



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

ESTABILIDADE DO BIODIESEL APARTI DO USO DE ADITIVOS ALTERNATIVOS

Fabiani Soares da Silva¹; Magno Aparecido Gonçalves Trindade²

UFGD/FACTE - Caixa Postal 533, 79804-970 - Dourados-MS, E-mail:
fabianisoares94@hotmail.com

¹Bolsista de Produtividade em Pesquisa da UFGD. ² Orientador, Professor FACET
PIBIC/UFGD.

RESUMO

Os lipídios são constituídos de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos, glicolipídios, fosfolipídios e entre outras substâncias, sendo que grande parte desses constituintes sofre diferentes graus de oxidação. Entretanto, é possível converter esse processo utilizando agentes externos, como antioxidantes. A estabilidade dos óleos utilizados para a produção de biodiesel esta diretamente ligada a qualidade do biocombustível. No trabalho realizado foi avaliado o desempenho do corante Alizarina (ALZ) como aditivo alternativo na estabilização do biodiesel preparado com óleo de soja com a técnica de transesterificação. A degradação do biodiesel foi avaliada por análises físico-químicas mediante o seu índice de acidez e peróxido. Foi estudada a influência do corante adicionado individualmente e juntamente com o antioxidante TBHQ (terc-butilhidroquinona). As amostras analisadas foram submetida à estocagem sob temperatura de 90 °C demonstrando indícios de degradação ao longo das análises.

Palavras-chaves: Antioxidantes; Biodiesel; Aditivo alternativo.

INTRODUÇÃO

A busca de alternativas de energia é de extrema importância. O uso de energia proveniente de biomassa é citado como uma alternativa que contribui para o



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

desenvolvimento sustentável. O biodiesel é um exemplo de aplicação de biomassa como fonte de energia. Apresentando vantagens por ser não tóxico e é proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido pelo processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. Este processo é necessário visando o melhoramento da viscosidade dos óleos vegetais, alternativas como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol, também são empregadas para um melhor resultado neste processo. Entretanto, a transesterificação é a técnica que apresenta um melhor resultado, promovendo a obtenção de biodiesel com propriedades similares às do óleo diesel.

Atualmente grande parte do biodiesel produzido no Brasil é derivada do óleo de soja, utilizando metanol e catalizador alcalino, porém, todos os óleos vegetais, que se enquadram na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformado em biodiesel. O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel em escala comercial, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. Todavia, o etanol é consideravelmente menos tóxico, renovável e produz biodiesel com uma quantidade maior de cetano e lubricidade, contudo, sua grande desvantagem está no fato de promover uma maior dispersão de glicerina no biodiesel.

Para a produção do biodiesel usando a transesterificação, pode ser utilizadas catálises em meio ácido quanto em meio básico, porém, a reação ocorre de maneira rápida na presença de um catalizador alcalino se a quantidade de catalizador ácido for na mesma proporção. Os catalizadores mais eficientes são Hidróxido de Potássio (KOH) e Hidróxido de Sódio (NaOH), o uso de hidróxido de sódio ao invés de metóxido de sódio é preferível preferido por causa dos perigos e inconvenientes do uso de metal de sódio. Assim, um catalizador alcalino como hidróxido de sódio ou potássio produz maior rendimento e seletividade.



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Para conter a oxidação do biodiesel, é de extrema importância a utilização de antioxidante para retardar esse processo. Essa substância pode ser sintetizada ou encontrada em sua forma natural, cuja principal função é reduzir a velocidade de oxidação, prolongando o período que o produto em estocagem necessita para começar o processo de oxidação. Com isso, torna-se necessário o controle destes nestas matrizes a fim de assegurar sua existência e garantir a estabilidade de biodiesel e/ou óleos. Existem vários métodos que são utilizados para a avaliação dos parâmetros de oxidação, entre estes destacam-se a determinação do índice de acidez, iodo e peróxido, bem como o método de Rancimat[®], o qual é aceito pelas normas regulamentadoras como padrão para análises de amostras oleaginosas.

