Influência da Composição Química de Blendas de Biodiesel Etílico de Soja/Mamona na Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e no Índice de Oxidação

Maria José Estevão Pires Barbosa[1], Ranniery Félix dos Santos[2], Antonio Gouveia de Souza[3], Paulo Alves Wanderley [4], Francisco Eduardo Arruda Rodrigues[5], Manoel Barbosa Dantas[6]

[1]Graduando do Curso de Tecnologia em Agroecologia pelo IFPB. e-mail: berlindabarbosa@yahoo.com.br
[2]Graduando do Curso de Licenciatura em Química pelo IFPB. e-mail: ranniérylevita@hotmail.com
[3]Professor do Curso de Licenciatura em Química da UFPB. e-mail: agouveia@quimica.ufpb.br
[4]Professor do Curso de Tecnologia em Agroecologia do IFPB. e-mail: wander863@gmail.com
[5]Professor do Curso de Licenciatura em Química do IFPB. e-mail: tmelhor@yahoo.com.br
[6]Professor do Curso de Licenciatura em Química do IFPB. e-mail: manoel.dantas@ifpb.edu.br

Resumo: O biodiesel etílico de mamona é bastante estável por conter em sua composição o ricinoleato de etila como componente majoritário. Já o biodiesel de soja por apresentar um elevado percentual de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados é mais susceptível a oxidação quando comparado ao biodiesel de mamona. Inserido neste contexto e tendo em vista a relevância do biodiesel como combustível, este trabalho teve como finalidade avaliar a eficiência de várias proporções de blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona, em relação ao índice de oxidação e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As blendas (BSMX) de biodiesel etílico de soja (BES) e biodiesel etílico de mamona (BEM) foram preparadas pela adição de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75, 80, 85, 90 e 95 % (v/v) de BEM ao BES respectivamente. A identificação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM) e os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102. A CG-EM identificou presença de 85,83% do ricinoleato de etila, componente majoritário do biodiesel de mamona e 42,45% do linoleato de etila, componente majoritário do biodiesel etílico de soja. Os espectros de infravermelho mostraram que o acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda, deixou a banda de absorção a 3440,7 cm^{-1} mais intensa, isto devido a vibração de estiramento da ligação (O-H), grupo característico do ricinoleato de etila, principal componente do biodiesel de mamona. A presença do ricinoleato de etila em maior concentração na blenda condicionou a um menor índice de oxidação que, por conseguinte, no infravermelho aumentou a intensidade da banda. As blendas de biodiesel etílico de soja e mamona apresentam-se como um novo biodiesel (BSM) para ser utilizado em misturas com óleo Diesel.

Palavras–chave: blendas de biodiesel, cromatografia, espectroscopia, índice de oxidação

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e óleos residuais (DANTAS, 2010).

Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos de forma contínua ou em batelada. A transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras é a principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no Mundo (SUAREZ et al., 2009).

Na reação de transesterificação, o triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de catalisador ácido ou básico, resultando em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é uma sequencia de três reações consecutivas: mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (KNOTHE et al., 2006; DANTAS, 2010).

No Brasil, diferentes espécies possuem potencial para serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel, tais como soja, mamona, girassol, algodão, palma, babaçu, amendoim, óleo de fritura, entre outros (CONCEIÇÃO et al., 2009; RODRIGUES FILHO et al., 2009). Segundo o Boletim Mensal de Biodiesel, elaborado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

ISBN 978-85-62830-10-5

Biocombustível (ANP) em agosto de 2009, o óleo de soja, com 81,10%, era matéria prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil.

O uso do óleo de mamona tido como promissor, passou a não ser mais recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) para se produzir biodiesel desde março de 2008. A alta viscosidade do biodiesel de mamona é prejudicial para os motores a diesel, tornando-o inadequado para ser utilizado nos tanques. Somente como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, se enquadrará as exigências da especificação da ANP (3,0-6,0 $mm^2 s^{-1}$) (TEIXEIRA et al., 2010; ANP, 2012) o que motivou o presente trabalho.

