

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

PROCESSO TÉRMICO E FOTOQUÍMICO NA DEGRADAÇÃO DE BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA

Caroline Catyussia Carradore Vecchi, Rafael Taroço, Jurandir Pereira Pinto, Milton Faccione,
Carmen Luisa Barbosa Guedes

Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas,
Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica laflurpe@uel.br
Caixa Postal 6014, CEP 86051-990, Londrina, PR.. Tel./fax (43)33714684
www.uel.br/meioambiente/fotopetro

Resumo – O *biodiesel* pode ser usado como combustível puro ou 100% *biodiesel* (B100), ou como uma mistura variando de 5% (B5) a 20% (B20) de *biodiesel*, ou em baixas proporções (1 a 4%) como aditivo, complementando o *diesel* de petróleo. Alguns processos de intemperismo podem ser responsáveis pela oxidação dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no *biodiesel*. A oxidação de óleos insaturados representa um processo complexo que envolve reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies. Este trabalho teve como objetivo avaliar a contribuição do processo térmico e fotoquímico na degradação ambiental de *biodiesel* (B100) do óleo de soja. A absorvância característica da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ detectada no *biodiesel* quando submetido à temperatura de 40°C (auto-oxidação) foi três vezes maior do que o valor observado para o óleo virgem, e a absorvância registrada para o *biodiesel* irradiado (foto-oxidação) não atingiu o dobro do valor inicial. A análise por CG-EM detectou a auto-oxidação do *biodiesel* exposto à temperatura de 40°C e a oxidação fotoquímica do biocombustível irradiado sob luz solar a 226,5 W/m² durante 100 horas. A concentração inicial de 50,68% do éster etílico do ácido linoléico no óleo virgem foi reduzida a 26,39% após tratamento térmico, e a somente 9,94% após degradação fotoquímica. Ocorreu aumento na porcentagem relativa dos ésteres etílicos de ácido palmítico, oléico e esteárico; além da formação de produtos como aldeído e cetona, diferindo no tipo e na porcentagem em ambos os processos de degradação ambiental do *biodiesel*.

Palavras-Chave: auto-oxidação; foto-oxidação; absorvância; CG-EM; luz solar

Abstract – The *biodiesel* can be used as pure fuel or 100% *biodiesel* (B100), or as a mixture varying from 5% (B5) to 20% (B20) of *biodiesel*, or in low proportions (1 to 4%) as additive, complementing the *diesel* of petroleum. Some weathering processes can be responsible for the oxidation of the esters of unsaturated grease acids present in the *biodiesel*. The oxidation of unsaturated oils represents a complex process that involves reactions among free radicals, molecular oxygen and other species. This work had as objective evaluates the contribution of the thermal process and photochemical in the environmental degradation of *biodiesel* (B100) of the soy oil. The characteristic absorbance of the transition $\pi \rightarrow \pi^*$ detected in the *biodiesel* when submitted to the temperature of 40°C (auto-oxidation) was three times larger than the value observed for the virgin oil, and the absorbance registered for the irradiated *biodiesel* (photo-oxidation) did not reach the double of the initial value. The analysis for GC-MS detected the auto-oxidation of the exposed *biodiesel* to the temperature of 40°C and the photochemical oxidation of the bio-fuel irradiated under solar light to 226.5 W/m² for 100 hours. The initial concentration of 50.68% of the ethyl ester of the linoleic acid in the virgin oil was only reduced to 26.39% after thermal treatment and to 9.94% after photochemical degradation. The relative percentage of the ethyl esters of palmitic, oleic and stearic acids increased, besides the formation of products as aldehyde and ketone, differing in the type and in the percentage in both processes of environmental degradation of the *biodiesel*.

Keywords: auto-oxidation, photo-oxidation, absorbance, GC-MS, solar light

1. Introdução

De modo geral, *biodiesel* é definido pela *National Biodiesel Board* dos Estados Unidos da América como derivado mono-álquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão, ou seja, motores do ciclo *diesel*.

