



Avaliação da estabilidade oxidativa das blendas dos biodieseis etílicos de algodão/mamona

Tatiane Potiguara Oliveira¹, Alyxandra Carla de Medeiros Batista², Camila Gisele Damasceno Peixoto³, Amanda Duarte Gondim⁴, Valter José Fernandes Júnior⁵

¹ Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Instituto de Química – tatiane.potiguara@gmail.com

² Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Instituto de Química - alyxandramedeiros@gmail.com

³Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Instituto de Química - camiladpeixoto@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Instituto de Química - amandagondim.ufrn@gmail.com

⁵Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Instituto de Química - valterfernandes@reitoria.ufrn.br

Resumo

A busca por novas fontes de energia, que sejam ecologicamente corretas, cresce a cada dia. Dentre essas energias alternativas, o biodiesel é um dos biocombustíveis que vem tendo destaque na produção mundial. Devido aos compostos insaturados, o biodiesel é suscetível ao processo de autoxidação, causado pelo contato com o ar. O biodiesel etílico de algodão possui estabilidade oxidativa baixa em sua composição, com altos teores de ácidos graxos insaturados 49,9 % m/m ácido linoleico (C18:2), ácido oleico (C18:1) 22,7% m/m. Em contrapartida, O biodiesel de mamona possui uma excelente estabilidade oxidativa devido ao alto teor de ácido ricinoleico (C18:1). Blendas de biodiesel etílico de algodão/mamona foram preparadas nas proporções de 25, 50 e 75% m/m de BIOMAN, para avaliar o efeito da adição do BIOMAN sobre o período de indução e a densidade do BIOALG. Observou-se que as blendas com os maiores teores de BIOMAN foram as mais estáveis oxidativamente.

Palavras-chave: Biodiesel, Mamona, Etílico, Rancimat.

Área Temática: Biocombustíveis.

Evaluation of oxidative stability of blends of biodiesels ethyl cotton / Castor.

Abstract

The search for new energy sources that are environmentally friendly, is growing every day. Among these alternative energy, biodiesel is a biofuel that comes with prominence in world production. Due to the unsaturated compounds, biodiesel is susceptible to autoxidation process, caused by contact with air. The ethyl biodiesel cotton has low oxidative stability in the composition with high contents of unsaturated fatty acids 49.9% w/w linoleic acid (C18:2), oleic acid (C18:1) 22.7% w/w. In contrast, Castor biodiesel has excellent oxidative stability due to the high ricinoleic acid content (C18:1). Ethyl biodiesel blends of cotton / castor were prepared in the proportions of 25, 50 and 75% w / w BIOMAN to evaluate the effect of adding BIOMAN on the induction period and the density of BIOALG. It was observed that the blends with higher levels BIOMAN were more oxidatively stable.

Keywords: Biodiesel, Castor Oil, Ethyl, Rancimat.

Theme area: Biofuels.



1- Introdução

O uso de energias renováveis decorre, principalmente, em razão da possível finitude das reservas de petróleo, da concentração de petróleo em áreas geográficas de conflitos, das novas jazidas em locais onde a extração é onerosa, além da busca do Desenvolvimento Sustentável [SEBRAE, 2007]. O 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 [2013], todos os óleos vegetais podem ser convertidos a biodiesel.

O biodiesel, obtido por transesterificação, apesar de promissor é suscetível ao processo de oxidação [Moser, 2009], quando exposto ao ar devido a composição química de cada oleaginosa. A composição inicial dos ésteres de ácidos graxos que compõem o biodiesel apresenta-se como um dos mais importantes fatores determinantes na estabilidade oxidativa do biodiesel [Waynick, 1985]. Compostos insaturados são significativamente mais susceptíveis a oxidação que os compostos saturados, ou seja, 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 autoxidação 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.

