

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## **Título :**

**Estudo da Estabilidade Oxidativa de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Obtidos a partir do Óleo de Mamona**

## **AUTORES:**

Y.L. Machado, M.C. Aragão, M.C.G. Albuquerque, F.M.T. de Luna, D.C.S. Azevedo,  
C.L. Cavalcante Jr.

## **INSTITUIÇÃO:**

UFC/DEQ/GPSA – Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção. Campus do Pici, Bloco 709,  
Fortaleza-CE- CEP.: 60455-900

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.*

Estudo da Estabilidade Oxidativa de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Obtidos a partir do Óleo de Mamona

**Abstract**

Biodiesel is an alternative diesel fuel consisting of alkyl monoesters of fatty acids prepared from vegetable oils. It has been the focus of a considerable amount of recent research because it is renewable, biodegradable and reduces the emission of some pollutants. However, biodiesel has lower oxidation stability as compared with petroleum diesel because biodiesel has high content of unsaturated methyl esters, especially poly-unsaturated methyl esters which can be easily oxidized such as methyl linoleate ( $C_{18:2}$ ) and methyl linoleate ( $C_{18:3}$ ), which lead to the formation of decomposed compounds such as acids, aldehydes, esters, ketones, peroxides and alcohols. These products not only affect the properties of biodiesel, but also bring the problems of engine operation. Consequently, storage of biodiesel over extended periods may lead to degradation of fuel properties that can compromise fuel quality.

The objective of this study was to determine the oxidative stability of biodiesel produced by transesterification of castor oil. The evaluation was conducted by means of the PetroOxy method, at temperatures of 100, 120 and 140°C at the times (0 a 60min) and pressure 700kPa. The samples were taken to measure the acid value, Viscosity and Density, which are a physicochemical quality parameter. Results showed the predominant effect of temperature in oxidative degradation of biofuels. This degradation can be demonstrated with the significant increase in the acid value, Viscosity and Density potential parameters for monitoring the quality of biodiesel for long periods of storage.

**Introdução**

Biodiesel é uma mistura de alqui-ésteres de ácidos graxos, produzidos a partir de uma reação de transesterificação catalítica básica de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta. Este biocombustível tem se tornando uma alternativa interessante para os motores diesel, pois possui propriedades similares ao óleo diesel, podendo, inclusive, substituí-lo com pouca ou nenhuma modificação no motor [1,2,3].

Biodieseis derivados de óleos vegetais, tais como: soja, canola, algodão, mamona, e muitos outros, são influenciados por determinados tipos e teores de ácidos graxos presentes em sua composição, os quais vêm a favorecer a oxidação dos mesmos.

Alguns estudos reportam que o biodiesel quando armazenado é mais susceptível ao processo de oxidação do que em relação ao diesel fóssil convencional, a menos que sua composição seja alterada por agentes externos, tais como os aditivos, que possuem a finalidade de retardar este processo oxidativo [4,5]. A estocagem do biodiesel por longos períodos também ocasiona o aparecimento de sedimentos (goma) que geram problemas de injeções operacionais, além de diminuir a vida útil do motor [6].

O mecanismo geral pelo qual os lipídeos sofrem oxidação pode ser bem compreendido [7]. As cadeias de ácidos graxos têm níveis variados de insaturação, com duplas ligações, e, portanto, podem reagir com oxigênio pelo mecanismo da autooxidação, seguindo as três etapas clássicas como iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é relacionada à formação de radical livre susceptível a reações com oxigênio, com formação de um peróxido ou hidroperóxido. Tais peróxidos podem conduzir à formação de ácidos e aldeídos, ou pode reagir com outra cadeia de ácido graxo formando um dímero.

Nesse contexto, é de fundamental importância a determinação e o acompanhamento dos processos oxidativos durante o período de armazenamento, por equipamentos como: Rancimat, Espectrometria de infravermelho e outras técnicas que possibilitam a identificação dos produtos originados a partir do processo degradativo.

## **Metodologia**

A descrição dos materiais utilizados neste trabalho abrange o biodiesel derivado do óleo de mamona e os equipamentos que foram utilizados na caracterização e nos ensaios de estabilidade oxidativa.

### **2.1- Materiais**

Foi utilizado o biodiesel obtido a partir do óleo de mamona com aproximadamente um ano de estocagem, gentilmente cedido pela TECBIO (Tecnologia Bioenergéticas).

As análises de caracterização físico-químicas do produto (biodiesel) foram realizadas no laboratório de combustíveis e lubrificantes LCL, de acordo com os métodos estabelecidos na resolução ANP Nº 07/2008. Apresenta-se na tabela 1 abaixo os resultados das análises físico-químicas realizadas para o biodiesel do óleo de mamona.

**Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel de mamona (B 100 puro)**

| <b>Ensaio</b>                               | <b>Unidades</b>    | <b>Resultados</b> | <b>Método</b> |
|---------------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------|
| IA (mgKOH/g)                                | mgKOH/g            | 4,3599            | ABNT 14448    |
| Massa Específica a 20°C(g/cm <sup>3</sup> ) | Kg/m <sup>3</sup>  | 0,9097            | ASTM D 1298   |
| Viscosidade Cinemática a 40°C               | mm <sup>2</sup> /s | 14,751            | ASTM D 445    |
| Metil Éster                                 | %massa             | 94,8              | EM 14103      |
| Ponto de Fulgor                             | °C                 | 211               | ASTM D 93     |

### **2.2- Avaliação da estabilidade oxidativa do Biodiesel de Mamona**

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi realizada utilizando o equipamento automático microprocessado PetroOxy (Figura 1). Este equipamento foi projetado objetivando substituir os métodos tradicionais do teste de estabilidade à oxidação (ASTMD 2274) e (EM 14112) para combustíveis como o diesel, os quais são bastante demorados e exigem um trabalho intenso e controle do processo.



**Figura 1: Equipamento utilizado para avaliação da estabilidade à oxidação PetroOxy (Petrotest)**

### 2.2.1- Determinação do período de indução do Biodiesel de Mamona

A análise para determinação do período de indução do biodiesel consiste em colocar um volume de amostra de 5mL, sob atmosfera de oxigênio puro e a uma pressão de 700kPa, em temperatura ambiente. Ao estabilizar a pressão, a temperatura foi elevada a 140°C no qual se deu início ao processo de absorção de oxigênio pela amostra. O final da análise de estabilidade oxidativa é registrado quando se detecta uma queda de pressão de 10% em relação à pressão máxima obtida. A tabela 2 abaixo mostra o período de indução (PI) determinado para o biodiesel de mamona nas temperaturas de 100,120 e 140° C.

**Tabela 2: Período de Indução do Biodiesel de Mamona**

| Temperatura (°C) | PI (Min) |
|------------------|----------|
| 100              | 120      |
| 120              | 101,6    |
| 140              | 20,3     |

### 2.3- Cinética de oxidação

Os ensaios cinéticos do biodiesel de mamona foram realizados nas temperaturas de 100,120 e 140°C e nos tempos de 0 a 60min. As amostras oxidadas foram caracterizadas segundo as seguintes análises: índice de acidez total (IAT), viscosidade cinemática a 40°C e densidade.

#### 2.3.1- IAT

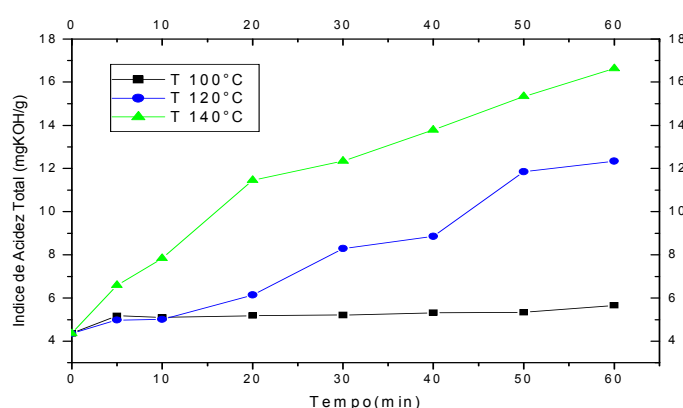
O índice de acidez total é a quantidade de massa de KOH (Hidróxido de Potássio), em miligramas, requerida para neutralizar os ácidos contidos em 1,0 g de amostra. Este método consiste em avaliar o acompanhamento da formação dos compostos ácidos, visto que os produtos ácidos estão presentes entre os principais compostos oriundos do processo de oxidação. Utilizou-se o método de titulação potenciométrica NBR 14448 para acompanhar o nível de oxidação do biodiesel.

## 2.3.2-Viscosidade Cinemática e Densidade

A densidade e viscosidade cinemática foram determinadas utilizando um viscosímetro digital Anton Paar SVM 3000.

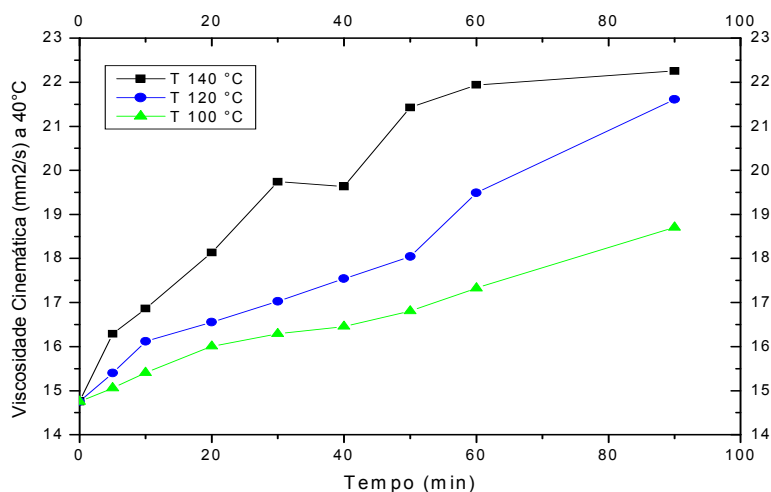
**Resultados e Discussão**

A figura 2 abaixo mostra a influência da temperatura na velocidade de formação de compostos ácidos. Na temperatura de 100°C, a formação desses compostos ocorre de forma lenta praticamente constante, provavelmente, porque nesta temperatura não haja decomposição dos radicais hidroperóxidos, os quais nesta temperatura são considerados estáveis. Já nas temperaturas de 120 e 140°C pode-se observar um aumento no valor do índice de acidez total atingindo após os dez minutos de ensaio a valores superiores aos ensaios realizados na temperatura de 100°C.