O *biodiesel* se encontra registrado como combustível e como aditivo para combustível na Agência de Proteção Ambiental (*Environment Protection Agency* – EPA) dos Estados Unidos da América. Pode ser usado como combustível puro ou 100% *biodiesel* (B100), ou como uma mistura que pode variar de 5% (B5) a 20% (B20) de *biodiesel*, ou em baixas proporções (1 a 4%) como um aditivo, complementando assim, o *diesel* de petróleo.

Enquanto produto pode-se dizer que o *biodiesel* possui as seguintes características: (a) é livre de enxofre e aromático; (b) tem elevado número de cetano; (c) possui teor médio de oxigênio (em torno de 11%); (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor quando comparado ao *diesel* convencional; (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; (f) no caso do *biodiesel* de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental; e, finalmente, (g) tem preço de mercado relativamente superior ao *diesel* comercial. Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (catalisador e glicerina) for otimizado, a produção de *biodiesel* poderá ter um custo competitivo com o preço comercial do óleo *diesel*, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento. Por outro lado, enquanto combustível, o *biodiesel* necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação de transesterificação.

Alguns processos de intemperismo podem ser responsáveis pela oxidação dos ésteres de ácidos graxos insaturados presentes no *biodiesel*. A oxidação de óleos insaturados representa um processo relativamente complexo que envolve, de modo geral, reações entre radicais livres, oxigênio molecular e outras espécies. E assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o mecanismo de degradação ambiental do aditivo que será incorporado ao *diesel* comercial no Brasil.

2. Parte Experimental

O *biodiesel* (B100) do óleo de soja foi obtido e fornecido pelo LADETEL (Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas) localizado na Universidade de São Paulo, Campus de Ribeirão Preto.

Em placas de Petri (vidro Pyrex®) com diâmetro de 60 mm e altura de 15 mm foram adicionados 5 mL de *biodiesel*. Este foi aplicado no centro de cada placa a aproximadamente 1 cm de altura da superfície, exposto a luz solar em dias de céu claro, no período de 9:00 às 15:00h, de junho a novembro de 2004. Em cada amostragem, 10 µL de óleo foram recolhidos para análise nos intervalos de 2, 5, 10, 20, 40, 60 e 100 horas. Além da “amostra irradiada” foi monitorada uma outra “não irradiada” (controle) cujo recipiente foi pintado com tinta preta e coberto com papel alumínio. A temperatura no interior das placas correspondeu a aproximadamente 40°C para todos os tipos de amostras.

A Tabela 1 apresenta os valores médios de radiação solar e temperatura ambiente média nos meses em que as amostras foram expostas ao intemperismo. Os dados foram fornecidos pelo SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná).

Tabela 1 - Dados de temperatura ambiente média e intensidade média de radiação solar na região de Londrina no período de exposição do *biodiesel*.

Mês	Temperatura (°C)	Intensidade de radiação solar (W/m ²)
Junho/04	18	399
Julho/04	16	137
Agosto/04	19	200
Setembro/04	23	185
Outubro/04	20	188
Novembro/04	25	250

2.1. Análise por Espectroscopia de Absorção Eletrônica

Os espectros de absorção do *biodiesel* foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 2). O óleo foi analisado de 200 a 800 nm na diluição de 1:1000 (v/v) em diclorometano.

2.2. Análise por Cromatografia em Fase Gasosa com Detecção por Espectrometria de Massa (CG-EM)

O *biodiesel* foi analisado em equipamento Shimadzu QP5000, utilizando coluna capilar DB1 com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno; fase estacionária com espessura de 0,25 µm; hélio como gás de arraste na vazão de 1,5 mL/min.

A injeção das amostras ocorreu a 200°C. A temperatura inicial da coluna foi de 100°C durante 4 minutos; programação de 10°C/min até 250°C e 15°C/min até 320°C, mantendo a temperatura final por 10 minutos. O tempo total de análise foi de 34 minutos. A faixa de massa detectada foi entre 45 e 550 com intervalo de varredura de 0,5 s. A sensibilidade do detector foi 2,0 kV.

