

BIODIESEL DE SOJA E DE GIRASSOL: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA POR RANCIMAT E DSC

IGOR DE MESQUITA FIGUEREDO^{*1}, RUBÊM SAMUEL FREITAS DE PAULA², RODRIGO SILVEIRA VIEIRA³, CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JÚNIOR⁴, MARIA ALEXSANDRA DE SOUSA RIOS⁵

¹Mestrando em Engenharia Mecânica, UFC, Fortaleza-CE, igormfigueredo@hotmail.com

²Graduado em Engenharia do Petróleo, NPL/UFC, Fortaleza-CE, rubem_sam@hotmail.com

³Prof. Dr. do Depto de Eng. Química, NPL/UFC, Fortaleza-CE, rodrigo@gpsa.ufc.br

⁴Prof. Dr. do Depto de Eng. Química, NPL/UFC, Fortaleza-CE, celio@gpsa.ufc.br

⁵Prof.^a Dr.^a do Depto de Eng. Mecânica, NPL/UFC, Fortaleza-CE, alexandrarios@ufc.br

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2017

8 a 11 de agosto de 2017 – Belém-PA, Brasil

RESUMO: A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel é um dos principais inconvenientes para o uso deste combustível como sucedâneo natural do diesel mineral, que é largamente utilizado para o transporte de cargas via modal rodoviário no Brasil. Focando nesta problemática, o presente trabalho objetivou avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e de girassol via Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC. Na metodologia, o biodiesel foi produzido por rota metílica e caracterizado segundo à norma vigente da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Os resultados mostraram que a maioria das propriedades estiveram dentro dos limites da Resolução ANP N° 45/2014. No estudo da estabilidade oxidativa via Rancimat, o ponto de indução do biodiesel de soja foi de $4,80 \pm 0,16$ horas e do biodiesel de girassol foi de $1,73 \pm 0,18$ horas. Por DSC, o biodiesel de soja também se mostrou mais estável que o biodiesel de girassol, a temperatura de início de oxidação (pico II) foi de aproximadamente $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ – biodiesel de soja – e de $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ – biodiesel de girassol. Ao comparar os resultados das análises em DSC antes e após-Rancimat, os perfis térmicos mostraram-se coerentes no que se refere aos efeitos da modificação química ocasionada pela oxidação acelerada em Rancimat.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, estabilidade oxidativa, DSC, Rancimat.

SOYBEAN AND SUNFLOWER BIODIESEL: EVALUATION OF THE OXIDATIVE STABILITY BY RANCIMAT AND DSC

ABSTRACT: The low oxidative stability of biodiesel is one of the main impediments to use this fuel as a natural substitute for mineral diesel, which is widely used for freight transport via road modal in Brazil. Focusing on this problem, this present work aimed to evaluate the oxidative stability of soybean and sunflower biodiesel via Rancimat and Differential Scanning Calorimetry - DSC. In the methodology, biodiesel was produced by a methyl route and characterized according to the current regulations of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP. The results showed that most of the properties were within the Resolution N° 45/2014 range. About oxidative stability study via Rancimat, the induction point of soybean biodiesel was 4.80 ± 0.16 hours and the sunflower biodiesel was 1.73 ± 0.18 hours. By DSC, soybean biodiesel also showed more stable than sunflower biodiesel, the temperature that represents the beginning of the oxidation process (peak II) was approximately $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ – soybean biodiesel – and $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ – sunflower biodiesel. When were compared the results of the DSC analyzes before and after Rancimat, the thermal profiles were coherent with regard to the effects of the chemical modification caused by the accelerated oxidation in Rancimat.

KEYWORDS: Biodiesel, oxidative stability, DSC, Rancimat.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e social de qualquer país está intimamente ligado com o quanto de energia esse país produz e consome. O grande problema é que, segundo a International Energy Agency – IEA, 80 % do consumo mundial de energia é proveniente de três combustíveis fósseis: petróleo, carvão e gás natural, sendo responsáveis por 98 % da emissão de dióxido de carbono na atmosfera. A substituição desses combustíveis por outros menos agressivos ao meio ambiente se faz necessária a fim de preservar a saúde do planeta Terra.

