

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE GIRASSOL NA PRESENÇA DE ÍON METÁLICO E ANTIOXIDANTE.

AUTORES:

Souto, C.R.O.; Costa, M.; Araújo, K.C.F.; Costa, L.A.M.e Santos, P.H.; Pinheiro, C.D.S.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

OXIDATIVE STABILITY OF SUNFLOWER BIODIESEL WITH METAL AND ANTIOXIDANT.

Abstract

The method *Rancimat*® was applied for evaluation of the oxidative stability of biodiesel samples contaminated with copper and nickel ions. A significant decrease of the induction period was observed when metallic ions are present, it does not have great variation of induction period with the increase of the metal concentration, indicating that only traces already it is enough to initiate the oxidative process. The Mannich base when used as an antioxidant in the biodiesel, showed great power of inhibition of the oxidation of biodiesel in both cases, in the presence and the metal absence.

Introdução

O biodiesel é um tema de estudo atual no mundo, estabelecendo-se cada dia mais como fonte alternativa de combustível com grandes vantagens sobre o diesel mineral. No Brasil já está incorporado à matriz energética. Dentre os atrativos desta fonte energética é que a matéria prima para sua produção é renovável; grande diminuição da emissão de gases nitrogenados e sulfurados; biodegradabilidade, dióxido de carbono gerado na sua queima é consumido na produção da matéria prima.

Por definição, o biodiesel são ésteres de ácido graxo com alcoóis de cadeia curta que são produzidos via reação de transesterificação sob catalise alcalina ou ácida a partir de triglicerídeos vegetais e animais¹. Devido à natureza química da matéria prima, vários níveis de insaturações estão presentes na cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais. Estes por sua vez são naturalmente susceptíveis a degradação oxidativa² quando expostos à luz, ao ar, a temperatura elevada, presença de contaminantes metálicos, condições muitas vezes inevitáveis na produção, transporte, manipulação.

Desta forma o biodiesel deve ser protegido contra os fatores que contribuam para sua degradação gerando produtos que podem aumentar a viscosidade, a formação de depósitos sólidos além de aumento de acidez o que podem elevar o nível de corrosão. Para evitar ou minimizar esses problemas, são usados aditivos antioxidantes, compostos que em pequena concentração sejam capazes de minimizar, retardar ou mesmo interromper a oxidação³. Embora se façam registros de inúmeros estudos sobre estabilidade oxidativa, são poucos os estudos envolvendo a influência de metais na estabilidade do biodiesel⁴.

Este trabalho teve objetivo de estudar a estabilidade oxidativa de biodiesel na presença de quantidades traço de íons metálicos, na ausência e quando aditivado com um composto de propriedades antioxidantes sintetizado em nosso laboratório.

Metodologia

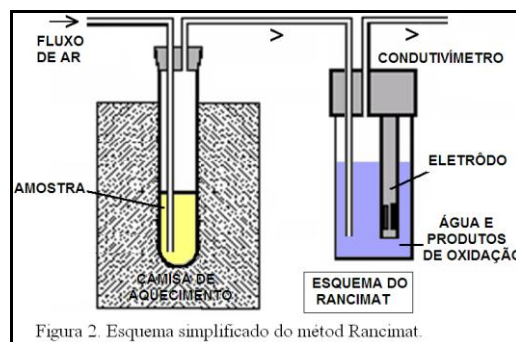
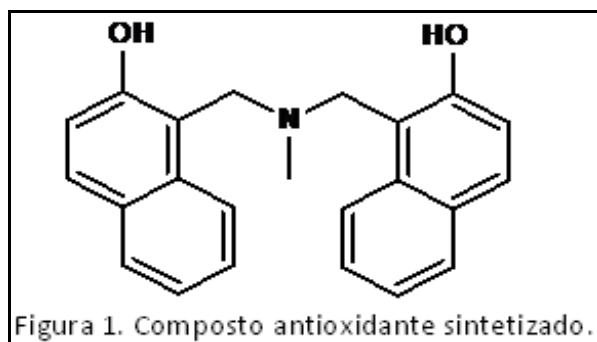
O biodiesel de girassol foi preparado através da rota metílica com catalise alcalina a partir do óleo comercial usando procedimentos já bem descritos na literatura⁵. Neste caso foram usados 100 mL de óleo comercial refinado, 20 mL de metanol e 900 mg de hidróxido de sódio. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 50 °C durante 1 hora. Após este período a mistura foi esfriada e levada a um funil de decantação para separação das fases éster, do metanol com glicerol. A fase éster foi separada e lavada com solução aquosa de HCl a 0,5 % (2x20 mL), água destilada (2x 20 mL), solução saturada de cloreto de sódio (1X20 mL). Em seguida, foi adicionado sulfato de sódio anidro ao éster

