

EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE ECODIESEIS DE GIRASSOL E ALGODÃO

Vasco de Lima Pinto*, Francisco Adriano Góis de Oliveira,
Luiz Di Souza e Anne Gabriella Dias dos Santos

Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Central, Costa e Silva, Mossoró, RN 59610-090 Brasil

Evolução da degradação oxidativa de ecodieseis de Girassol e Algodão

ABSTRACT

The project prepared ecodieseis B5 and determined their physicochemical properties. The ecodieseis were obtained from biodieseis synthesized with sunflower and cotton oils. It was made and its qualities such as monitoring of possible changes to the characteristics of these materials as a function of storage time at room temperature, analysis via density, surface tension, water and sediment content of acid value and saponification. The results indicated a change in properties as a function of storage time, showing that the material has decreased molecular weight and density and surface tension increased during storage. This is due to degradation causing the breaking chain, increases the mobility and the packaging thereof closer together and increasing the intermolecular interaction. This behavior is common to both ecodieseis, but with different intensities, which is certainly due to their different molecular structures. It can be concluded that the methodology used is suitable for monitoring the quality of ecodieseis and after 13 months of storage, despite the changes observed, the ecodieseis continued with these properties to the extent permitted by law.

Key - words: Biodiesel; Ecodiesel; Oxidative Degradation

* E-mail: vasquinho_apodi@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Segundo Knothe *et al* (2006) “na década de 1970, o mundo viveu uma grande crise energética, em consequência do aumento brusco no preço do petróleo, tornando-se consciente da sua dependência do “ouro negro”.¹ Desta forma vem-se trabalhando no sentido de produzir e aperfeiçoar novas fontes energéticas, dando-se preferência á aquelas que também sejam ecologicamente corretas, como a energia solar, a energia eólica, e a biomassa”. Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis se encontram os biodieséis, combustíveis produzidos a partir de graxas animais (banha ou sebo animal) e óleos vegetais (soja, canola, pinhão manso, girassol, mamona , dentre outros.). O biodiesel apresenta muitas vantagens como ser renovável, praticamente livre de enxofre, biodegradável, ter alta lubricidade, socialmente correto e eficiente como aditivo. Além disso, o biodiesel reduz 78% das emissões de poluentes como dióxido de carbono que é o gás responsável pelo efeito estufa que está alterando drasticamente o clima em escala mundial.^{2,3}

A lei nº 11.097,⁴ publicada em 13 de janeiro de 2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A agência também executa as diretrizes do Conselho Nacional de política Energética para os biocombustíveis. Esta lei prevê a adição do biodiesel ao diesel mineral. O combustível obtido dessa mistura também chamado Ecodiesel pode ter várias proporções de biodiesel, sendo que em janeiro de 2010 entrou em vigência o uso do B5.

De acordo com a Portaria da ANP N°. 003 (2003) a padronização das qualidades físico-químicas das matérias primas e de todas as fases da cadeia produtiva é imprescindível, para a qualidade e para que se obtenham os benefícios desejados com o uso do biodiesel e ou do ecodiesel.⁵ Assim, uma portaria foi publicada para estabelecer as especificações para a produção e comercialização de biodiesel visando proteger os consumidores e o meio ambiente. No entanto, ainda são poucos os estudos comparativos entre os biodieseis/ecodieseis produzidos a partir de diversas matérias-primas, sendo necessário produzir dados sobre os efeitos da adição de biodiesel ao diesel.

Por outro lado, os combustíveis produzidos passam por uma logística de estocagem, distribuição e venda que demoram algum tempo, podendo ter sua qualidade alterada neste período. É necessário, portanto investigar a qualidade dos combustíveis e sua possível degradação em função do tempo de estocagem, sendo que poucos trabalhos se encontram sobre o tema na literatura.⁶⁻⁸ Este trabalho analisou a qualidade físico-química de ecodieseis B5 de girassol e algodão e acompanhou a evolução da degradação oxidativa sofrida por estes com o tempo de estocagem.

METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada no laboratório de ensaios físico-químicos do departamento de química da Universidade do Estado do Rio Grande - UERN, e contou com a colaboração do laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN durante o período de 02/2009 a 02/2010, ou seja, durante 1 ano de estocagem. As análises foram feitas seguindo normas padrões da ASTM ou métodos desenvolvidos ou adaptados neste laboratório de normas padrões.⁹ O diesel mineral puro foi

adicionado ao biodiesel de girassol e algodão na proporção B5, e analisou-se a densidade, água e sedimentos, índice de acidez, tensão superficial e índice de saponificação.