Nesse contexto, a utilização do biodiesel que é uma mistura de ésteres lineares de ácidos graxos provenientes de óleo vegetal ou gordura animal (Parente, 2003), pode contribuir diretamente com a diminuição da emissão da maioria dos gases poluentes na atmosfera, ao substituir o diesel mineral (Knothe *et al.*, 2006). Além disso, quando o biodiesel é de fonte vegetal, há uma grande contribuição social devido ao fato de estimular a formação de cooperativas e a prática da agricultura familiar para o cultivo das oleaginosas, principalmente a soja (CONAB, 2016).

Porém, apesar do biodiesel possuir diversas propriedades semelhantes ao diesel mineral, a sua baixa estabilidade oxidativa apresenta-se como um inconveniente para utilizá-lo como sucedâneo ao diesel derivado do petróleo. A estabilidade oxidativa do biodiesel está relacionada ao elevado número de insaturações presentes em sua estrutura química. Essa facilidade a oxidação impacta diretamente nas propriedades físico-químicas, ocasionando problemas no manuseio e armazenamento do biodiesel, gerando depósitos e, conseqüentemente, prejudicando o pleno funcionamento do motor diesel (Kumar, 2017).

Portanto, é relevante a investigação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Deste modo, duas técnicas são bastante utilizadas para o estudo mais detalhado da estabilidade oxidativa desse biocombustível, a saber: Rancimat e DSC. O Rancimat corresponde a um método de oxidação acelerada, no qual utiliza-se uma medição indireta (Sharma, 2011). Já o DSC é uma análise térmica que identifica e calcula a entalpia dos fenômenos físico-químicos, que ocorrem quando uma substância é submetida a uma variação de temperatura programada (Bernal *et al.*, 2006).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de biodiesel de soja e girassol foram produzidas por metodologia similar. Utilizou-se a reação de transesterificação entre o óleo vegetal (soja e girassol), com 100 % de excesso de metanol e catalisador homogêneo básico (hidróxido de potássio), com 85 % de pureza. O catalisador foi preparado inicialmente, a partir da mistura de hidróxido de potássio com metanol, o qual esperou-se até que todo KOH fosse dissolvido no álcool. Tal solução foi então adicionada a um balão de fundo redondo, que continha o respectivo óleo vegetal. A reação de transesterificação foi realizada sob intensa agitação e à temperatura ambiente (aproximadamente de 25 °C) por um período de 2 horas.

Após o término da reação, a glicerina foi separada dos ésteres metílicos por decantação e, o meio reacional foi submetido a processos de lavagem com água destilada na proporção de 10 % de volume de água, por massa de óleo vegetal inicialmente utilizada. Para retirar o excesso de álcool, os ésteres metílicos foram aquecidos a 60 °C, por 35 min, sob vácuo. Na etapa final, os ésteres foram filtrados com sulfato de sódio anidro para a retirada de água residual e então, foram submetidos a caracterização físico-química.

A verificação de conformidade do biodiesel produzido e comercializado no Brasil está sujeita aos parâmetros presentes na Resolução ANP N°45/2014. No presente trabalho foram determinados os seguintes parâmetros: índice de acidez (ABNT 14448); viscosidade cinemática à 40 °C (ASTM D445); massa específica à 20 °C (ASTM D4052) e teor de éster por cromatografia gasosa (CG-FID da marca Varian, modelo GC 450 e coluna CP-Wax 52 CB) e teor de água (EN ISO 12937).

