

INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO FOTOTERMOXIDATIVA NAS PROPRIEDADES DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE SEBO BOVINO

V. L. PINTO*, P. N. FARIAS, L. D. SOUZA e A. G. D. SANTOS

Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais—Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)
vasco.quimica@gmail.com*

Artigo submetido em fevereiro/2014 e aceito em junho/2015

DOI: 10.15628/holos.2015.1970

RESUMO

Preparou-se ecodieseis B15 e B20 com biodiesel produzido a partir do sebo bovino. Fez-se a caracterização físico-química de ambos e monitorou-se sua qualidade em função do tempo de armazenamento. Estudou-se a estabilidade térmica através da degradação fototermoxidativa do biodiesel em diferentes temperaturas por absorção molecular na região do UV-

Vis. Os resultados indicam alterações ao longo do tempo de armazenamento, provocadas pela degradação molecular, que é confirmada no UV-Vis. Conclui-se que a metodologia é adequada para o estudo fototermoxidativo destes materiais e que após 7 meses, as propriedades analisadas continuam dentro dos padrões da ANP, exceto a viscosidade cinemática.

PALAVRAS-CHAVE: Sebo Bovino, ecodiesel, Estabilidade Termoxidativa.

INFLUENCE OF PHOTOTERMOXIDATIVE DEGRADATION IN PROPERTIES OF BIOFUELS OF BEEF TALLOW

ABSTRACT

Prepared ecodieseis B15 and B20 with biodiesel produced from beef tallow. The physical and chemical characterization of both and their quality was monitored as a function of time of storage. Thermal stability was studied by phototermoxidative biodiesel degradation at different temperatures by molecular absorption in the UV-Vis. The results indicate changes over time, caused by

storage molecular degradation, which is confirmed in the UV-vis. It is concluded that the methodology is appropriate to the phototermoxidative study of these materials and that after seven months, the properties analyzed remain within the standards of the ANP, except the kinematic viscosity.

KEYWORDS: beef tallow, ecodiesel, termoxidative stability.

1 INTRODUÇÃO

Na década de 1970, o mundo se deparou com uma crise energética, desde então, os governos viraram suas atenções para um problema que vem crescendo por décadas. O conhecido aquecimento global se tornou uma realidade preocupante e os problemas a ele relacionados repercutem em todo planeta, sendo a queima dos combustíveis fósseis apontada como uma das principais responsáveis pelos problemas ambientais atuais.

A literatura reporta que os gases provenientes da combustão dos derivados do petróleo têm relevante contribuição no agravamento do efeito estufa (AMIN, 2009; PINTO *et al.*, 2012; GOMES, 2013). Segundo o Relatório do *Intergovernmental Panel On Climate Change*, (2007), as emissões de gases do efeito estufa (GEE) aumentaram em 70%, entre 1970 e 2004. Considerando-se apenas o dióxido de carbono (CO₂), o crescimento foi da ordem de 80% (CAPOBIANCO, 2010; FILHO e FERREIRA, 2012).

Diante disto e das perspectivas de agravamento, os países viram a necessidade de se reunir para discutir um acordo internacional a fim de minimizar as emissões dos gases do efeito estufa, que é conhecido como protocolo de Kyoto. Este documento previa que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduziriam suas emissões em 5,2% em relação aos níveis medidos em 1990. Além disso, o acordo também influenciava o estímulo à substituição do uso dos derivados de petróleo pela energia elétrica e gás natural (MOURA, 2008; PINTO *et al.*, 2012; SANTOS, 2010).

Desta forma, os governos se viram na necessidade de estudar e investir em novas fontes energéticas que fossem renováveis, socialmente corretas e menos prejudiciais ao meio ambiente. Dentre as várias possibilidades de energias renováveis a produção de biodiesel usando diferentes matérias-primas, tais como: gordura animal, material lipídico de microalgas, óleos vegetais, óleos residuais entre outras, surge como fonte de energia alternativa que ajudaria na minimização desse problema (GOMES, 2013; VASUDEVAN e BRIGGS, 2008).