que após agitação e repouso, foi filtrado e forneceu o biodiesel, de cor amarelo claro límpido, em bom rendimento e bom grau de pureza conforme RMN de ^1H e ^{13}C .

O composto usado como antioxidante neste trabalho foi sintetizado através da reação de Mannich⁶, a partir da metilamina, formaldeído e beta-naftol, nesta ordem os reagentes foram misturados na relação estequiométrica 0,022 : 0,022 : 0,010 mols, com 15 mL de metanol. A mistura foi agitada durante 24 horas e a evolução da reação acompanhada por cromatografia de camada delgada. Ao final desse período formou-se um sólido fino de coloração clara que foi filtrado e lavado com etanol gelado e deixado sob vácuo para evaporação do solvente. O produto obtido, o N,N-bis-(2-hidroxi-1-naftilmetil)metilamina (Figura 1), foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C .

Para os ensaios de estabilidade oxidativa acelerada foi utilizado o procedimento padrão atualmente aceito, o método *rancimat*®⁷ EN 14112 (EUROPEAN STANDART). Este método permite também avaliar o poder antioxidante de compostos orgânicos em substratos suscetíveis à oxidação, o princípio do método está ilustrado na Figura 2, consiste na medição da resistência do biodiesel à oxidação de uma amostra sob um fluxo constante de ar a 10 L/h, temperatura da amostra a 110 °C. Estas condições geram produtos de oxidação voláteis (ex: ácido fórmico e outros ácidos de cadeia curta) que são carregados para o frasco contendo água deionizada e a variação da condutividade da água é medida sistematicamente até que se observe uma variação brusca desta condutividade, que indica o início do processo de auto-oxidação do substrato e, esta inflexão na curva é denominada de período de indução.

Para a contaminação com os íons metálicos, foram usados acetato de cobre II e acetato de níquel II. Estes reagentes foram adicionados na amostra do biodiesel ensaiada nas concentrações de 2,0; 5,0 e 10 partes por milhão (ppm). Foram conduzidos dois conjuntos de ensaios, conforme mostra a tabela 1.



Resultados e Discussão

Este estudo foi dirigido para avaliação da influência de traços de metais de transição, cobre e níquel, na estabilidade oxidativa do biodiesel na presença e na ausência de nosso aditivo antioxidante. Foram realizados ensaios em duplicata para as seguintes condições mostradas na tabela a seguir:

Conjunto de ensaios 1 (gráfico 1).	Conjuntos de ensaios 2 (gráfico 2).
Biodiesel puro.	-
Biodiesel com 2 ppm de acetato de cobre.	Biodiesel com 2 ppm de acetato de níquel.
Biodiesel com 5 ppm de acetato de cobre.	Biodiesel com 5 ppm de acetato de níquel.
Biodiesel com 10 ppm de acetato de cobre.	Biodiesel com 10 ppm de acetato de níquel.
Biodiesel com 5 ppm de acetato de cobre + 0,5 % de antioxidante.	Biodiesel com 5 ppm de acetato de níquel + 0,5% de antioxidante.
Biodiesel com 0,5 % de antioxidante.	Biodiesel com 0,5 % de antioxidante.

Tabela 1. Amostra e constituintes de cada conjunto de ensaios no rancimat.