As amostras de óleo foram diluídas em diclorometano na concentração de 1:100 (v/v).

3. Resultados e Discussão

Os recipientes de vidro utilizados para exposição das amostras à luz solar, são de uso comum em experimentos que envolvem absorção no ultravioleta próximo (NICODEM *et al.*, 1998).

O *biodiesel* foi exposto em dias de céu não nublado, em períodos próximos ao horário que o Sol atinge altura máxima, isto é, 12:00h (horário de Brasília), otimizando o efeito da radiação solar sobre a amostra (GUEDES, 1998).

Todas as amostras foram estocadas à baixa temperatura ($\sim 2^{\circ}\text{C}$) para que não ocorresse qualquer alteração durante armazenagem, por ocasião de tempo nublado, intervalo de irradiação ou análises.

As placas contendo as amostras de *biodiesel* “não irradiado” foram tratadas para que o óleo não sofresse o efeito da radiação solar, mas somente o efeito da temperatura.

3.1. Espectroscopia de Absorção Eletrônica

Os espectros de absorção no ultravioleta revelaram transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondentes a componentes ou grupos cromóforos presentes na composição do *biodiesel*. Este biocombustível é constituído de ésteres de ácidos graxos na maioria insaturados, alguns com ligações duplas conjugadas na cadeia carbônica. Foi detectada absorvância no mínimo três vezes maior no *biodiesel* quando submetido à temperatura de 40°C (auto-oxidação) e no *biodiesel* irradiado (foto-oxidação) observou-se que a absorvância não atingiu o dobro do valor inicial quando o óleo foi submetido a radiação da luz solar (Figura 1).

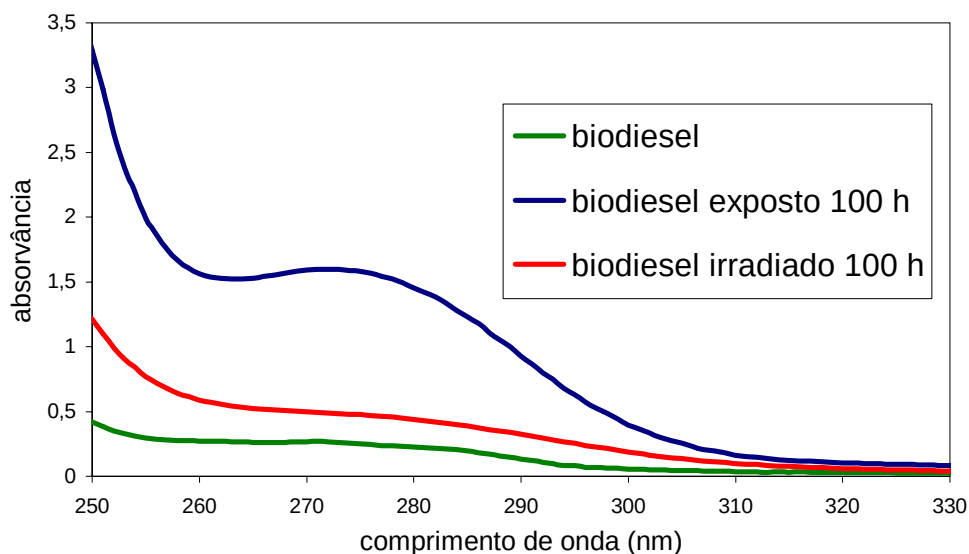


Figura 1. Espectros de absorção no ultravioleta do *biodiesel* em diclorometano 1:1000 v/v.