Além dos parâmetros supracitados, o presente trabalho teve como objeto principal de investigação a estabilidade oxidativa dos biodieseis de soja e girassol. Os ensaios foram realizados no 893 *Professional Biodiesel Rancimat* da Metrohm seguindo a norma EN 14112. Utilizou-se como condições operacionais: taxa de injeção de ar de 10 L/min, temperatura de 110 ± 0,9 °C e massa de amostra de 3,0 ± 0,2 g. As análises foram realizadas em quadruplicata. O grau de precisão do aparelho para o ponto de indução é de ± 1 % do valor dado em horas. Além da verificação da estabilidade oxidativa por Rancimat, utilizou-se também uma técnica de análise térmica, a Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC –.

As curvas foram obtidas em uma célula DSC 1 500 2624 da Mettler Toledo. Utilizou-se cadinhos de alumínio com cinco furos na tampa, atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL/min, massa de amostra de 6 ± 1 mg, taxa de aquecimento de 10 K/min e faixa de temperatura de 30 a 500 °C. Os gráficos foram plotados utilizando-se o software STAR SW 12.10, disponibilizado pela Mettler Toledo. O equipamento foi previamente calibrado com índio e zinco. A análise foi realizada para as amostras de biodiesel de soja e de girassol antes e após oxidação em Rancimat.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises físico-químicas do biodiesel de soja e de girassol mostraram que praticamente todos os parâmetros apresentaram conformidade com os limites estabelecidos na Resolução ANP N° 45/2014. Os resultados da caracterização físico-química estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados para o biodiesel de soja e de girassol

Propriedades	Limite ANP	Unidade	Biodiesel de soja	Biodiesel de girassol
Índice de acidez	Máx 0,5	mg KOH/g	0,3	0,2
Viscosidade a 40 °C	3,0-6,0	mm ² /s	4,2	4,4
Massa específica a 20 °C	850-900	kg/m ³	882,8	880,6
Teor de ésteres	Min 96,5	%	95,6	98,2
Teor de água	Máx 200	mg/kg	144,2	161,8

Fonte: Autores

No que se refere ao estudo da estabilidade oxidativa, os resultados em Rancimat mostraram que ambos os biodieseis não atingiram o limite mínimo de 8 horas que a ANP exige para a comercialização deste como biocombustível. O ponto de indução (PI) para o biodiesel de soja foi de $4,80 \pm 0,16$ horas, enquanto que para o biodiesel de girassol foi de $1,73 \pm 0,18$ horas. Esse resultado sugere que o biodiesel de soja é mais resistente à oxidação do que biodiesel de girassol. No entanto, já era esperado que o biodiesel puro apresentasse um baixo ponto de indução, pois a grande quantidade de ligações duplas na molécula aumenta o número de locais susceptíveis a oxidação. O fato do biodiesel de girassol ter um PI menor que o biodiesel de soja se refere à grande quantidade do éster linoleato (18:2), que é o derivado do ácido linoleico em maior proporção.

O ácido linoleico possui duplas ligações nos carbonos 9 e 12, gerando uma posição bis-álílica no carbono 11 e, conseqüentemente, facilitando a ocorrência da autooxidação do biodiesel. O ácido linolênico (18:3), mais presente no óleo de soja que no de girassol, mesmo que em pouca quantidade, sofre ainda mais o efeito de autooxidação por possuir duplas ligações nos carbonos 9, 12 e 15, gerando duas posições bis-álílicas nos carbonos 11 e 14 (Knothe *et al.*, 2006). A presença de ácidos graxos com duplas ligações colabora para a diferença no PI entre as amostras de biodiesel.

A caracterização térmica realizada em DSC, complementa o estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel, pois se percebe a partir de qual temperatura o biodiesel começa a oxidar. Na Figura 1 estão apresentados os resultados da análise em DSC – Figura 1a: biodiesel de soja antes e após oxidação em Rancimat e Figura 1b: biodiesel de girassol antes e após oxidação em Rancimat.

