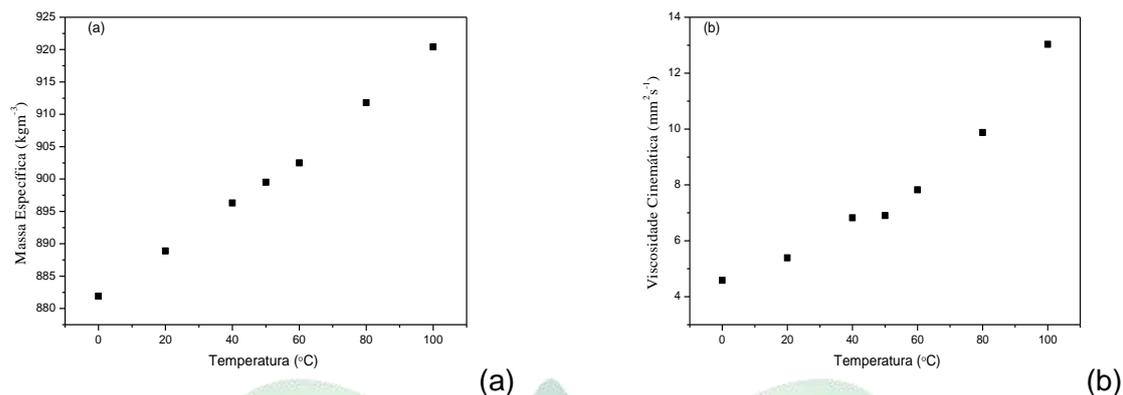


Figura 1 - (a) Massa Específica a 20 °C das Blends Soja/Mamona e (b) Viscosidade Cinemática a 40 °C das Blends Soja/Mamona.

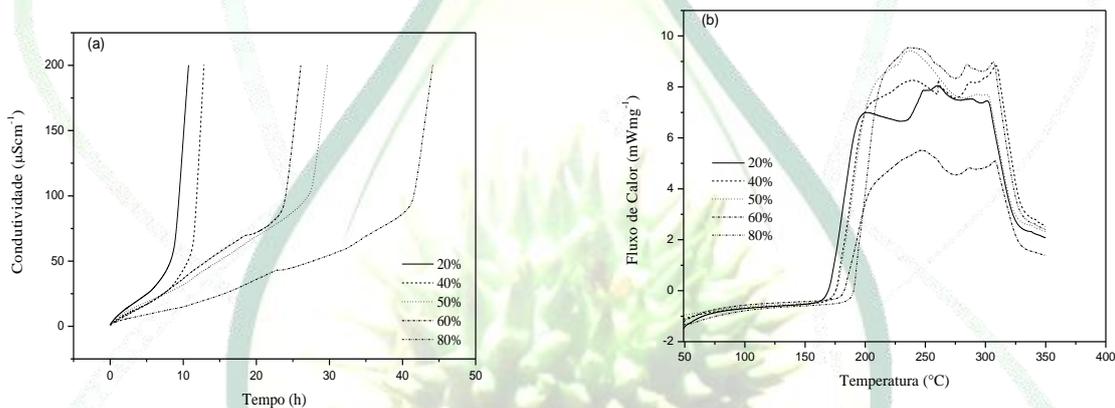


Figura 2 - (a) Sobreposições do perfil condutímetro das blends de soja/mamona quando submetidas ao ensaio de estabilidade oxidativa pelo método EN 14112 e (b) Sobreposições das típicas curvas exotérmicas P-DSC das blends de soja/mamona pelo método dinâmico.