Portanto, neste trabalho avaliou-se a degradação do biodiesel por análises físico-químicas mediante o seu índice de acidez e peróxido. Para tal, foi estudada a influência do corante Alizarina (ALZ) adicionado individualmente e juntamente com o antioxidante TBHQ (terc-butilhidroquinona). As amostras analisadas foram submetida à estocagem sob temperatura de 90 °C e avaliadas em períodos de 8 dias para acompanhar a sua degradação ao longo do tempo de exposição a estas condições.

MATERIAIS E METODOS

Obtenção do Biodiesel

A transesterificação foi o método utilizado para a produção do biodiesel. Para a preparação do metóxido de potássio utilizou-se 1,5 g de hidróxido de potássio (KOH) em 35 mL de metanol, cuja solução foi preparada em banho-maria sob agitação constante e controle de temperatura (45 °C) até a completa diluição de KOH. O óleo de soja foi aquecido em banho-maria sob agitação com o auxílio de barras magnéticas, até atingir a temperatura de 45°C. Em seguida, adicionou-se a solução de metóxido de potássio e a mistura reacional permaneceu em constante agitação por 1,0 h e 30 minutos, sem necessidade de aquecimento. A seguir, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação para melhor visualização da separação do biodiesel formado



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

na parte superior e a glicerina na parte inferior. Após a separação ocorreu o processo de lavagem do biodiesel formado, cujo processo iniciou-se com 50 mL de da solução de ácido clorídrico a 0,5% (v/v), e em seguida uma lavagem com 50 mL da solução saturada de NaCl. Finalmente, com uma lavagem com 50 mL de água destilada obteve-se o biodiesel purificado e pronto para os estudos objetivados no trabalho.

Estudos da Avaliação da Estabilidade Oxidativa

As amostras foram submetidas ao processo de termodegradação, em estufa com temperatura controlada de 90 °C por um período de 1344 horas, para a aceleração da degradação oxidativa. Preparou-se quatro amostras com aditivos de interesse: (Amostra 1) isenta de aditivos; (Amostra 2) corante ALZ (25 mg L⁻¹); (Amostra 3) TBHQ (200 mg L⁻¹) ; (Amostra 4) corante ALZ (25 mg L⁻¹) + TBHQ (100 mg L⁻¹). Durante o processo de oxidação foram coletadas alíquotas, a cada 192 horas, cujos parâmetros de estabilidade foram analisados de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e metodologias reportadas na literatura [FERRARI, SOUZA, 2009; LUTZ, 1985; MORETO, FETT, 1998].

Índice de Acidez

O índice de acidez é um método utilizado para avaliar o estado de conservação do óleo que sofreu degradação dos glicerídeos por aquecimento e presença de luz, na qual a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para a neutralização dos ácidos livres em um grama de amostra. Para a realização das análises, foram pesados cerca de 2,0 g da amostra de biodiesel, em erlenmeyers, e adicionados às devidas soluções e solventes apropriados da mesma. Em seguida, as amostras foram tituladas com a solução de hidróxido de sódio NaOH (0,1 mol L⁻¹) usando 3 gotas do indicador fenolftaleína como indicador. O ponto de viragem foi atingido quando a solução apresentou uma coloração rósea clara persistente por aproximadamente 1,0 min..



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Índice de Peróxido

As amostras de biodiesel também foram analisadas com relação ao seu índice de peróxido, na qual a reação ocorreu pela adição de iodeto de potássio saturado. Neste caso, os íons do iodeto reagem com o peróxido formando I_2 , na presença do indicador amido, apresentando uma coloração azul. Quando titulado com a solução de tiosulfato de sódio $Na_2S_4O_3$, o íon do iodeto reage reduzindo para I^- , causando a perda da cor. Para as análises do biodiesel contendo o antioxidante de interesse, pesou-se 2,50 g da amostra, em erlenmeyers, que foram dissolvidas com solventes apropriados e, deixando-as em repouso por um minuto, logo após, titulou-se com solução de tiosulfato de sódio ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$) sob constante agitação com o auxílio de barras magnéticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se na análise do índice de peróxido que, inicialmente, sob temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1344 horas (Fig.1), na amostra isenta de aditivos ocorreu um aumento significativo deste parâmetro, indicando que houve a formação de peróxido. Entretanto, para a amostra de biodiesel contendo o corante ALZ (25 mg L^{-1}), o índice de peróxido foi inferior a amostra de controle, sendo seus valores foram semelhantes aos da amostra contendo apenas o antioxidante convencional TBHQ (200 mg L^{-1}). Finalmente, para a amostra contendo a combinação do corante ALZ (25 mg L^{-1}) com o antioxidante convencional TBHQ (100 mg L^{-1}), observa-se que não houve diferença significativa com relação as demais, indicando que em todos os casos, a degradação com relação a formação de peróxido existe, contudo, estes valores foram baixo e não conduzem a uma avaliação conclusiva e precisa deste processo.