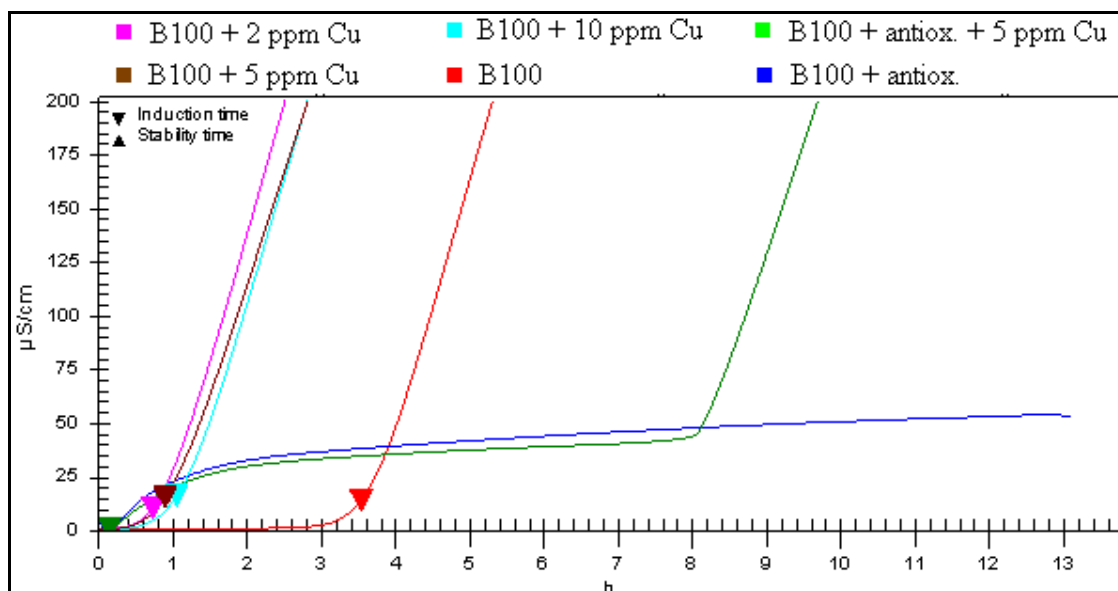


Gráfico 1. Resultados do rancimat para os ensaios com íon cobre.