Por outro lado, uma das principais preocupações técnicas acerca do uso do biodiesel como combustível, diz respeito a susceptibilidade à oxidação. Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantém as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada com o tempo.

A sensibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel, uma vez que ésteres de ácidos graxos poli-insaturados (linoléico - C18:2 e linolênico - C18:3), presentes nos biodiesel de soja, algodão e girassol, apresentam sítios altamente susceptíveis à oxidação. Estes ésteres sob condições de calor, radiação UV, luz, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos sequencialmente a reações de formação de radicais livres, peroxidação, e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos, polímeros e formação de depósitos causando corrosão nas peças do motor e obstrução nos filtros e sistema de injeção (FRANKEL, 1996; RAMALHO e JORGE, 2006; SUAREZ et al., 2007).

No Brasil, o biodiesel produzido independente da matéria-prima, deve atender a alguns parâmetros físico-químicos que assegurem sua qualidade. Um dos principais problemas associados com o uso do biodiesel, especialmente o preparado com óleo de soja, é sua elevada susceptibilidade à oxidação. Para atender a exigência da ANP, o biodiesel de soja deve ser viável como combustível quando usado com aditivo antioxidante ou misturado a outro biodiesel de maior estabilidade (ANP, 2012).

Estudos realizados por Knothe et al., (2006) mostraram que o biodiesel com elevado grau de insaturação tem uma maior tendência para sofrer oxidação. O primeiro estágio da oxidação estaria associado à formação de peróxidos, que são relativamente instáveis, bem como de ácidos de cadeia curtas e radicais livres. Trata-se de um processo autocatalítico que induz, num segundo estágio, a formação de polímeros, capazes de tornar o biodiesel inapropriado para uso como combustível. O biodiesel de soja por apresentar um elevado percentual de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados é mais susceptível à oxidação apresentando menor estabilidade oxidativa quando comparado ao biodiesel de mamona, altamente estável, rico em ésteres do ácido ricinoléico (monoinsaturado).

Inserido neste contexto e tendo em vista a relevância do biodiesel como combustível, este trabalho teve como finalidade avaliar a eficiência de várias proporções de blendas de biodiesel etílico de soja e de mamona, em relação ao índice de oxidação e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A reação de transesterificação via catálise homogênea alcalina e rota etílica foi processada em reator de aço inox com capacidade de 200 litros. As blendas (BSMX) de biodiesel etílico de soja (BES) e biodiesel etílico de mamona (BEM) foram preparadas pela adição de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 75, 80, 85, 90 e 95 % (v/v) de BEM ao BES, sendo denominadas de BSM5, BSM10, BSM15, BSM20, BSM25, BSM30, BSM50, BSM75, BSM80, BSM85, BSM90 e BSM95, respectivamente.

A identificação das cadeias graxas nas amostras foi realizada por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM) SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, equipado com injetor split. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão de 96 ml.min-1, e volume de injeção da amostra de 1,0 µL.

Segundo Neff et al. (1992) e Waynick (2005), o índice de oxidação (I.O) é determinado conforme Equação: (I.O) = [0,02(%oléico) + 1(%linoléico) + 2 (%linolênico)]/100.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 – 400 cm^{-1}.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a diferenciação entre o biodiesel etílico de soja, mamona e suas blendas, realizada através da identificação de seus componentes majoritários. O BES é composto principalmente dos ésteres: palmitato de etila (C16:0), oleato de etila (C18:1) e linoleato (C18:2), enquanto que o BEM é composto por cerca de 86% do ricinoleato de etila (C18:1, 12-OH), componente ausente no BES.