O ecodiesel foi então estocado em recipientes de aço inox que reproduzem as condições encontradas em tanques de combustíveis e as análises repetidas várias vezes durante o tempo de estocagem supracitado. As medidas de densidade e tensão superficial foram feitas num tensiômetro TD1 LAUDA, devidamente calibrado como recomendado pelo fabricante. Elas foram repetidas 5 vezes, considerando-se como resultado a média aritmética das cinco medidas. A determinação de água e sedimentos foi realizada conforme a norma estabelecida da ASTM D2709. As Análises de índice de saponificação e índice de acidez (analisado duas vezes durante a pesquisa) foram feitas por volumetria conforme descrito na literatura estudada.⁹ Todas as medidas foram repetidas e feitas em triplicata, considerando-se a media aritmética como o resultado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram tabelados, tratados matematicamente e plotados em função do tempo de estocagem. Os resultados são mostrados nas Figuras 1, 2, 3 e 4, exceto para a propriedade água e sedimentos, já que ambos os ecodieseis apresentaram valor zero para esta variável, ou seja, estavam livres de contaminantes sólidos e água. Este resultado é muito bom, visto que a presença de água aumentaria a acidez do biocombustível, causando a corrosão do motor e a presença de sedimento prejudica a vida útil do filtro do automóvel.

Com relação à tensão superficial (Figura 1) pode-se perceber que houve um aumento bastante significativo no valor da tensão superficial nos meses iniciais de

estocagem, seguido de um ligeiro decréscimo e estabilização no fim das análises, permanecendo numa faixa de aproximadamente 25 a 27 mN/m para o algodão e girassol respectivamente, valor bem acima ao do início do experimento que foi de 18,46 mN/m para girassol e 18,82 mN/m para algodão. Este resultado indica que o número de ligações secundárias no material aumentou e é ligeiramente maior para o óleo de girassol.

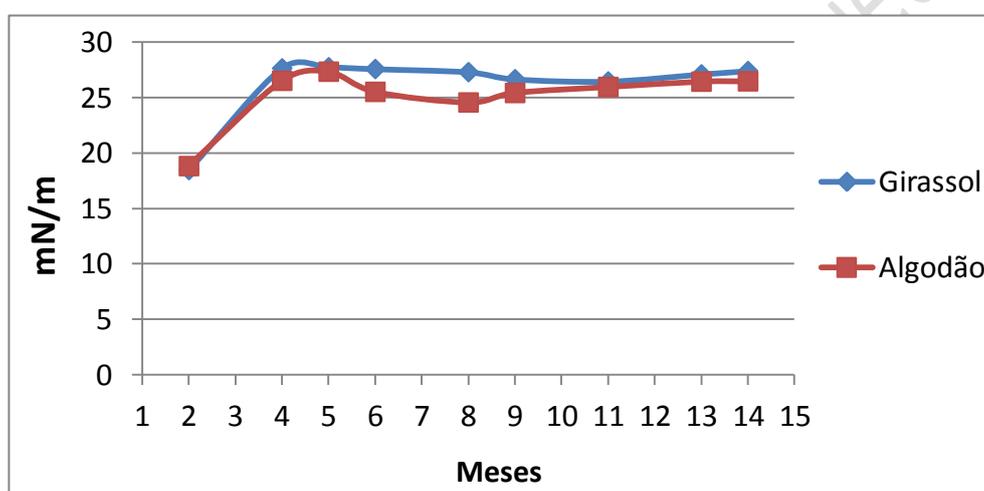


Figura 1: Tensão Superficial em função do tempo de estocagem.

Com respeito à densidade, (Figura 2) observou-se um aumento (grande para o girassol e pequeno para o algodão) nos dois meses iniciais, seguido de um decréscimo no mês seguinte, outro aumento nos 4 meses seguintes e estabilização em 842 g/cm^3 para o girassol e 840 g/cm^3 para o algodão. Estes resultados indicam que houve diminuição no tamanho das cadeias nos dois primeiros o que acarreta aumento de densidade, devido à maior facilidade de empacotamento quando as cadeias diminuem. Em seguida estas cadeias voltam a aumentar e a densidade diminui atingindo um valor mínimo aos 4 meses. A partir daí ocorre um aumento constante nos próximos 3 meses e

a estabilização em valores constantes e diferentes para as duas oleaginosas. Estes resultados indicam que ligações das cadeias são quebradas e refeitas nos 7 meses iniciais causando variações nas massas molares dos compostos presentes no material.