A produção de biodiesel a partir de sebo bovino teve um grande aumento no ano de 2009, chegando a aproximadamente 20 % do biodiesel produzido no Brasil. Devido ao aumento da utilização do sebo bovino para produção de biodiesel e suas características ambientais e estratégicas, é pertinente estudar como o biodiesel produzido a partir dele se comporta com o tempo de estocagem em diferentes temperaturas.

Alguns trabalhos iniciais mostram que o sebo bovino tem boa produtividade de óleo (100%) e boa resistência a oxidação, que indica o tempo de vida útil do biodiesel ao ser estocado (MOURA, 2008; KRAUSE, 2008; ÖNER e ALTUN, 2009; SANTOS, 2010; FARIAS *et al.*, 2012). Estes estudos já vêm sendo realizados em nosso laboratório e por outros pesquisadores (MOURA, 2008; KRAUSE, 2008; VOIGT, 2009; SOUZA e SANTOS, 2011). A decomposição oxidativa, ocasiona diminuição da viscosidade, aumento de densidade e elevação da acidez, dentre outros problemas, o que diminui a qualidade do combustível com o tempo de armazenamento (VOIGT, 2009; SOUZA e SANTOS, 2011).

A lei Nº 11.097 prevê a adição do biodiesel ao diesel mineral até porcentagens pré-determinadas, segundo a fórmula BX, onde X é % de biodiesel adicionado, sendo que em janeiro de 2010 a ANP colocou em vigência o uso do B5 (BRASIL, 2014). Esta mistura é utilizada na combustão do motor a diesel sem nenhuma modificação, visando minimizar efeitos nocivos

ambientais do uso do diesel puro e os fatores que afetam a vida útil do motor, no caso do uso puro ou de grandes quantidades de biodiesel na mistura (KNOTHE *et al.*, 2006).

Diante das informações supracitadas, e levando-se em consideração que a atual adição de 5% de biodiesel no óleo diesel pode ser aumentada no futuro, caso se mostre viável e eficiente, se faz necessário estudar o comportamento dessas misturas para observar se obedecem a legislação vigente e também estudar a degradação da sua qualidade com o tempo de estocagem e ou aumento da temperatura (VOIGT, 2009; TAVARES, 2009; SANTOS, 2010).

Neste trabalho obteve-se o sebo bovino, sintetizou-se seu biodiesel, preparou-se ecodieseis B15 e B20 e analisou-se a qualidade físico-química dos mesmos e da matéria prima usada na sua preparação durante 7 meses, bem como se estudou a degradação termoxidativa em função do tempo de estocagem em diferentes temperaturas via UV-vísivel.

2 METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada para a síntese do biodiesel foi o sebo bovino obtido junto ao matadouro municipal de Mossoró –RN, este foi transformado em biodiesel via catálise básica com KOH típica (MOURA, 2008; KRAUSE, 2008; MILLI *et al.*, 2009; SANTOS, 2010; FARIAS *et al.*, 2012;), posteriormente foi misturado ao diesel mineral sem aditivos nas proporções de 15 e 20 % volume/volume.

O diesel mineral foi fornecido diretamente pela Petrobrás sem nenhum aditivo químico. Depois de preparados o biodiesel e os ecodieseis B15 e B20 foram caracterizados e armazenados para estudo da estabilidade oxidativa. Todos os reagentes químicos utilizados foram padrões PA e as análises foram feitas segundo normas padrões da *American Society of Testing and Materials*.

O UV-Vis foi utilizado na avaliação da estabilidade do bicomcombustível por ser uma alternativa viável para estudos de degradação de biodiesel, por ser mais barato e com componentes de fácil aquisição em lojas de eletrônicos mesmo em cidades de porte médio. Para se fazer essa análise foram utilizadas soluções diluídas (1:1000) das amostras em isopropanol e cubetas de quartzo de 1cm de caminho ótico. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo MultiSpec 1501, operando na região de 190 – 350 nm (VOIGT, 2009; VÉRAS *et al.*, 2012).