O biodiesel etílico de algodão possui em sua composição altos teores de ácidos graxos insaturados, sendo 49,9 % m/m de ácido linoleico (C18:2) e 22,7% m/m de ácido oleico (C18:1), o que o caracteriza como um biodiesel de estabilidade baixa. Além disso, o biodiesel de algodão etílico tem estabilidade baixa frente ao seu óleo e aos ésteres metílicos [GONDIM, 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 blendas com outros de estabilidade térmica e oxidativa mais baixas. Estudos revelam que a adição de biodiesel de mamona como antioxidante no biodiesel de soja é promissora, pois promoveu uma melhora significativa na resistência à autoxidação e, por conseguinte, na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja [Silva et. al., 2010].

A estabilidade à oxidação é, portanto um parâmetro de grande importância, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente, proposta por Hadorn e Zurcher (1974). Também conhecido como método Rancimat, consiste em expor a amostra a um fluxo de ar purificado (10L/h) a uma determinada temperatura, geralmente à 110 °C. Através do Rancimat, podemos estimar o tempo de estocagem do biodiesel estudado a temperatura ambiente por extrapolação e o período de indução. O Período de indução (PI) é também conhecido como índice de estabilidade a oxidação.

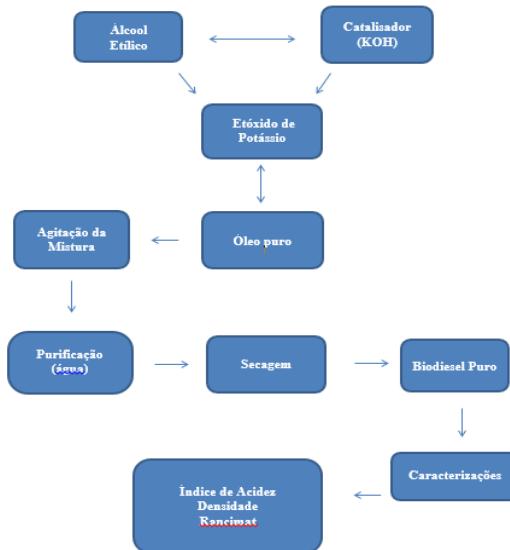


Trata-se de um parâmetro comparativo muito utilizado para o controle de qualidade de matérias-primas e de um processo para avaliar diferentes tipos de óleos, alterações na composição de ácidos graxos, e adição de antioxidantes, entre outros [De Mam, 1984]. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade térmica e oxidativa das blendas dos biodieselos etílicos de algodão/mamona.

2. Metodologia

Os óleos de algodão e mamona passaram pelo processo de transesterificação na rota etílica. Inicialmente foi pesada uma massa de 702,29 g de óleo de algodão e 323,69 g de óleo de mamona. No óleo de algodão foi utilizada a razão molar 1:9 com adição de 1% de catalisador KOH, em relação a massa do referido óleo. No óleo de mamona foi utilizada a razão molar de 1:12 com adição de 2% de KOH. Em ambos foram adicionados as referidas quantidades de catalisador KOH, para serem misturados ao álcool etílico, formando assim o etóxido (Figura 1).

Figura 1 - Processo de síntese dos biodieselos.



Os óleos de algodão e mamona permaneceram em agitação por 2 e 3 horas, respectivamente. Após a reação de transesterificação obteve-se a massa reacional final, sendo retiradas as impurezas na lavagem, ou seja, a etapa final foi a purificação dos ésteres, na qual foram lavados e secos, resultando no biodiesel puro. Foram realizadas misturas do biodiesel de mamona e algodão nas proporções de 25, 50 e 75% m/m.

Definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 2 g de óleo [Moretto e Fett, 1998], o índice de acidez se caracteriza como uma das propriedades químicas dos lipídios que formam os óleos vegetais. Portanto, pesou-se 2 g da amostra em erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutralizada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

solução de NaOH 0,1 mol/L até atingir a coloração rósea. A equação do índice de acidez pode ser visualizada na equação 1.

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{p} \quad [1]$$

Em que:

V= número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1M gasto na titulação;

f= fator de correção de hidróxido de sódio;

p= número de gramas da amostra;

A densidade relativa é a razão da massa de um dado volume de líquido a 20°C pela massa de igual volume de água pura á mesma diferença temperatura a 4°C. O teste de densidade foi realizado em um densímetro digital de bancada, da marca Anton Paar, modelo DMA4500M.