Tabela 1 – Composição das amostras de BES, BEM e suas BSM_X determinadas por CG/EM

Composição percentual (%) do biodiesel e blendas										
Amostras	**C16:0**	**C18:0**	**C18:1**	**C18:1*(E)***	**C18:2**	**C18:3**	**C18:1 OH**	**C20:0**	**Outros**	**TOTAL**
BES	13,64	5,67	25,27	1,97	42,45	7,13	0,00	0,60	3,28	100,00
BSM_5	12,90	5,33	23,99	1,87	40,64	6,72	5,15	0,55	2,85	100,00
BSM_{10}	12,29	5,10	22,93	1,83	38,78	6,39	9,44	0,53	2,73	100,00
BSM_{15}	11,68	4,88	21,87	1,78	36,92	6,06	13,73	0,50	2,60	100,00
BSM_{20}	11,07	4,65	20,80	1,73	35,06	5,73	18,02	0,47	2,47	100,00
BSM_{25}	10,46	4,42	19,74	1,68	33,21	5,40	22,32	0,44	2,34	100,00
BSM_{30}	9,85	4,20	18,67	1,63	31,35	5,07	26,61	0,41	2,22	100,00
BSM_{50}	7,14	3,06	13,99	1,36	24,00	3,58	45,49	0,27	1,12	100,00
BSM_{75}	4,36	2,17	9,10	1,20	14,63	2,11	65,23	0,14	1,07	100,00
BSM_{80}	3,75	1,95	8,04	1,15	12,77	1,78	69,52	0,11	0,94	100,00
BSM_{85}	3,14	1,72	6,97	1,10	10,91	1,45	73,82	0,08	0,82	100,00
BSM_{90}	2,53	1,49	5,91	1,05	9,05	1,12	78,11	0,05	0,69	100,00
BSM_{95}	1,92	1,27	4,84	1,01	7,19	0,79	82,40	0,02	0,56	100,00
BEM	1,44	1,16	3,99	1,00	5,29	0,55	85,83	0,00	0,73	100,00

O BEM pode ser identificado por ser o único a apresentar o ricinoleato de etila em sua composição, responsável por sua elevada estabilidade oxidativa. Enquanto no BES, há predominância de 42,5% do linoleato de etila responsável pela sua susceptibilidade à oxidação. Na Tabela 1, observa-se um elevado aumento na quantidade de ricinoleato de etila e grande diminuição de palmitato, oleato e linoleato à medida que aumenta a percentagem de BEM na blenda. A modificação na composição química das blendas refletiu nos resultados de índice de oxidação.

Cadeias graxas insaturadas são significativamente mais susceptíveis à oxidação que as cadeias graxas saturadas, assim os ésteres de ácidos graxos insaturados que predominam na composição do biodiesel de soja exibem taxas elevadíssimas de oxidação (WAYNICK, 2005; PARK et al., 2008). Segundo FRANKEL et al. (1996), os ésteres de ácidos graxos linoléico e linolênico exibem respectivamente, taxas de oxidação 41 e 98 vezes mais intensas do que a do ácido oléico. Essa tendência à oxidação cresce na medida em que aumenta o grau de insaturação. Uma forma simples de avaliar este parâmetro através da composição de ácidos graxos é dada pelo índice de oxidação (I.O).

Aplicando a Equação às composições do biodiesel etílico de soja, mamona e blendas determinadas por (CG/EM), obtêm-se os valores de índice de oxidação, Tabela 2.

Tabela 2 – Cálculo do I.O para o BES, BEM e suas BSM_X

	Composição percentual			Índice de Oxidação
Biodiesel e Blendas	**C18:1**	**C18:2**	**C18:3**	**I.O**
BES	25,27	42,45	7,13	**0,5721**
BSM_5	23,99	40,64	6,72	0,5456
BSM_{10}	22,93	38,78	6,39	0,5202
BSM_{15}	21,87	36,92	6,06	0,4948
BSM_{20}	20,80	35,06	5,73	0,4694
BSM_{25}	19,74	33,21	5,40	0,4440
BSM_{30}	18,67	31,35	5,07	0,4186
BSM_{50}	13,99	24,00	3,58	0,3144
BSM_{75}	9,10	14,63	2,11	0,1913
BSM_{80}	8,04	12,77	1,78	0,1649
BSM_{85}	6,97	10,91	1,45	0,1395
BSM_{90}	5,91	9,05	1,12	0,1141
BSM_{95}	4,84	7,19	0,79	0,0886
BEM	3,99	5,29	0,55	**0,0647**

De acordo com estes dados, pode-se observar que o biodiesel etílico de soja (BES) é bastante susceptível a oxidação, por conter 49,58% de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados em sua cadeia graxa, acarretando em um índice de oxidação elevado em torno de 0,5721, enquanto que o biodiesel etílico de mamona (BEM) se mostra muito estável, pois possui apenas 5,84%, acarretando em um índice de oxidação baixo. O índice de oxidação mostrou tendência de correlação com a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do biodiesel etílico de soja e de mamona e suas blendas são mostrados na Figura 1.