O mecanismo de auto-oxidação do *biodiesel*, ocorrendo basicamente, via radical livre foi favorecido pelas condições de temperatura na amostra ($\sim 40^{\circ}\text{C}$) e pelo número de ligações duplas nos ésteres de ácidos graxos. O processo auto-oxidativo foi responsável pelo surgimento de produtos que aumentaram consideravelmente a absorvância do biocombustível, devido à formação e conjugação de insaturações responsáveis pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Por outro lado, a degradação do *biodiesel* via mecanismo de foto-oxigenação é sensibilizada e desencadeada pelo oxigênio singleto, ocorrendo através de mecanismo “concertado”, extremamente dependente da estereoquímica do substrato e do número de hidrogênios alílicos às insaturações. A degradação fotoquímica do *biodiesel* determinou um ligeiro aumento na absorvância do óleo depois de irradiado durante 100 horas sob luz solar, devido às limitações do processo fotoquímico na formação de produtos com ligações duplas conjugadas, que seriam as principais responsáveis pelo aumento da absorvância.

3.2. Cromatografia em Fase Gasosa

Testes realizados pela Bosch (DABAGUE, 2003) em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças

(Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores) constataram que a degradação oxidativa do *biodiesel* gera resinificação. O ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia (MORETTO e FETT, 1989). Assim, sendo constituído por ésteres de cadeia insaturada, o *biodiesel* derivado do óleo de soja é bastante susceptível à oxidação.

Nas Figuras 2, 3 e 4 estão registrados os cromatogramas do *biodiesel* obtidos por CG-EM.

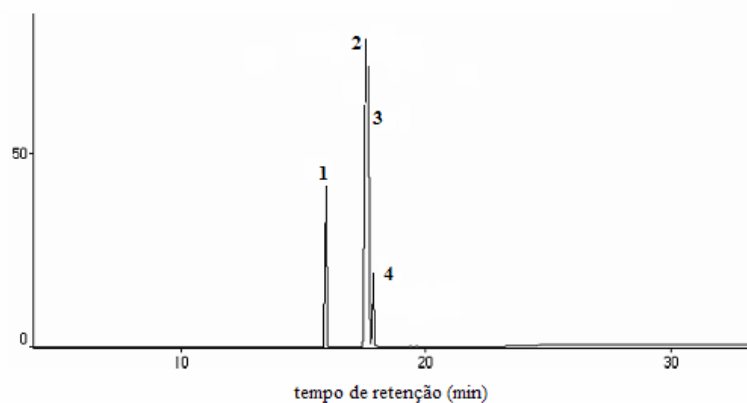


Figura 2. CG-EM do *biodiesel* de óleo de soja produzido pelo LADETEL.

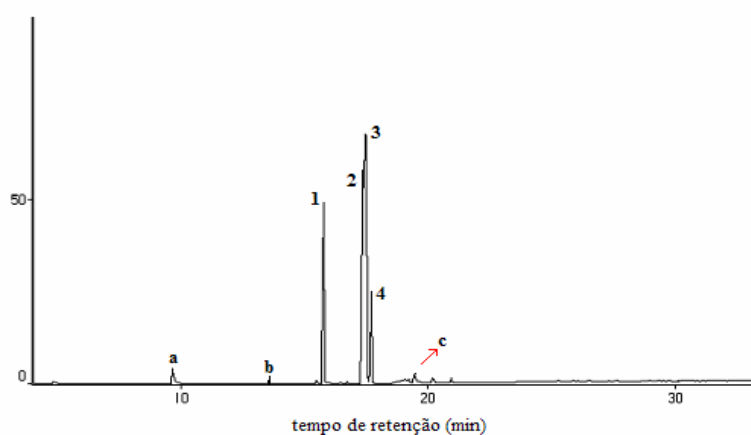


Figura 3. CG-EM do *biodiesel* exposto por 100 horas à temperatura de aproximadamente 40°C.