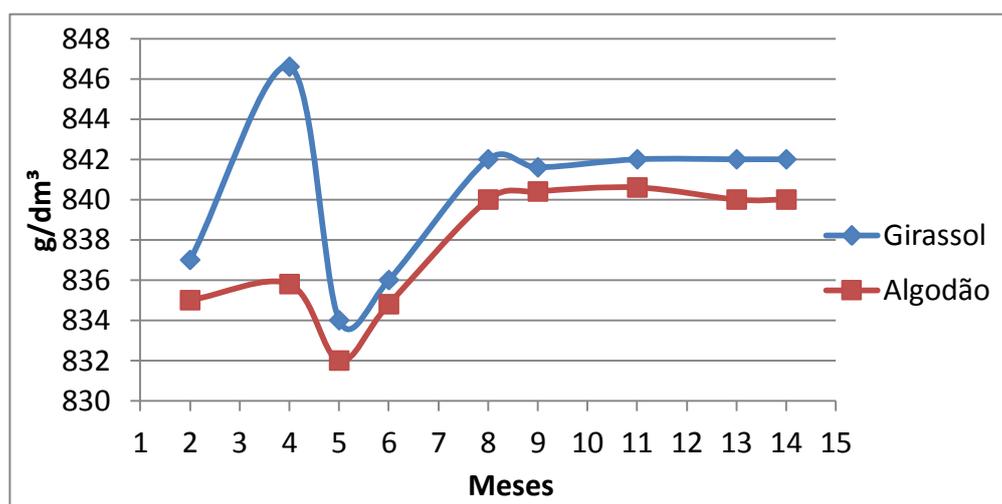


Figura 2: Densidade em função do tempo de estocagem.

A estabilização em um valor maior que os valores iniciais para as duas oleaginosas indicam que o material apresenta compostos de menor massa molecular no final que o material do início do processo. Novamente os valores para o girassol são maiores que o do algodão.

O índice de saponificação (Figura 3) apresentou comportamento inverso ao apresentado pela densidade confirmando os resultados da densidade e a relação da diminuição da densidade com o aumento do tamanho das moléculas. Isto é coerente com o fato do índice de saponificação ser uma propriedade inversamente proporcional ao tamanho das moléculas de ácidos graxos analisadas. Os valores finais são menores que os valores iniciais, confirmando novamente os resultados de densidade e os valores para o algodão são maiores que os do girassol.

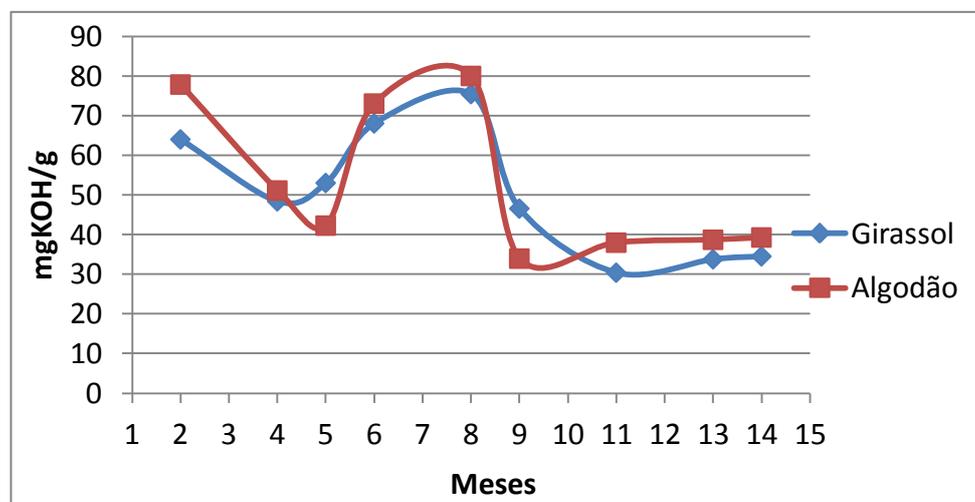


Figura 3: Índice de saponificação em função do tempo de estocagem

Estes resultados mostram que há uma modificação inicial das características dos materiais durante o armazenamento seguido de uma estabilização que permanece praticamente constante os últimos 5 meses do período estudado.