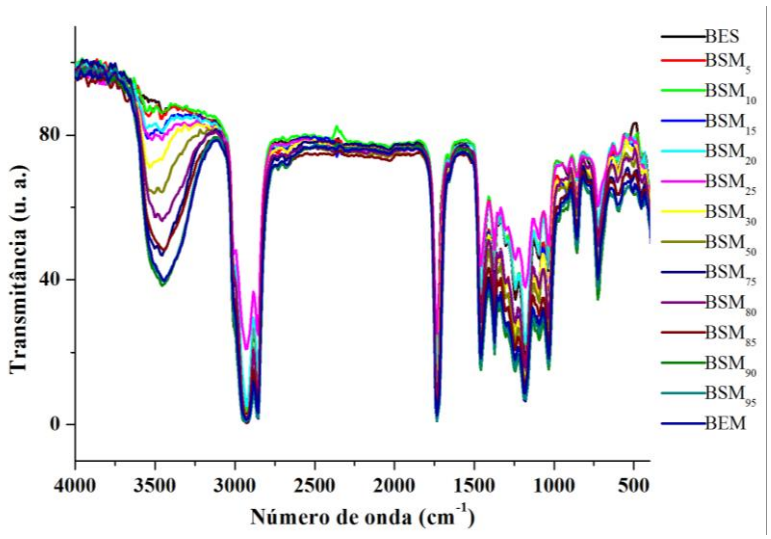

Figura 1 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e suas BSM_X

- Bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel etílico de mamona

- A banda em 3440,7 cm^{-1} é característica da vibração de estiramento da ligação (O-H);
- As bandas em 2923,8 cm^{-1} e 2851,7 cm^{-1} com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1735,8 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;

- A banda de intensidade média que aparece em 1458,0 cm^{-1} é atribuída a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1188,0 cm^{-1} aparece uma banda característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região 725,18 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(CH_2)_n$.

-Bandas de absorção na região e infravermelho para o biodiesel etílico de soja

- A ausência da banda referente a vibração de estiramento da ligação (O-H) em 3400-2500 cm^{-1} para o biodiesel etílico de soja indicou baixo teor de água (umidade);
- Estiramento CH (sp^2) de alceno em 3001 cm^{-1};
- As bandas em 2923,8 cm^{-1} e 2851,7 cm^{-1} com forte intensidade referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1735,8 cm^{-1} aparece uma banda com forte intensidade atribuída a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica de ésteres;
- A banda de intensidade média que aparece em 1458,0 cm^{-1} é atribuída a deformação angular simétrica no plano do grupo metileno (CH_2);
- Na região de 1180,3 cm^{-1} aparece uma a banda característica de C-O referente a deformação axial do grupo funcional dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região de 725,18 cm^{-1} é atribuída a deformação angular assimétrica no plano (CH_2), característico de cadeias longas $(CH_2)_n$.

As frequências de absorção relativas as bandas nos espectros de infravermelho são consistentes com o preconizado pela literatura (SILVERSTEIN et al., 2006; VASCONCELOS, 2009).

O acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda (Figura 2) pode ser evidenciado e acompanhado pelo aumento da intensidade da banda em 3440,7 cm^{-1}, característica da vibração de estiramento da ligação (O-H), presente no ricinoleato de etila, principal componente do biodiesel de mamona.