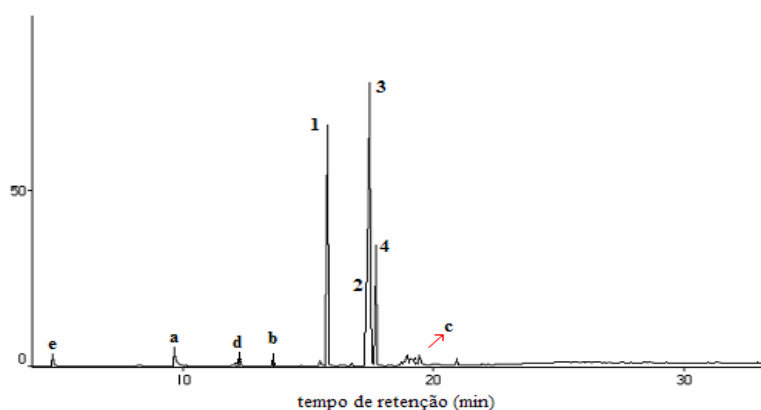


Figura 4. CG-EM do *biodiesel* irradiado durante 100 horas sob luz solar.

Foram identificadas alterações de ordem qualitativa e quantitativa na composição química do *biodiesel* quando submetido à temperatura de aproximadamente 40°C pela ação térmica do Sol na amostra e, principalmente, quando irradiado durante 100h sob luz solar (tabela 2 e 3).

TABELA 2 - Identificação por CG-EM de componentes do *biodiesel* de soja produzido pelo LADETEL

<i>Biodiesel</i>	Pico	Componentes	% relativa	Fórmula molecular
	1	ácido palmítico (éster etílico)	12,40	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
	2	ácido linolêico (éster etílico)	50,68	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
	3	ácido olêico (éster etílico)	32,7	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
	4	ácido esteárico (éster etílico)	4,35	C ₂₀ H ₄₀ O ₂

TABELA 3 - Identificação por CG-EM de componentes do *biodiesel* sob efeito térmico e fotoquímico

<i>Biodiesel</i>	Pico	Componentes	% relativa	Fórmula molecular
Exposto durante 100 h (não irradiado)	a	ácido nonanóico, 9-oxo (éster etílico)	2,87	C ₁₁ H ₂₀ O ₃
	b	ácido undecanóico (éster etílico)	0,42	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
	1	ácido palmítico (éster etílico)	24,11	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
	2	ácido linolêico (éster etílico)	26,39	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
	3	ácido olêico (éster etílico)	34,77	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
	4	ácido esteárico (éster etílico)	8,11	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
	c	9-octadecenal	0,69	C ₁₈ H ₃₄ O
Irradiado sob luz solar durante 100 h	e	ácido caprílico (éster etílico)	2,19	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
	a	ácido nonanóico, 9-oxo (éster etílico)	2,82	C ₁₁ H ₂₀ O ₃
	d	2,4-dodecadienal	0,43	C ₁₂ H ₂₀ O
	b	ácido undecanóico (éster etílico)	0,48	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
	1	ácido palmítico (éster etílico)	29,88	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
	2	ácido linolêico (éster etílico)	9,94	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
	3	ácido olêico (éster etílico)	37,31	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
	4	ácido esteárico (éster etílico)	10,96	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
	c	9-octadecenal	1,77	C ₁₈ H ₃₄ O

No *biodiesel* exposto (não irradiado) sob ação da temperatura surgiram produtos resultantes de degradação térmica ou auto-oxidação. O processo auto-oxidativo pode ser iniciado por traços de metais, calor, luz ou radicais hidroxila e hidroperoxila, gerados pela cisão homolítica de moléculas de água expostas à radiação (KUMARATHASAN *et al.*, 1992). O processo de oxidação na presença de ar é aceito como sendo iniciado por uma quebra de hidroperóxidos, que por sua vez são regenerados durante um processo em série, de modo que seja autocatalisado e indicado como auto-oxidação (GUEDES, 1989). O processo auto-oxidativo é, portanto uma reação em cadeia induzida por um radical, que pode ser dividido em etapas clássicas de iniciação, propagação, ramificação (autocatalise) e terminação (FIDEL, 2005).