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

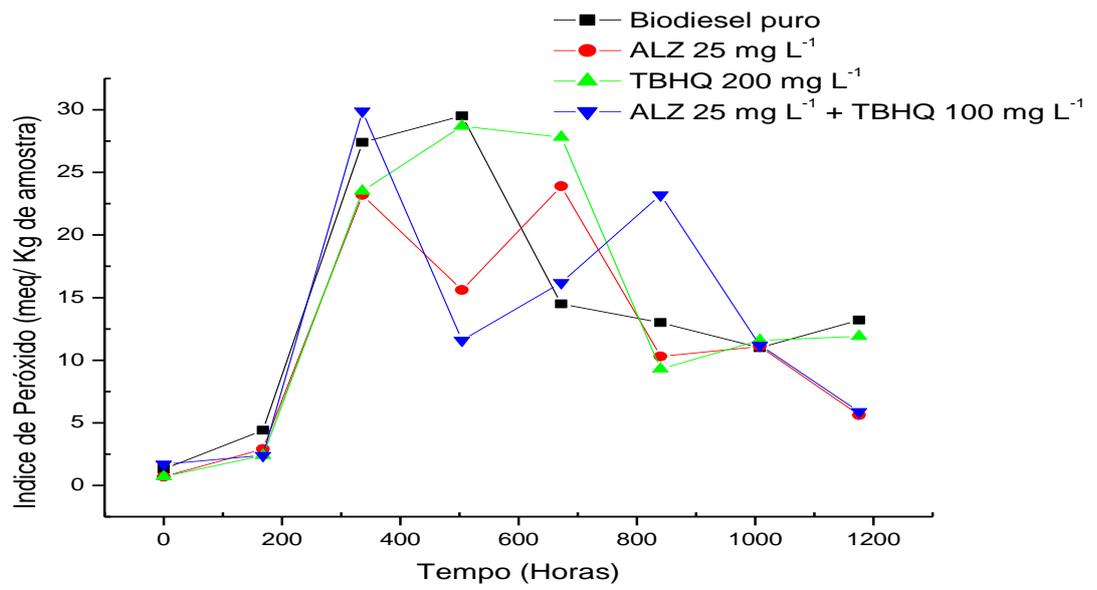


Figura 1. Variação do índice de peróxido ao decorrer do tempo de estocagem, em estufa, sob temperatura controlada de 90 °C para degradação do biodiesel de soja puro, contendo antioxidante TBHQ 200mg L⁻¹, ALZ 25 mg L⁻¹ e o sinergismo do ALZ 25 mg L⁻¹ e TBHQ 100mg L⁻¹ após um período de 1344 horas.

Com o aumento do índice de peróxido, comumente, também é observado um aumento nos valores do índice de acidez. Isso ocorre, devido ao fato de que os ésteres são oxidados para a formação de peróxido que influencia nas reações de degradação durante a formação de ácidos via aldeídos. Nas amostras de biodiesel puro bem como as demais, aditivadas com os aditivos de interesse, a degradação ocorreu lentamente em todo o período de aquecimento à temperatura de 90 °C (Fig.2). Com esses resultados, pode-se presumir que há uma possível instabilidade quando o biodiesel é associado a aditivos, elevando seu IA, ou há ocorrência de erros sistemáticos e aleatórios durante as análises. Além disso, é importante ressaltar que, o corante ALZ possui dois hidrogênios ionizáveis que, podem ser tituláveis com o NaOH e, conseqüentemente, elevar os valores do IA para as amostras aditivadas com este corante.