O emprego desta técnica de análise é de suma importância, visto que ainda são poucos os trabalhos que utilizam essa metodologia e ela permite fazer analogias com os resultados das técnicas físico-químicas usadas para estudar as características estruturais dos compostos que estão sendo degradados e sua influencia na densidade e viscosidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1a e 1b e 2 mostram os resultados do efeito do tempo de estocagem sobre a acidez dos compostos, do índice de saponificação e do índice de ácidos graxos livres, respectivamente. O efeito observado indica que até o quinto mês o B100 se torna, progressivamente, mais ácido, o B15 não sofre alterações de acidez e o B20 sofre apenas um pequeno aumento de acidez após 2 meses de envelhecimento. Este aumento nas propriedades é explicado pelas quebras das cadeias do biodiesel (em geral por ataque de átomos de oxigênio as duplas ligações, onde essa quebra é facilitada) em compostos menores e oxigenados razão de sua

característica ácida. A quebra das cadeias, em geral, ocorre nos hidrogênios vizinhos às ligações duplas (hidrogênios alílicos) por questões energéticas e de estabilidade das substâncias envolvidas pelo ataque do oxigênio, aumentando a acidez e diminuindo a massa molecular dos compostos envolvidos. Esta reação em geral é catalisada pelo aumento de temperatura (VOIGT, 2009; SANTOS, 2010).

Porém, o comportamento sofre uma inversão na medida feita no sexto mês. Este resultado indica que as moléculas inicialmente quebradas em moléculas menores, começam a reagir e formar moléculas maiores novamente. Isso faz com que o índice de acidez (sensível ao tamanho das moléculas presentes no material) diminua. A seguir no sétimo mês de envelhecimento ocorre um novo aumento, indicando, aparentemente, um novo ciclo de quebras de moléculas como as que ocorreram do primeiro ao quinto mês.

Os resultados obtidos e demonstrados na Figura 1b confirmam a degradação dos dois ecodiesel, visto que o índice de saponificação aumenta quando a massa molar dos compostos reduz, esta diminuição de massa está relacionada à oxidação e quebra de suas cadeias. O teste para o biodiesel não pode ser feito, em função da saponificação produzir grande quantidade de espuma que impede a visualização do ponto de viragem.

Comparando os resultados para os dois ecodiesel fica evidente a influência do percentual de biodiesel nos resultados e que quanto maior a % de biodiesel maior a degradação do ecodiesel. Os resultados mostram, também, o efeito do tempo nos dois ecodiesel deixando claro que quanto maior o tempo de estocagem maior a degradação e maior o índice de acidez e de saponificação. Estes resultados são coerentes com outros trabalhos sobre degradação de materiais semelhantes encontrados na literatura (MOURA, 2008; VOIGT, 2009; TAVARES, 2009; SANTOS, 2010).