Figura 1a – Curvas DSC para o biodiesel de soja antes e após oxidação em Rancimat

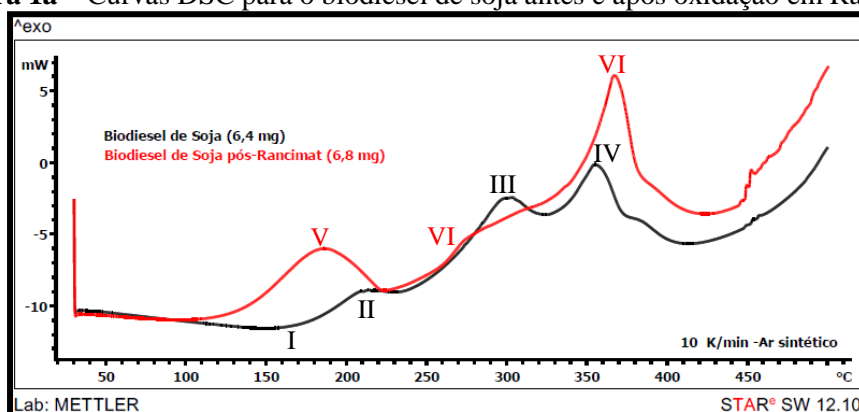
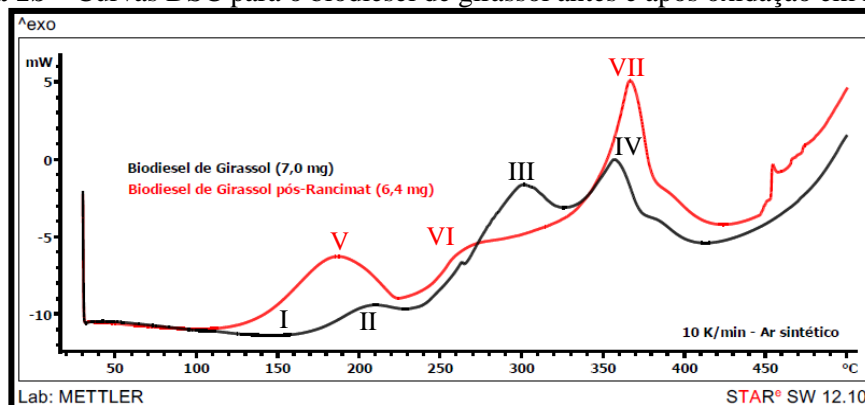


Figura 1b – Curvas DSC para o biodiesel de girassol antes e após oxidação em Rancimat



Fonte: Autores

Considerando os picos orientados para cima como picos exotérmicos e os picos para baixo como endotérmicos, observou-se quatro picos para cada curva de biodiesel (enumerados de I a IV), sendo o primeiro endotérmico e os outros três exotérmicos. Já para os resíduos pós-Rancimat, a curva DSC mostrou apenas três picos exotérmicos (enumerados V, VI e VII).

A análise das curvas DCS mostra que o pico endotérmico I provavelmente corresponde à vaporização dos compostos mais voláteis do biodiesel, enquanto que os picos exotérmicos II, III e IV referem-se à oxidação do biocombustível. A oxidação de ambos iniciou no pico II, por volta de 192 °C para o biodiesel de soja e de 184 °C para o de girassol. O pico III representa a região na qual oxida a maioria dos compostos presentes no biodiesel, visto que este possui a maior área e, conseqüentemente, a maior entalpia, sendo de aproximadamente 532 mJ para o biodiesel de soja e de aproximadamente 490 mJ para o biodiesel de girassol.

Os resíduos do biodiesel de soja e girassol pós-Rancimat também foram submetidos a análise em DSC, com o objetivo de observar a sensibilidade da referida técnica no que se refere a identificação do perfil térmico do biodiesel que sofrera oxidação acelerada em Rancimat. Analisando as curvas vermelhas das Figuras 1a e 1b, observa-se que o pico endotérmico desaparece, o que provavelmente significa que todas as frações mais leves dos biodieseis volatilizaram quando submetidos ao processo de oxidação em Rancimat. O pico V, que corresponde ao início da oxidação, aparece com significativo deslocamento para a esquerda, quando comparado ao pico II, ou seja, o processo inicia a uma temperatura mais baixa, uma vez o biodiesel oxidado é mais instável.

