

AVALIAÇÃO TÉRMICA - OXIDATIVA DO BODIESEL DA BLENDAS DE ALGODÃO/MAMONA POR PDSC E FTIR.

Alyxandra Carla de Medeiros Batista¹, Tatiane Potiguara Oliveira², Maria Fernanda Vicente dos Santos³, Amanda Duarte Gondim⁴, Valter José Fernandes Junior⁵.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - alyxandramedeiros@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - tatiane.potiguara@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - mfnanda_rn@hotmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - amandagondim.ufrn@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - valter.ufrn@gmail.com

RESUMO

O biodiesel passou a ser o combustível alternativo em muitos países, e, portanto é necessário estabelecer padrões para a descrição da qualidade do produto, a fim de garantir o desempenho do mesmo. É importante a utilização de técnicas para avaliação da qualidade do biodiesel com maior rapidez e eficácia. O objetivo deste trabalho é a obtenção do biodiesel de algodão e de mamona pela reação de transesterificação e estudar o processo de termo-oxidação do biodiesel de algodão aditivado com diferentes concentrações de biodiesel de mamona nas blendas biodiesel de algodão: biodiesel de mamona nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75. As amostras foram analisadas por PDSC e FTIR a fim de estudar e avaliar seu processo de oxidação. Observou-se que houve uma redução acentuada da temperatura de oxidação (OT) até o sexto dia. As temperaturas de oxidação das alíquotas retiradas nos dias 8, 11 e 13 dias apresentam valores similares o que pode constatar que o processo de oxidação está na etapa de terminação. As amostras com maiores percentuais de mamona apresentam uma estabilidade termo-oxidativa maior do que aquela que não possui mamona na sua composição devido à presença do ácido ricinoléico. Verificou-se a diminuição da intensidade do pico relacionado com a ligação éster em 1744 cm^{-1} , essa variação pode estar relacionada com a quebra das ligações dos ésteres com o processo de oxidação. Observou-se também o estreitamento da banda entre $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, a qual, provavelmente, se refere à oxidação do grupo hidroxila presente no ácido ricinoléico que é característico do biodiesel de mamona. Portanto, o PDSC e FTIR são técnicas que apresenta bom resultado para a avaliação termo-oxidativa de biodiesel de maneira rápida e eficiente.

Palavras-chaves: Análise Térmica, Biodiesel, Estabilidade Oxidativa.

1. INTRODUÇÃO

A introdução dos biocombustíveis é importante para diversificação da matriz energética. Existe uma tendência crescente na produção e no consumo de biodiesel, podendo cumprir um papel importante no fortalecimento da base agroindustrial brasileira e no incremento da sustentabilidade

da matriz energética nacional com geração de empregos e benefícios ambientais relevantes. Para isso é necessário definir uma metodologia específica para os estudos de alternativas de investimentos na introdução de novas tecnologias para a produção e distribuição e logística dos biocombustíveis (FUNKUTA et al., 2001; PAPADOPOULOS et al., 2010).

A produção de biodiesel pode ser realizada de uma grande variedade de matérias-primas. Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais (soja, algodão, palma, amendoim, mamona, colza/canola, girassol, açafrão, coco) e gorduras de origem animal (sebo), bem como óleo de descarte (óleos usados em frituras). A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel se apresentar como um recurso natural renovável e biodegradável, e devido às suas vantagens apresentadas nos aspectos econômico, tecnológico, social e ambiental, verifica-se que a produção do mesmo é sustentável (CONCEIÇÃO et al., 2007). Quanto ao aspecto econômico, o biodiesel irá gerar mais empregos no campo e na indústria com o plantio de matérias-primas, da assistência técnica rural, da montagem e operação das plantas industriais para produção, do transporte e da distribuição.

Para utilização do biodiesel como combustível e importante manter a qualidade do biodiesel e de suas misturas com diesel mineral. Isto é um desafio que afeta diretamente os produtores, distribuidores e usuários de combustíveis, e isto envolve o período de armazenamento (DUNN, 2005; PARENTE, 2003).