A estabilidade oxidativa das amostras foram realizadas em equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 843), de acordo com a metodologia British Standart EN 14112. As amostras foram analisadas sob aquecimento a uma temperatura de 110°C e fluxo constante de ar 10L/h.

Para determinar o tempo de estocagem (tempo de prateleira) foi realizado o Rancimat a 110, 120, 130 e 140 °C e através do método da extrapolação foi deteminado o tempo de estocagem a 20 °C.

3. Resultados e Discussão

Os índices de acidez para os óleos de algodão e mamona brutos (Tabela 1) foram maiores que seus respectivos biodieseis. Isto é possivelmente atribuído à presença de ácidos graxos livres no óleo, os quais podem ser os responsáveis pela água, uma vez que os ácidos graxos podem ser formados pela hidrólise dos ésteres nos triglicerídeos da matéria-prima.

Tabela 1: Índice de acidez dos óleos e biodieseis.

Amostra	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)
OILALG	4,12
B100ALG	0,46
OILMAN	2,98
B100MAN	0,68

Fonte: próprio autor



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Nas análises de massa específica, foram observados que o B100ALG possui densidade ligeiramente menor que o B100MAN (Tabela 2). Além disso, a medida que as proporções de biodiesel de mamona vão sendo aumentadas, a densidade cresce proporcionalmente. Isso se deve ao aumento do tamanho da cadeia de carbono (número de átomos de carbono) e ao aumento do grau de instauração. Em geral, ésteres etílicos têm cadeias de carbono grandes [GONDIM, 2009]. O biodiesel de mamona tem um grau de instauração baixo, mas a cadeia carbônica de seu principal constituinte, o ácido ricinoleico é bem mais numerosa, o que faz aumentar a densidade nas blendas.

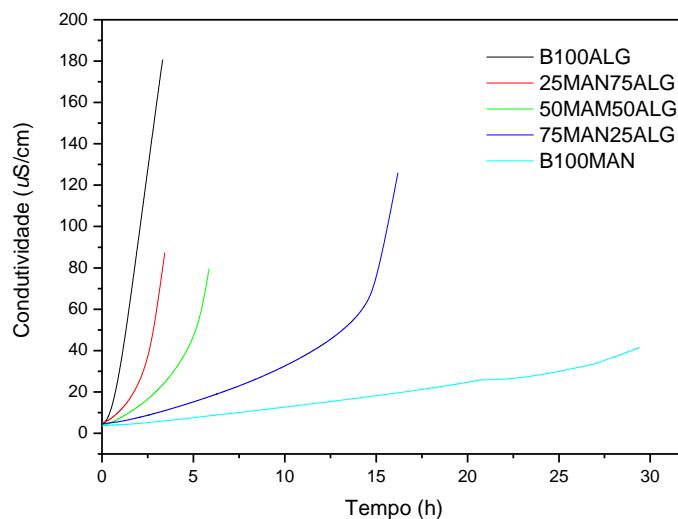
Tabela 2: Densidade dos biodieseis e das blendas.

Amostra	Massa Específica (kg/m ³)
B100ALG	921,7
25MAN75ALG	924,8
50MAN50ALG	927,7
75MAN25ALG	931,2
B100MAN	934,5

Fonte: próprio autor

Na Figura 2, estão ilustradas as curvas do ensaio de estabilidade oxidativa obtida através do Rancimat para o biodiesel de algodão, mamona e para as blendas. O aumento da taxa de oxidação expressa pelo aumento da condutividade, é ocasionado pela formação de voláteis, quando a amostra é colocada em contato com fluxo de ar e submetida à temperatura de 110°C. A Tabela 3 mostra os períodos de indução dos biodieseis e das blendas.

Figura 2: Rancimat a 110°C dos biodieseis de algodão/mamona e suas blendas.





5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Através da Figura 2 e a Tabela 3, pode ser constatado que o biodiesel puro de mamona tem maior estabilidade térmica que o biodiesel de algodão e as blendas. Ao passo que, com o aumento do teor de biodiesel de mamona, a estabilidade oxidativa e o período de indução foram diretamente proporcionais nos resultados obtidos. De acordo com a Resolução ANP Nº 45, DOU 26.8.2014, o período de indução mínimo é de 6 horas, portanto apenas as misturas com 75% de mamona e B100 de mamona atendem a Resolução.