O índice de Saponificação é inversamente proporcional a massa molecular, isso é comprovado pelo aumento dessa propriedade quando a densidade diminui, indicando que neste período ocorre formação de moléculas de maior massa molecular. Estes resultados indicam, possivelmente, que acontece degradação dos componentes presentes em ambos os ecodieseis nos meses iniciais, fazendo com que as moléculas se tornem menores e empacotem com mais facilidade, diminuindo o espaço entre as mesmas e, conseqüentemente, aumentando a atração entre si, o que leva ao aumento da densidade e da tensão superficial observado. Os resultados de tensão confirmam esta interpretação já que eles também aumentam indicando que os compostos estão mais próximos e com isso aumentam a possibilidade de fazer ligações secundárias, principal fenômeno detectado pelas medidas de tensão superficial. Isto ocorre porque a provável quebra de

ligações duplas, ponto preferencial de ataque oxidativo, tanto a quebra de cadeias no início do processo, porém cria-se um ponto reativo que pode causar um aumento da cadeia numa reação subsequente. A quebra das ligações aumenta também a flexibilidade das moléculas formadas facilitando o empacotamento e aumentando a densidade.

O índice de acidez (Figura 4) analisado duas por duas vezes durante o projeto, indica um aumento de acidez entre o sexto e o décimo segundo mês. Como não se detecta a presença de água no material este aumento de acidez só pode ser relacionado com a formação de compostos ácidos durante o experimento devido à cisão oxidativa de ligações e formação de cadeias menores mais ácidas. Esta medida observa-se que ambos estão dentro dos padrões estabelecidos para biodiesel. A diferença é pequena, mas significativa e comprova a mudança na propriedade do material.

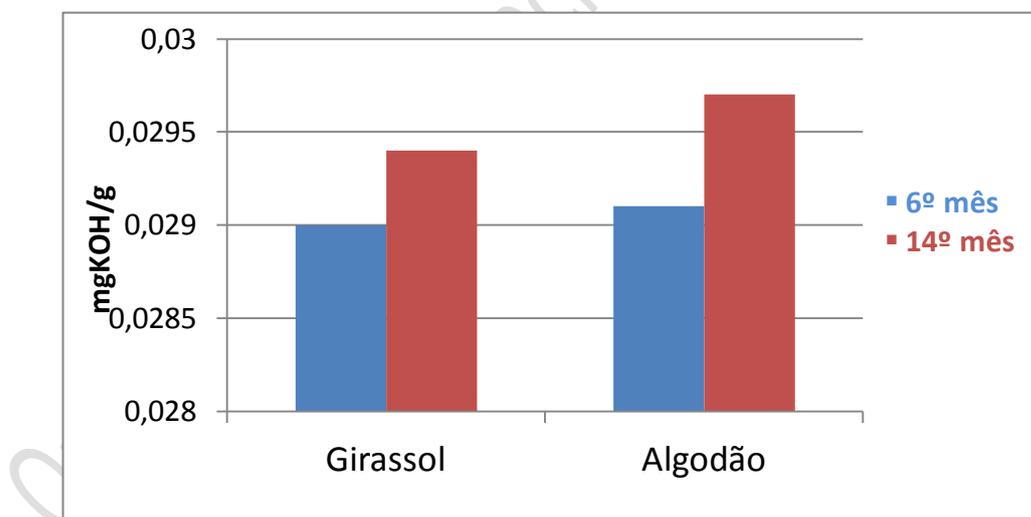


Figura 4: Índice de Acidez em função do tempo de estocagem.

Analisando as estruturas dos dois óleos estudados se comprova que as intensidades diferentes observadas nos dois biodieséis podem ser devido às diferentes composições das estruturas presentes nos mesmos, especialmente, em relação à

presença de duplas ligações (Tabelas 1 e 2). Santos *et al* (2010),⁶ verifica que neste caso o óleo de girassol apresenta maior quantidade de compostos com duplas ligações que desencadeiam o fenômeno oxidativo e por isto apresenta maior tensão, densidade e índices de saponificação que o óleo de algodão, ou seja, ele é o menos estável. Resultados de outros trabalhos mostram valores parecidos para algodão e confirmam esta menor estabilidade do óleo de girassol que resulta num maior número de cadeias oxidadas e um material final de tamanho menor e mais empacotado, ou seja, com maior densidade.^{11,7,12}

Tabela 1: Valores de referência da composição dos ácidos graxos do óleo de Algodão.