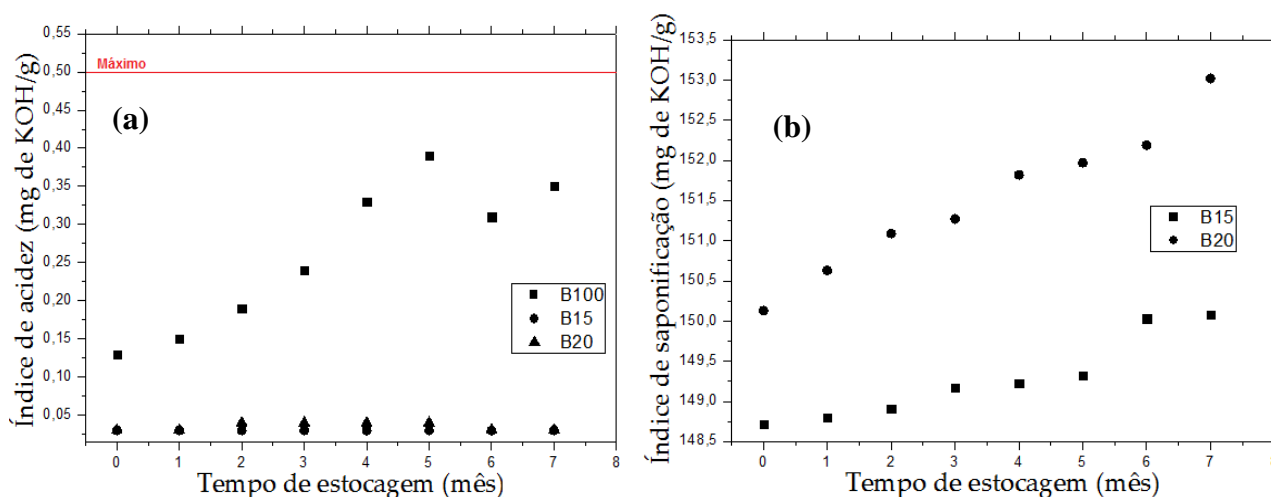


Figura 1: Índices de acidez (a) e saponificação (b) em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20. Especificações da ANP

Os efeitos observados são confirmados pelo índice de ácidos graxos (Figura 2), com a diferença que, no início do processo, a medida de ácidos graxos livres não é capaz de detectar a mudança vista nos dois ensaios anteriores para o caso dos ecodiesel, ou seja, a quantidade de ácidos graxos livres formados nos ecodiesel é muito pequena para ser detectada por este método. O comportamento observado está relacionado à quantidade de diesel mineral que é constituído por compostos que não apresentam ligações duplas e, portanto, dificulta a ocorrência deste

fenômeno. A partir do quinto mês, no entanto, o comportamento segue o mesmo padrão das análises anteriores.

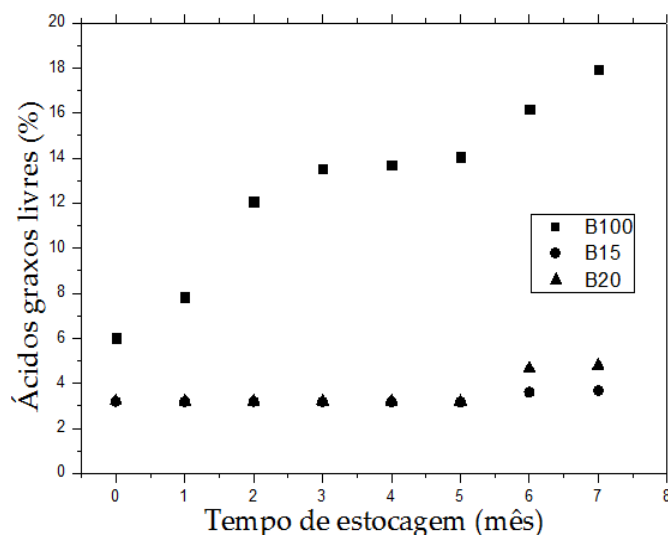


Figura 2: Índice de ácidos graxos livres em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20.

As Figuras 3a e 3b mostram os resultados das medidas fluidodinâmicas, (viscosidade e densidade) respectivamente, e ratificam o mesmo comportamento observado antes nas medidas de acidez, saponificação e ácidos graxos livres. Porém, na análise de viscosidade é observado um comportamento inverso nos ecodiesel, provavelmente, porque as moléculas formadas da quebra do biodiesel são, em sua maioria, formadas por substâncias com massas molares maiores e mais polares que as moléculas apolares que formam o diesel dificultando a mobilidade e resultando numa diminuição proporcional de viscosidade. Por outro lado, cabe a ressalva que as novas moléculas que se formam podem, também, formar ligações de hidrogênio e assim formar redes que dificultam a mobilidade e diminuem a viscosidade do material com o tempo de estocagem.

Assim a viscosidade aumenta com a adição de biodiesel e diminui devido à degradação do mesmo com o tempo de escoamento. A Figura 3b mostra as mudanças que ocorrem na densidade do material mostrando que, no geral, a mesma aumenta continuamente com o tempo de estocagem, sendo este aumento maior, quanto maior for a % de B100 nos ecodiesel.