Por outro lado, os ácidos linolêico e linolênico que geralmente correspondem a mais de 60% da composição do *biodiesel* de soja, contêm respectivamente, duas e três duplas ligações, que favorecem a reação com o oxigênio singlete, gerado em reações fotoquímicas sensibilizadas por pigmentos também presentes em óleos vegetais (GUEDES, 1989), contribuindo assim para a fotodegradação do *biodiesel*.

As análises por CG-EM detectaram a auto-oxidação (40°C) e a oxidação fotoquímica do biocombustível irradiado (226,5 W/m²) durante 100 horas sob ação da luz solar. A concentração inicial de 50,68% do éster etílico do ácido linolêico no óleo virgem foi reduzida a 26,39% após tratamento térmico, e a somente 9,94% após degradação fotoquímica. Ocorreu aumento na porcentagem relativa dos ésteres etílicos de ácido palmítico, olêico e esteárico; além da formação de produtos identificados como aldeído e cetona, diferindo no tipo e na porcentagem em ambos os processos de degradação do *biodiesel*. Foi detectado também o éster do ácido caprílico (C₁₀H₂₀O₂) como foto-produto.

4. Conclusão

O mecanismo de auto-oxidação do *biodiesel* foi favorecido pelas condições de temperatura e pelo número de ligações duplas nos ésteres de ácidos graxos. O processo foi responsável pelo surgimento de produtos oxidados que aumentaram consideravelmente a absorvância do biocombustível. Por outro lado, a degradação do *biodiesel* via processo foto-oxidativo, ocorrendo através de mecanismo “concertado”, foi extremamente dependente da estereoquímica do substrato e do número de hidrogênios alílicos as insaturações. A degradação fotoquímica do *biodiesel* determinou um ligeiro aumento na absorvância decorrente da reduzida taxa de incorporação de oxigênio.

A auto-oxidação (40°C) e a oxidação fotoquímica do *biodiesel* irradiado sob ação da luz solar ocorreu com redução diferenciada na porcentagem de éster etílico do ácido linolêico, quando o processo fotoquímico foi mais significativo para a degradação do biocombustível. O aumento na porcentagem relativa dos ésteres etílicos de ácido

palmitico, oléico e esteárico; e a formação de produtos identificados como aldeído e cetona, diferindo no tipo e na porcentagem em ambos os processos, foram indicativos da degradação do *biodiesel*.

Tendo em vista, a degradação oxidativa do *biodiesel* favorecida pela sua composição quando submetido ao intemperismo, e também a ausência de aromáticos na sua constituição, espera-se uma contribuição do biocombustível em mistura com o *diesel* para reduzir não só as emissões gasosas, mas também o tempo de permanência do combustível fóssil no ambiente em caso de acidente com derramamento de óleo.

5. Agradecimentos

Ao LADETEL/USP/Ribeirão Preto pelo fornecimento do *biodiesel* de óleo de soja.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

6. Referências

- DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. In: 1º Seminário Paranaense de Biodiesel, Londrina, 2003. Anais eletrônicos. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 15 set. 2003.
- FIDEL - Food Internet-based Distance European Learning. Topics in food chemistry. Disponível em: <<http://alfa.ist.utl.pt/~fidel/creac/sec41b1.html>>. Acesso em: 13 jan. 2005.
- GUEDES, C. L. B. Foto-oxigenação sensibilizada de ricinoleato de metila: Estudos visando aproveitamento de óleo de mamona. Tese de Mestrado, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 1989.
- GUEDES, C. L. B. Intemperismo Fotoquímico de Petróleo Sobre Água do Mar: Estudo do Processo Natural e Efeito da Adição de Tetrafenilporfina. Tese de Doutorado, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1998.
- KUMARATHASAN, R.; RAJKUMAR, A. B. e HUNTER, N. R. Autoxidation and yellowing of methyl linolenate. Progress Lipid Research, v.31, n.2, p.109-126, 1992.
- MORETTO, E., FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
- NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemistry of Petroleum I: Systematic Study of a Brazilian Intermediate Crude Oil. Marine Chemistry, v.63, p.93-104, 1998.