Tabela 3: Períodos de indução dos biodiesels e das blendas a 110°C, por Rancimat.

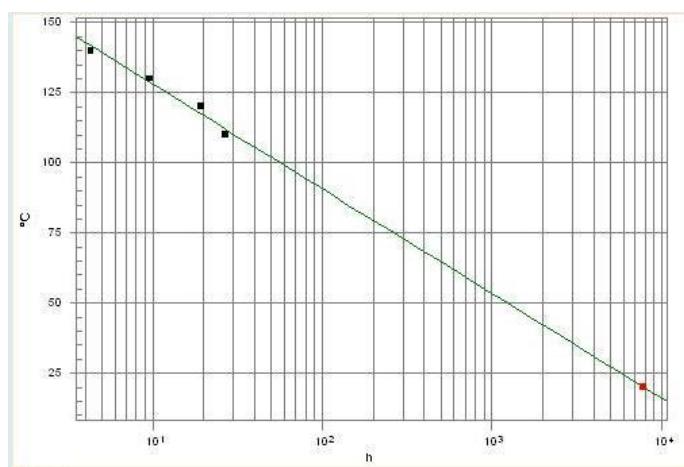
Amostra	Período de Indução PI (horas)
B100ALG	0,17
25MAN75ALG	2,64
50MAN50ALG	5,37
75MAN25ALG	14,83
B100MAN	26,92

Fonte: próprio autor

Através do método da extrapolação podemos determinar o tempo de estocagem para o B100 de algodão, B100 de mamona e suas blendas.

Na figura 3, pode ser observado que o método da extrapolação da blenda 75% mamona e 25% algodão para 20°C.

Figura 3: Extrapolação para 20 °C para a blenda 75% mamona e 25% algodão. Fonte: Próprio autor





A tabela 4 mostra os tempos de estocagem se a amostra fosse mantida a 20°C. Podemos observar que o aumento da concentração de biodiesel de mamona, aumenta o tempo de estocagem.

Tabela 4: Tempo de estocagem (horas) á 20 °C dos biodieseis de algodão e mamona e das blendas

Amostra	Tempo de Estocagem (horas)
B100ALG	0,4
25MAN75ALG	16,0
50MAN50ALG	20,6
75MAN25ALG	58,4
B100MAN	98,4

Fonte: próprio autor

4. Conclusões

Os índices de acidez tanto dos óleos como dos biodieseis ficaram acima do especificado pela Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014, exceto para o B100ALG. Desse modo, o ideal é o óleo apresentar índice de acidez inferior a 0,50. A amostra B100ALG possui densidade ligeiramente menor que o B100MAN, visto que nas blendas as maiores densidades foram de amostras com maior teor de biodiesel de mamona. A amostra com maior estabilidade oxidativa foi da B100MAN, e a menor foi a B100ALG. O biodiesel de mamona se caracterizou como um ótimo antioxidante natural visto no aumento da estabilidade das blendas frente a sua adição.

Referências

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.

DE MAN, J. M.; DEMAN, L. *Automated AOM test for fat stability*. Journal. American Oil Chemists Society, v. 61, n. 3 p.534-536, 1984.

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.

GONDIM, A. D. *Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α - tocoferol e BHT)*. 2009, p 121. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós graduação em Química. Natal – RN.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

HADORN, H.; ZURCHER, K. *Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. Deutsches Ledensmittel Rundschau*, v. 70. p. 57-65, 1974.

MENEGETTI, S. M. P.; MENEGETTI, 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.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

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.

SILVA, H; BURITI, E; CARVALHO, F; GONDIM, A; JUNIOR, V. *Influência do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja*. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB, p. 128-132. 2010.

SEBRAE. *Biodiesel (série de Cartilhas)*. 2007.

WAYNICK, J A. *Characterization of Biodiesel and Oxidation Products*. Technical Literature Review – National Renewable Energy Laboratory (NREL)/TP – 540-39096, 2005.