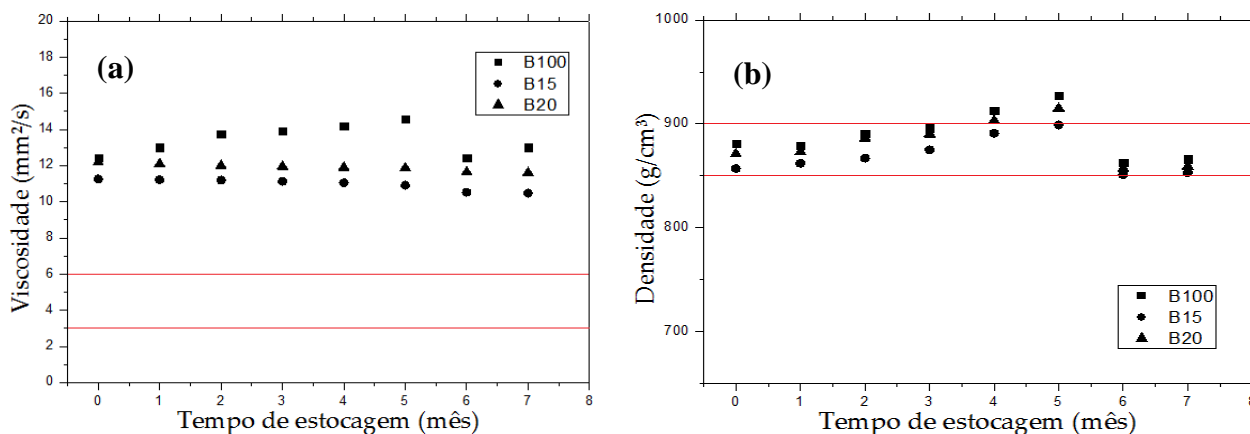


Figura 3: (a) Viscosidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20. (b) Densidade em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20. Especificações da ANP.

As Figuras 4a e 4b mostram os efeitos da degradação sobre os pontos de fulgor e combustão dos materiais.

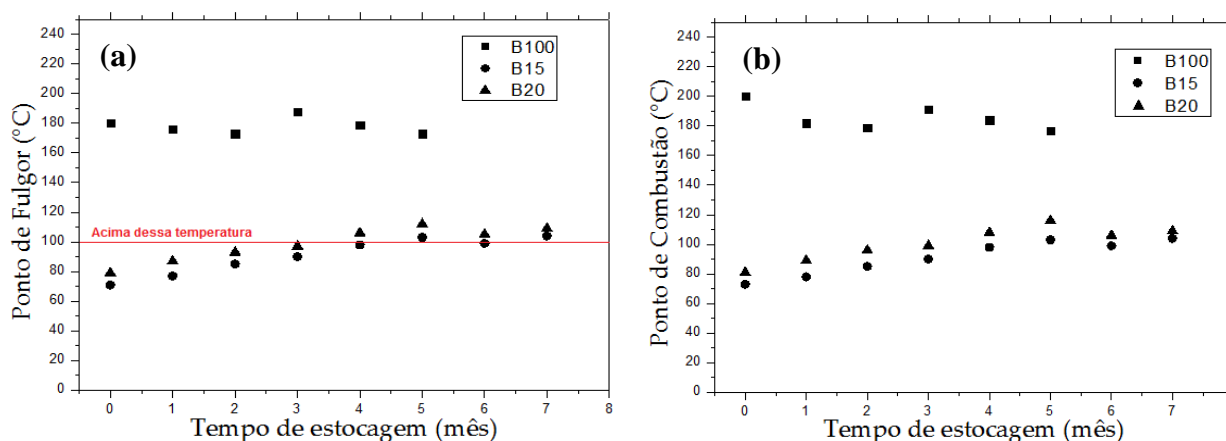


Figura 4: Ponto de fulgor (a) e combustão (b) em função do tempo de estocagem para B100, B15 e B20. Especificações da ANP.