De qualquer forma, o perfil térmico das amostras corroborou com o resultado da análise em DSC, pois o biodiesel de soja oxidado apresentou-se como mais estável, quando comparado ao biodiesel de girassol oxidado. Portanto, a coerência dos resultados em DSC antes e pós-Rancimat é mantida. A alteração que ocorre nos perfis térmicos das curvas em DSC para o biodiesel antes e após a oxidação acelerada, podem ser explicados pelo aparecimento de peróxidos, dienos, ácidos carboxílicos, polímeros e cadeias carbônicas maiores (a partir do rearranjo de moléculas menores), durante o processo de oxidação (Kumar, 2017). Assim, para um estudo aprofundado dos mecanismos de oxidação do biodiesel e identificação dos compostos majoritários formados nesse processo, técnicas auxiliares como FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), RMN (Ressonância Magnética Nuclear) e análise elementar poderiam ser utilizadas.

CONCLUSÕES

O biodiesel de soja e de girassol apresentam-se como alternativas viáveis para serem sucedâneos ao diesel de petróleo, visto que muitas de suas propriedades físico-químicas estão em conformidade com a Resolução ANP N° 45/2014. Além disso, a produção destes biocombustíveis é relativamente simples do ponto de vista operacional. Todavia, quanto a estabilidade oxidativa, o biodiesel de soja e de girassol não atenderam ao requisito de conformidade previsto na resolução, que é de no mínimo 8 horas em Rancimat.

Esse comportamento pode ser observado também nas curvas DSC, uma vez que as mesmas apresentaram mudança no perfil térmico para os biocombustíveis oxidados e não oxidados. Desta

forma, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresenta-se como uma técnica com potencial para detecção da estabilidade oxidativa e conseqüentemente, da conformidade do biodiesel de soja e de girassol. Outra vantagem da técnica é que a mesma pode determinar a variação entálpica (ΔH) dos eventos térmicos envolvidos nos processos de oxidação. Assim, a análise DSC, juntamente com técnicas de caracterização química de compostos (FTIR, RMN e Espectrometria de massas) pode contribuir para a investigação e identificação de moléculas majoritárias formadas nos processos de oxidação e nesta vertente, auxiliar no diagnóstico mais preciso para que se possa atuar com maior eficiência em medidas que visem retardar o processo de oxidação do biodiesel.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Qualidade - Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 (DOU 26/08/2014), 2014. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.10_48/enu >. Acessado em: 22/09/2016.
- Bernal, C., Couto, A. B., Breviglieri, S. T., & Cavalheiro, É. T. (2002). Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais - DSC. Química Nova, Vol 25, No. 5, 849-855.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Vol. 1, n. 3 (2013-2015). Brasília: Conab 2015.
- Figueredo, Igor de Mesquita. Biodiesel de Soja e Girassol : avaliação da estabilidade oxidativa por DSC e Rancimat / Igor de Mesquita Figueredo. – 2017. 64 f. : il. color.
- International Energy Agency – IEA. About, 2016. Disponível em: < <http://www.iea.org/about/> >. Acessado em 31/09/2016.
- Jain, S., & Sharma, M. (2011). Thermal Stability of Biodiesel and its Blends: a Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 438-448.
- Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., & Ramos, L. P. (2006). Manual de Biodiesel. Curitiba: Blucher.
- Kumar, N. (2017). Oxidative Stability of Biodiesel: Causes, effects and prevention. Fuel, 190, 328-350.
- METTLER Toledo. Thermal Analysis – Information for Users. User com. 26, 2007.
- Parente, E. J. (2003). Produtor de Biodiesel. Fortaleza: Edições Demócrito Rocha.