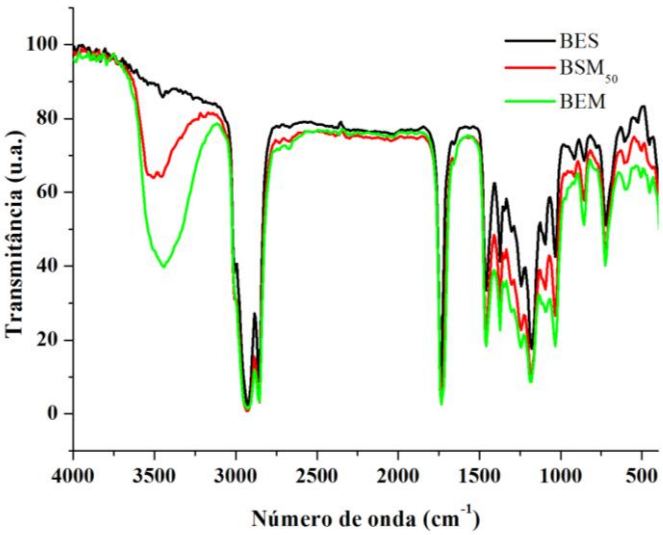

Figura 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho do BES, BEM e BSM_{50}

6. CONCLUSÕES

O BEM apresentou menor índice de oxidação, fato atribuído à composição química da amostra de aproximadamente 86% do ricinoleato de etila (monoinsaturado) que é bastante estável. O BES apresentou maior índice de oxidação, uma vez que foi obtido do óleo de soja, que apresenta maior percentual de cadeias poli-insaturadas em sua composição química. Um ganho na estabilidade à oxidação à medida que aumenta o teor de biodiesel etílico de mamona no biodiesel de soja foi verificado nas blendas, isso devido a redução significativa de ligações duplas. Os espectros de infravermelho mostraram que o acréscimo do teor de biodiesel de mamona na blenda, deixou a banda de absorção a 3440,7 cm^{-1} mais intensa. As blendas de biodiesel etílico de soja e mamona apresentam-se como um novo biodiesel (BSM) para ser utilizado em misturas com óleo Diesel.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, a Universidade Federal da Paraíba – UFPB e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

REFERÊNCIAS

ANP, 2012. Agência **Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível**, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em: maio de 2012.

CONCEIÇÃO, M.M.; DANTAS, M.B.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES VALTER, J. JR.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G**. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel.** Journal Thermal Analisys and Calorimetry, Hungary, v. 97, n. 2, p. 643-646. 2009.

DANTAS, M.B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. 2010. 115p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

FRANKEL, E. N.; **Trends Food Sci. & Technol**. 1993, 4, 220; BERSET, C.; CUVELIER, M.-E.; Sciences des Aliments, 16, 219, 1996.

FRANKL, H. **Stability of biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems**. Presentation of the BIOSTAB Project Results. Austria: BLT. *Wieselbur,* 2003.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos. São Paulo – SP: Editora Edgard Blücher, 2006.

NEFF, W. E.; SELKE, E.; MOUNTS, T. L.; RINSCH, E. N.; ZEITOUN, M. A. M. Effect of Triacylglycerol **Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm.** Journal of the American Oil Chemists Society, 69(2): 111-118. 1992.

PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. P.; PARK, S. C.; KIM, Y. J.; LEE, J. S. **Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties**. Bioresource Technology, 99: 1196-1203. 2008.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química Nova, 29 (4): 755-760. 2006.

RODRIGUES FILHO, M.G.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I. M.G.; BICUDO, T.C.; SILVA, M.C.D.; SINFRÔNIO, F.S.M.; VASCONCELOS, A.F.F. **Antioxidative properties of drogenated cardanol for cotton biodiesel by pdsc and uv/vis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Hungary, v. 97, p. 605-609. 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** 7a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. Química Nova, 30(3): 667-676. 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Química Nova, 32(3), 768-775. 2009.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes.** 2009. Tese (Doutorado em Química) - de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

WAYNICK, J. A. **Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products.Technical Literature Review** – National Renewable Energy Laboratory (NREL)/TP-540-39096, 2005.

TEIXEIRA, L. S. G.; COUTO, M. B.; SOUZA, G. S.; ANDADE FILHO, M.; ASSIS, J. C. R.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES L. A. M.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA, J. S. R.; **Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel**. Biomass and Bioenergy, 34: 438-441. 2010.