No biodiesel, ocorre uma tendência de diminuição com o tempo de estocagem devido à constante quebra das cadeias em compostos menores. Fica evidente que a adição de biodiesel aumenta o ponto de fulgor dos ecodieseis, resultado esperado, devido ao aumento da massa molar dos compostos presentes na mistura. Os resultados mostram, também, que o ponto de fulgor aumenta em função do tempo de estocagem nos ecodieseis, o que ocorre em função da degradação introduzida na mistura, maior quantidade de substâncias de maior massa molar. Nos ecodieseis, estes compostos formados da degradação do biodiesel adicionado, ainda são maiores que as moléculas presentes no diesel e assim aumentam o ponto de fulgor e combustão dos materiais, à medida que ocorre a degradação do biodiesel com o tempo de estocagem, resultado muito interessante porque torna a estocagem e o transporte do combustível mais seguro.

Visando entender melhor o que está, verdadeiramente, ocorrendo monitoramos com UV-vis o envelhecimento do biodiesel sob aquecimento em temperaturas mais elevadas que a ambiente. Segundo Voigt (2009) "Os ácidos graxos oxidados, formam dienos conjugados que absorvem radiação UV próximo a 232 nm; e trienos conjugados que absorvem próximo a 272 nm. Assim, pode-se monitorar a estabilidade à oxidação do biocombustível, medindo-se as absorções nestes comprimentos de onda." A Figura 5a mostra um exemplo típico encontrado (no caso para o envelhecimento a 60° C) indicando que realmente ocorrem alterações significativas das bandas de absorção nessas regiões, com 4 picos que podem ser visualizados nas regiões de absorção próximas aos comprimentos de onda de 205, 225, 268 e 278 nm. Os dois picos de comprimentos de absorção menores têm sido interpretados como transições eletrônicas do tipo $\pi\pi^*$ que ocorrem em dienos e trienos com ligações duplas isoladas e conjugadas respectivamente (VOIGT, 2009; GOMES, 2013; VÉRAS *et al.*, 2012).