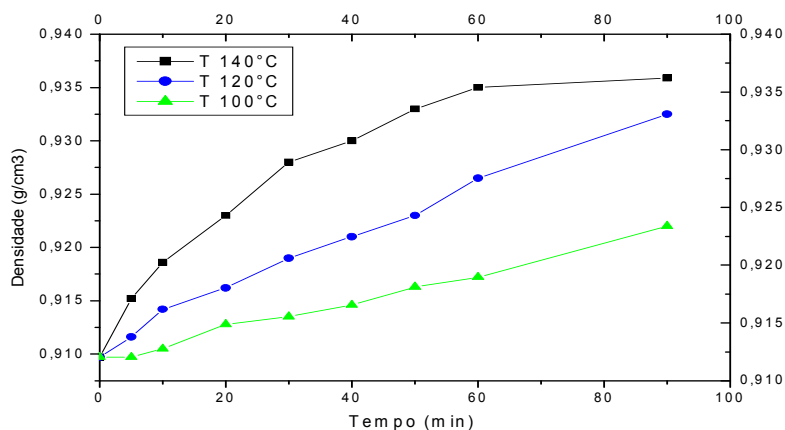
**Figura 2: Evolução do índice Acidez Total nos ensaios de oxidação a 700kPa e nas temperaturas de 100,120 e 140°C**

A figura 3 abaixo mostra os resultados das análises de viscosidade cinemática realizados nos ensaios de oxidação nas temperaturas de 100,120 e 140°C e pressão de 700kPa. Como se pode observar, o efeito preponderante da elevação da temperatura sobre o processo de oxidação do biodiesel em estudo, sendo evidenciado pelo aumento significativo da viscosidade com o decorrer dos tempos de oxidação. Este processo de degradação pode também ser explicado devido à formação de compostos com alto peso molecular durante o processo de degradação que levam ao aumento de tal propriedade.



**Figura 3: Evolução da Viscosidade Cinemática nos ensaios de oxidação a 700kPa e nas temperaturas de 100,120 e 140°C**

A figura 4 abaixo mostra a evolução da densidade nos ensaios de oxidação do biodiesel em estudo. O aumento desta propriedade pode ser notado com a elevação da temperatura de 100 para 140°C, chegando ao valor superior a 0,920 g/cm³ na temperatura de 100°C e 0,935 g/cm³ na temperatura de 140°C para o tempo de oxidação de 90 min.



**Figura 4: Evolução da Densidade nos ensaios de oxidação a 700kPa e nas Temperaturas de 100,120 e 140°C**

## Conclusões

- O biodiesel de mamona estocado apresentou-se fora da especificação para as análises de índice de acidez e teor de éster.
- O processo de oxidação do biodiesel pode ser evidenciado pela diminuição do período de indução com o aumento da temperatura.
- A degradação pode ser acompanhada pelo aumento significativo nos valores do índice de acidez total, viscosidade cinemática e densidade parâmetros considerados importantes para o controle de qualidade do biocombustível durante o armazenamento por longos períodos estocagem.

## Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq e ao PRH-31/ANP pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- [1] OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ P.A.Z. and RUBIM, J.C. Determination of Methyl Ester Contents in Biodiesel Blends by FTIR-ATR and FTNIR Spectroscopies. *Talanta*, 2006.
- [2] FANGRUI M. and HANNA M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* v.70, p.1-15, 1999.
- [3] SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* v.4, p.227-242, 1993.
- [4] McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 651–657, 2007.
- [5] KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 669–677, 2007.
- [6] TERRY, B.; McCORMICK, R. L.; NATARAJAN, M. Impact of biodiesel blends on fuel system component durability, *SAE Techn. Pap.* No. 2006-01-3279, 2006.
- [7] SILVA, S. F. Efeito do grau de insaturações na oxidação do biodiesel. Resumo Disponível em: <[http://www.sigmafoco.scire.coppe.ufrj.br/UFRJ/SIGMA/jornadaIC/publicacao\\_foco/trabalhos/consulta/relatorio.stm](http://www.sigmafoco.scire.coppe.ufrj.br/UFRJ/SIGMA/jornadaIC/publicacao_foco/trabalhos/consulta/relatorio.stm)>. Acessado em: 28/08/2008.