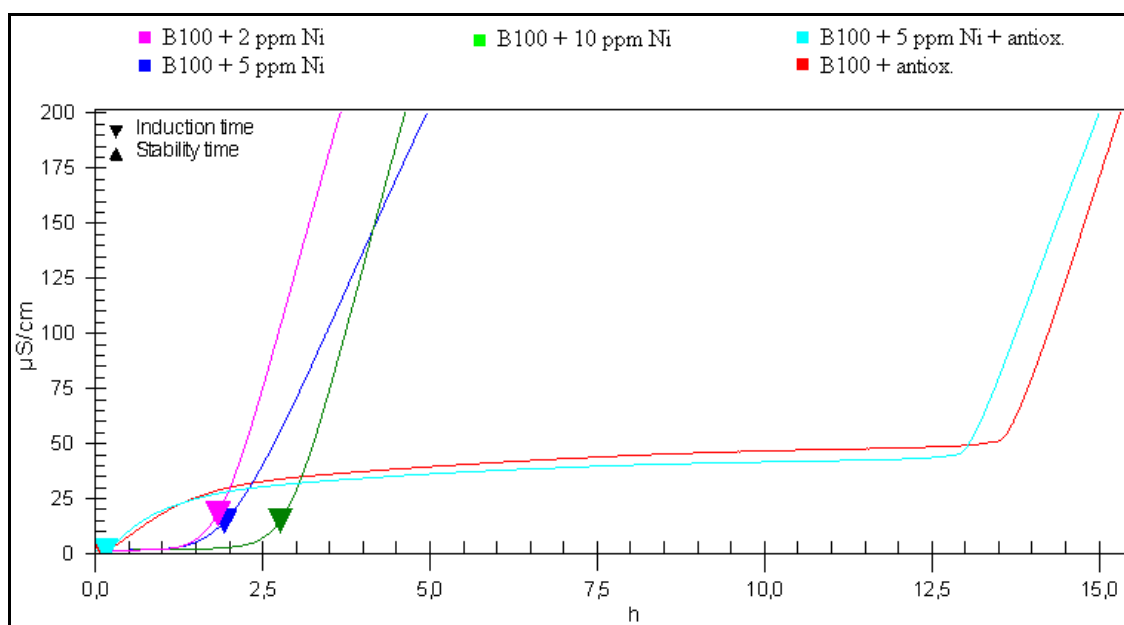


Gráfico 2. Resultados do rancimat para os ensaios com íon níquel.

Os resultados mostrados nos gráficos 1 e 2, resultantes das análises, mostraram para o biodiesel de girassol um período de indução de 3,5 horas. Quando presentes os íons metálicos mostraram grande aumento na velocidade de autoxidação do biodiesel, entre cobre e níquel o primeiro apresentou maior atividade, constatada assim a tendência da ação catalítica do metal, pois se observou pouca influência no período de indução com a variação da concentração dos íons nas condições empregadas.

Os ensaios com as amostras contendo o metal e nosso antioxidante mostrou excelente efeito inibidor da oxidação, demonstrando assim o potencial dessa classe de compostos, *bases de Mannich*, que vem sendo estudado por nós como antioxidantes e mostra agora também sua utilidade quando estão presentes metais, atuando como “sequestrador de metais”. O composto testado apresentou significativa ação inibidora, em ambos os casos e principalmente quando o metal usado foi o níquel, mostrando também que pode inibir a oxidação na presença de metais, desativando-os através da quelação com os mesmos.

Estudos com outros metais e outros compostos antioxidantes sintetizados para este fim, estão em curso no laboratório e devem aprofundar esses primeiros resultados, mostrando a importância das bases de Mannich como aditivos antioxidantes.

Conclusões

Os resultados mostram que a ação de traços de íons metálicos no biodiesel podem acelerar muito a degradação do biodiesel, comprometendo sua qualidade e que nosso composto quando aplicado como antioxidante, neste caso, teve a ação inibidora esperada além da atividade sequestradora de íons metálicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto de Química da UFRN, ao PRH-30 da UFRN por bolsa IC concedida, a PROPESQ-UFRN por bolsa IC concedida, ao CENAUREMN (Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear).

Referências Bibliográficas

-
- ¹ a) Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M.K.H. *Applied Energy*. v. 87, p.1083–1095, 2010. b) Naik, S.N.; Goud, V.V.; Rout, P.K.; Dalai, A.K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. n.14, p. 578–597. 2010. c) Vasudevan, P.T.; Briggs, M. *J. Ind Microbiol Biotechnol*. V. 35, p.421–43, 2008. d) Huber, G.W.; Iborra, S. and Corma, A. *Chem. Rev.* v. 106, p. 4044–4098, 2006. e) Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.10, p. 248–268. 2006. f) Maa, F.; Hanna, M.A. *Bioresource Technology*. V. 70, p.1–15, 1999.
- ² Dunn, R.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.79, n.9, p.915–920, 2002.
- ³ Dunn, R.O.; *Fuel Processing Tech.* v.86, p.1071–1085, 2005.
- ⁴ Sarin, A.; *et alii. Energy* v.34, p.1271–1275, 2009.
- ⁵ Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S. e Scabio, A. *Quim. Nova*, V. 28, N. 1, p.19–23, 2005.
- ⁶ a) Rutjes, F. P. J. T.; *et alii. Chem. Soc. Rev.* v.37, p. 29–4, 2008. b) Sun, L.; *J. Am. Chem. Soc.* v.121, 6834–6842, 1999. c) Martin, S. F.; Lopez, O. D. *Tetrahedron Lett.* v. 40, 8949–8953, 1999.
- ⁷ Metrohm model 743, Herisan, Switzerland.