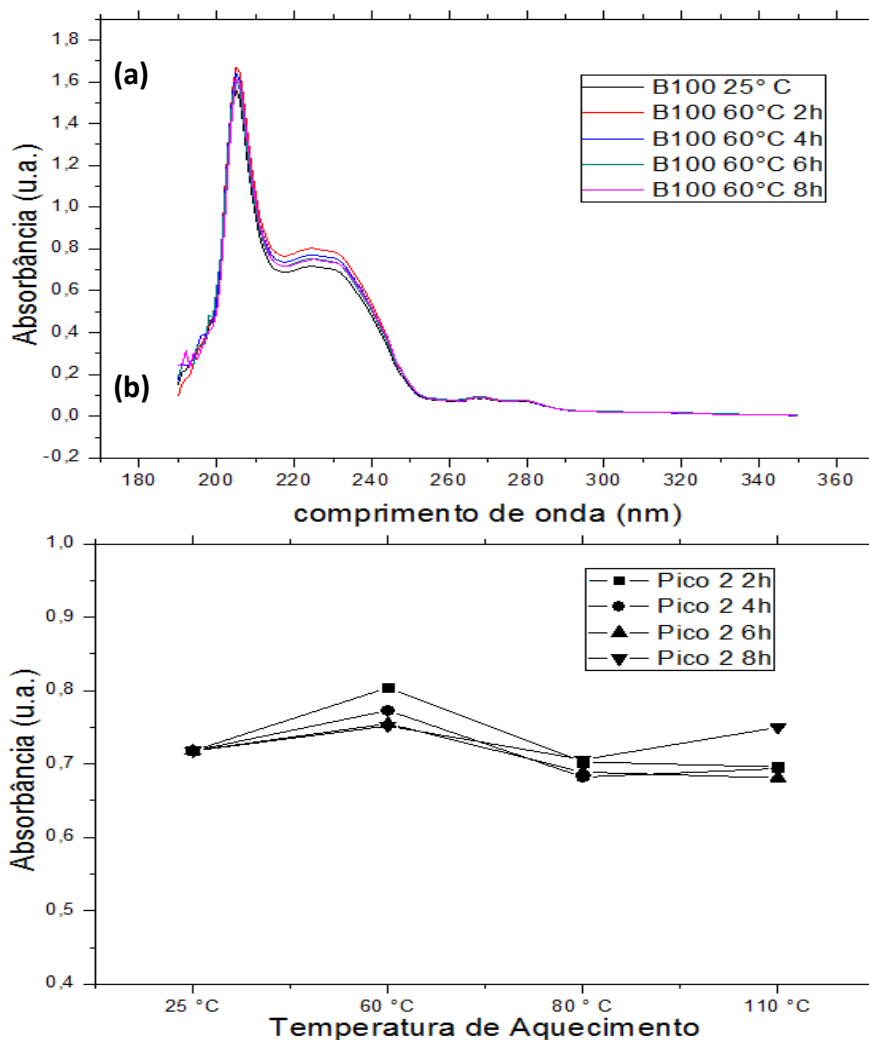


Figura 5: absorção no UV-Vis para o B100 em 2, 4, 6 e 8 horas sob estresse térmico a 60 °C (a) e absorção do pico 2 em função das temperaturas ambiente, 60, 80 e 110 °C (b).

Quanto maiores forem os valores de absorbância próximo a 220 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, ou seja, dienos conjugados (produtos da oxidação primária), correspondente, portanto, ao processo de oxidação. Quanto maiores forem os valores de absorbância próximo a 272 nm, maior será o teor de trienos conjugados (compostos secundários da oxidação). Estas absorções correspondem a transições supracitadas das ligações C=C isoladas (200-220 nm) e C=C conjugadas (230-240 nm), provenientes dos ácidos graxos oléico e linoléico respectivamente. Pode-se verificar na figura 5a que no intervalo de comprimento de onda que vai de 200-240 nm, há inicialmente um grande aumento e em seguida uma diminuição dos picos de absorção com o tempo em que o material fica sob envelhecimento térmico a 60 °C, tendendo a permanecerem constantes após seis horas de envelhecimento, o que indica que houve inicialmente a quebra das duplas ligações e formação de produtos de oxidação (peróxidos) de menor massa molecular (o que causou o aumento das absorções) e que em seguida estes produtos tendem a reagir novamente dando origem a compostos maiores que os iniciais na média o que altera o tamanho, a composição e a forma de organização dos mesmos na mistura. Este resultado confirma os resultados das medidas físico-químicas mostradas nas Figuras de 1 a 4.

Os resultados mostram que as absorvâncias variam com o tempo de envelhecimento e apresentam uma tendência rítmica que alternam aumentos com decréscimos de seu valor. Isso indica que os compostos formados inicialmente na quebra das duplas ligações, podem tornar a reagir e formar novamente as duplas ligações em compostos maiores ou menores que os iniciais, de acordo com o ponto em que ocorrerem as quebras nos compostos que formam a mistura, como já mostrado na literatura (VOIGT, 2009; VÉRAS et al., 2012).

A Figura 5b mostra um exemplo típico (no caso pico 2) do efeito do aumento da temperatura neste fenômeno para os 4 picos que aparecem na figura anterior. O fenômeno observado é igual para os 4 picos, mudando apenas a intensidade das absorvâncias em função do tempo de estocagem e da temperatura de envelhecimento.

Deve-se destacar que estes resultados ilustram o que ocorre em termos de degradação, mas não são comparáveis com os obtidos com os compostos envelhecidos a temperatura ambiente por meses seguidos, em função da cinética dos mesmos ser catalisada pela temperatura.