Ácidos Graxos	Valores de Referência (%)
Ácido Linoléico (C18:2)	33,0 – 59,0
Ácido Oléico (C18:1)	13,0 – 44,0
Ácido Palmítico (C16:0)	17,0 – 31,0
Ácido Linolênico (C18:3)	0,1 – 2,1

Tabela 2: Valores de referência da composição dos ácidos graxos do óleo de Girassol.

Ácidos Graxos	Valores de Referência (%)
Ácido Linoléico (C18:2)	55,0 – 75,0
Ácido Oléico (C18:1)	14,0 – 35,0
Ácido Palmítico (C16:0)	3,0 – 10,0
Ácido Linolênico (C18:3)	< 0,3

Outro resultado que deve ser destacado é o fato de que os valores de tensão superficial e densidade do início da pesquisa sofrem um aumento comparado com o

resultado final e o índice de saponificação sofre uma diminuição. Isto confirma a idéia de que ambos os materiais estão sofrendo degradação, pois com moléculas menores a mobilidade das mesmas aumenta e melhora o empacotamento, com isso as moléculas se aproximam ainda mais, causando o crescimento da atração entre si, confirmando o aumento de tensão e densidade observado. O índice de saponificação responde inversamente, pois as moléculas, embora menores apresentam mais radicais OH que as moléculas encontradas no início da pesquisa devido a oxidação das mesmas, o que causa também aumento da acidez e ratifica os valores de acidez encontrados, mostrando que realmente há um aumento dos locais onde pode ocorrer a reação de saponificação.

Os resultados indicam que nos meses iniciais ocorreu modificação do material em ambos os ecodiesel, ou seja, ocorrendo à quebra de moléculas deixando-as menores e facilitando o empacotamento, o que aumenta as propriedades analisadas. Nos meses seguintes ocorre a formação de novas ligações, ou seja, a formação de compostos maiores, mas estes devem ter maior flexibilidade por que continuam tendo facilidade de empacotamento. A partir do sétimo mês o processo se estabiliza e não se percebe mais mudanças significativas nas propriedades medidas.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pode-se concluir que os ecodiesel sofrem modificações sensíveis nos seis primeiros meses de estocagem com a quebra dos compostos iniciais e formação de novos compostos maiores. O processo está relacionado com a quantidade de ligações duplas presentes no meio e a sua reorganização depois do processo oxidativo dando origem a novas moléculas mais ácidas. Desta forma o ecodiesel de algodão é mais estável a estas alterações que o de

girassol devido à menor quantidade de ligações duplas presentes nos seus principais ácidos graxos. Mesmo com as modificações que ocorreram as propriedades densidade e acidez e água e sedimentos continuam dentro dos limites da legislação permitidos pela ANP para biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao departamento de química pelo fornecimento de alguns reagentes e laboratório utilizados na realização deste estudo e ao CNPq pela Bolsa de PIBIC concedida para a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; Manual de Biodiesel, Editora Edgard Blucher, 1ª edição, páginas 133 à 145, 2006.
- [2] PENIDO, H.R, Biodiesel: debates e propostas. A inclusão social, a preservação ambiental e os gastos econômicos. Disponível no site jus.uol.com.br/revista/texto/6702/biodiesel-debates-e-propostas. Visitado em 07 de fevereiro de 2011 às 17h e 10min.
- [3] SOUZA, L.D; SANTOS, A.G.D.; BARROS NETO, E.L.; NUNES, A.O.; Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN. Anais do I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do biodiesel, Brasília, 2006.
- [4] BRASIL. Presidência da República. Lei 11.097. Brasília: 2005.
- [5] BRASIL. Ministério das Minas e Energia. ANP. Portaria da ANP N°. 003 de abril de 2003.

- [6] SANTOS, A. G. D.; Dissertação de Mestrado. Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino, 2010, Natal – RN.
- [7] TAVARES, M. L. A.; Tese de Doutorado. Análise termo-oxidativa do biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*), 2009, João Pessoa – PB.
- [8] ANTONIASSI, R., Métodos de avaliação de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.
- [9] Norma ASTM, Standard Test Method for Petroleum Products.
- [10] CARVALHO, H.H. e colaboradores – Alimentos: Métodos Físicos e químicos de análises, Ed. Universidade/ UFRGS, 2002.
- [11] GONDIM, A. D. Tese de Doutorado, Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2009, Natal – RN.
- [12] MASUCHI, M. H., CELEGHINI, R. M. S., GONÇALVES, L. A. G., e GRIMALDI, R., Quantificação de tbhq (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. Química Nova Campinas – SP, Vol. 31, No. 5, 1053-1057, 2008.