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

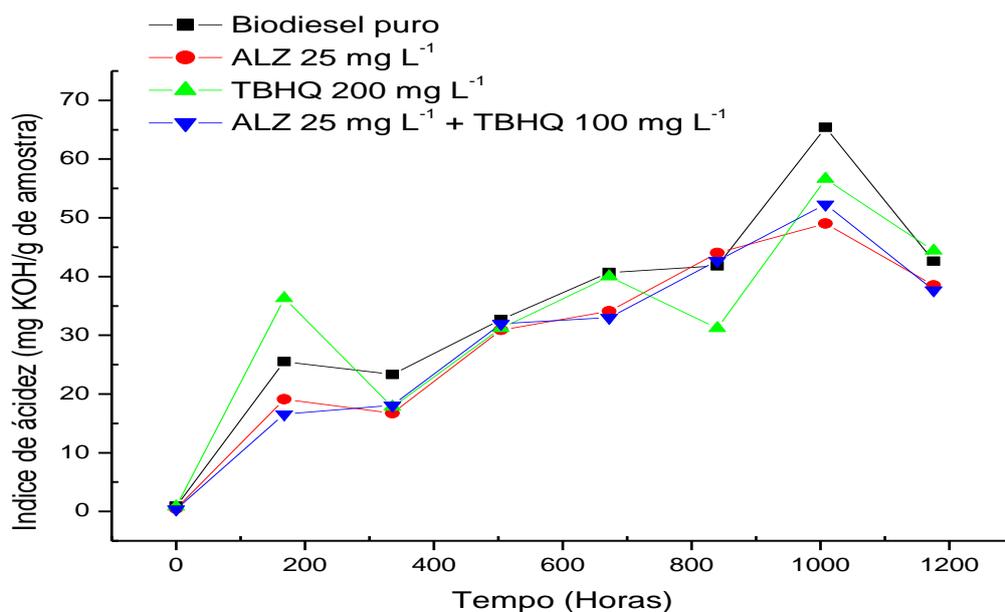


Figura 2. Variação do índice de acidez ao decorrer do tempo de estocagem, em estufa, sob temperatura controlada de 90 °C para degradação do biodiesel de soja puro, contendo antioxidante TBHQ 200 mg L⁻¹, contendo antioxidante TBHQ 100 mg L⁻¹, contendo ALZ 25 mg L⁻¹ e o sinergismo do ALZ 25 mg L⁻¹ e TBHQ 50 mg L⁻¹ após 1344 horas.

CONCLUSÃO

Os estudos realizados ainda não comprovam a existência de sinergismo da combinação testada, nas quais as amostras que continham a mistura de ALZ (25 mg L⁻¹) e TBHQ (100 mg L⁻¹) não apresentou resultados significativos em relação a amostra controle. Estudos adicionais serão realizados para complementar tais resultados, de modo a certificar-se da existência de sinergismo entre os aditivos testados. Ademais,



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

outras combinações, binárias e/ou ternárias, entre o corante ALZ e outros aditivos convencionais serão testados para atender aos objetivos iniciais deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, CAPES, FUNDECT e UFGD.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A.A.FA. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. p. 76, 2007.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, S. V.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja – taxa de conservação em ésteres etílico, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

LÔBO, P. I.; FERREIRA, C. L. S.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

GERIS, R.; SANTOS, C. A. N.; AMARAL, A. B.; MAIA, S. I.; CASTRO, D. V.; CARVALHO, M. R. J.; Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas praticas de química orgânica. Química Nova, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007.

TRENTINI, F.; SAES, M. S. M.; Universidade de São Paulo, São Paulo – SP – Brasil. Avaliação da sustentabilidade do programa nacional de produção e uso de biodiesel: análise comparativa polo Quixadá (CE) X polo central (RS).

ZANELA, J.; LORENZETTI, E.; HULLER, T. C.; RODRIGUES, B. M.; Avaliação da influência a luz no índice de peróxido em óleo de soja degomado. Synergismus Scientifica UTFPR, Pato Branco, 03 (4). 2008.