Os resultados obtidos permitem correlacionar os resultados das análises físico-químicas com os obtidos com a técnica UV-visível, pois ambos conseguem mostrar as variações que ocorrem em função da degradação oxidativa que ocorre no combustível.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- a) O envelhecimento altera as estruturas e as propriedades do biodiesel e dos ecodieseis estudados;
- b) As duplas ligações presentes nos ésteres do biodiesel são atacadas pelo oxigênio e dão origem a novos compostos;
- c) No biodiesel todas as propriedades medidas aumentam, exceto os pontos de fulgor e combustão confirmando a diminuição da massa molar do produto;
- d) Para os ecodieseis todas as propriedades aumentam exceto a viscosidade que diminui;
- e) O uso da técnica de UV-Vis se mostrou viável para o monitoramento dos fenômenos que ocorrem.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMIN S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, vol. 50, p. 1834–1840. 2009.
2. BRASIL. Presidência da República. Lei 11.097. Brasília: 2005. Disponível em <[http://www.anp.gov.br/?id=CAPOBIANCO, 2010MOURA, 20080](http://www.anp.gov.br/?id=CAPOBIANCO,2010MOURA,20080)> Acessado em 02 de fevereiro de 2014.
3. CAPOBIANCO, J.P.R.; **Do Rio Copenhague, sem escala em Kyoto**. *Política Externa*, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 37-43, mar./abr./maio, 2010.
4. FARIAS, P. N. ; PINTO, V. L. ; SILVA, A. A. L. ; FERNANDES, C. G. B. ; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.. **Estudo da estabilidade termoxidativa de biodiesel e ecodieseis de sebo bovino**. Anais do VIII Salão de Iniciação Científica/ I Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade do

- Estado do Rio Grande do Norte, 2012.
5. FILHO, R.M.F.; FERREIRA, W.C.; **Sociedades, mundos naturais e historiografia: perspectivas holísticas**. Cadernos de História, Belo Horizonte, v.13, n. 19, 2º sem. 2012.
 6. GOMES, A. F.; **Obtenção e Caracterização do Material Lipídico e Biodiesel Proveniente da Microalga *Monoraphidi1 sp.*** Dissertação (Mestrado em Química) UFRN, Natal – RN, 2013.
 7. IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007: Climate Change 2007 - The Mitigation of Climate Change. Contribuição do grupo de trabalho III para o quarto relatório de avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima. Cambridge University Press, New York / London, 851 p.
 8. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual de Biodiesel**, 1ª edição, São Paulo: Edgard Blucher, , páginas 133 à 145, 2006.
 9. KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**.F.147, Tese Doutorado em Química – UFRS, Porto Alegre – RS, 2008.
 10. MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. **Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal**. v.16, n.1, Revista Caderno de Pesquisa, PPPG/UFMA, 2009.
 11. MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do Sebo bovino aplicando 1 delineamento composto central Rotacional (dccb) e a avaliação da estabilidade térmica**.Tese (Doutorado em Química) UFPB, João Pessoa – PB, 2008.
 12. ÖNER, C., ALTUN, S. **Biodiesel production from inedible animal tallow and na experimental investigation of its use alternative fuel in a injection diesel engine**.Applied Energy, v. 86, p. 2114-2120, 2009.
 13. PINTO, V. L. ; Oliveira, FAG ; SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SANTOS, Anne Gabriella Dias . **Evolução da degradação oxidativa de ecodieseis de Girassol e Algodão**. Química: Ciência tecnologia e sociedade, v. 1, p. 25-36, 2012.
 14. SANTOS, A. G. D.; **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino**. Dissertação (Mestrado em Química) UFRN, Natal – RN, 2010.
 15. SOUZA, L.D. ou SOUZA, L.; SANTOS, A. G. D. **Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through p-dsc**.Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **JCR**, vol. 134, p. 345- 354, 2011.
 16. TAVARES, M. L. A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*)**, Tese (Doutorado em Química). João Pessoa – PB, 2009.
 17. VASUDEVAN, P.T., BRIGGS, M. **Biodiesel production – current state of the art and challenges**. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol.35, p.421–430. 2008.
 18. VÉRAS, G.; BRITO, A. L. B.; SILVA, A. C.; SILVA, P.; COSTA, G. B.; FÉLIX, L. C. N.; FERNANDES, D. D. S.; FONTES, M. M..Classificação de biodiesel na região do visível. Química Nova, São Paulo. v. 35, no.2, 0100-4042. 2012.
 19. VOIGT, C. L.; **Síntese e caracterização espectroscópica de biocombustível de óleo de fritura**. UEPG, Ponta Grossa – PR, 2009.