As técnicas de análise térmica vêm sendo bastante utilizadas para caracterização de diversos materiais e em biocombustíveis que já é aplicado para estudar a estabilidade térmica, a cinética de volatilização e avaliação da reação de transesterificação. As reações de oxidação do biodiesel são de natureza exotérmica, isto é, elas liberam calor à medida que a reação progride e a taxa de liberação de calor é proporcional à velocidade da reação (ULKOWSKI et al, 2005). Essas reações podem ser acompanhadas por técnicas de análise térmica como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e calorimetria exploratória diferencial sob pressão (P-DSC) (XIN et al., 2009).

O estudo da estabilidade oxidativa no biodiesel é muito importante, pois facilita a utilização do sistema de armazenamento e manuseio já consolidado no mercado de combustíveis (TAN et al., 2002; FREIRE et. al, 2009).

O trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de calorimetria exploratória diferencial sob pressão (P-DSC) e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR) para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão aditivado com diferentes concentrações de biodiesel de mamona nas blendas Biodiesel de algodão:

Biodiesel de mamona nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75.

2. METODOLOGIA

O biodiesel de algodão foi obtido a partir do óleo de algodão refinado da marca Icofort Agroindustrial LTDA comprado no supermercado Nordeste e o biodiesel de mamona foi obtido a partir do óleo de mamona refinado, fornecido pela Empresa Campestre, ambos através da reação de transesterificação na rota etílica alcalina utilizando o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador de acordo com a literatura (LEENUS JESU MARTIN et al., 2012).

No biodiesel de algodão foi utilizada a razão molar 1:9 de álcool etílico com adição de 1% de catalisador KOH, em relação à massa do referido óleo. Já no biodiesel de mamona foi utilizada a razão molar de 1:12 de álcool etílico com adição de 2% de KOH. Em ambos foram adicionadas as referidas quantidades de catalisador KOH ao álcool etílico sob agitação constante até a homogeneização completa formando, assim, o etóxido de potássio. Em seguida, acrescentou-se o óleo de algodão e o óleo de mamona no reator, o qual já continha o etóxido de potássio. Essas misturas permaneceram em agitação constante por duas e três horas,

respectivamente, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação.

A separação das fases foi realizada em um funil de separação, após o término da reação. Após uma hora em repouso, observou-se a separação de duas fases, sendo a superior clara e menos densa (ésteres etílicos) e a inferior mais escura e mais densa (glicerina).

Depois de 24h de decantação, a glicerina foi recolhida, ficando apenas o biodiesel de algodão e o biodiesel de mamona. Após a separação, o biodiesel foi submetido ao processo de lavagem com água morna e de secagem, para a retirada das impurezas e purificação dos ésteres.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, atmosferas de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 35-600 °C. E a partir delas, foi possível observar que todos triglicerídeos foram transesterificados com sucesso.

Para o estudo do processo de oxidação do biodiesel de algodão aditivado com diferentes concentrações de biodiesel de mamona foram elaboradas blends BioAlg:BioMam nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75. As amostras foram analisadas através da calorimetria exploratória diferencial sob pressão (P-DSC) e espectroscopia de absorção na região do

infravermelho com Transformação de Fourier (FTIR).

Processo de Oxidação Acelerado: Os biodieseis de algodão e de mamona e blendas (BioAlg:BioMam) foram mantidos na estufa a uma temperatura de 60 °C por 13 dias e foi coletada uma alíquota para analisar no P-DSC e no FTIR nos seguintes intervalos: 0, 3, 6, 8, 11 e 13 dias.

Estudo da Estabilidade Oxidativa: As curvas de calorimetria exploratória diferencial sob pressão (P-DSC) foram obtidas por um calorímetro da NETZSCH, modelo DSC 204 HP Phoenix, sob pressão de 700 kPa e um fluxo de 50 mL.min⁻¹, em atmosfera de oxigênio. As análises de P-DSC foram realizadas pelo método dinâmico. As curvas obtidas pelo método dinâmico utilizou uma rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 500 °C.

A análise de P-DSC foi realizada com intuito de estudar a estabilidade oxidativa a uma determinada temperatura e pressão. Através desta análise pode ser determinada a temperatura de oxidação (OT).

A análise dos biodieseis de algodão e de mamona e das blendas foi realizada através da técnica de Reflexão Total Atenuada - Attenuated Total Reflectance - (ATR) utilizando um espectrômetro de infravermelho médio por Transformação de Fourier (FTIR) da SHIMADZU, modelo IRAffinity -1, série

MB 104, na faixa de 4000-700 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Utilizando a célula de ZnSe 45°, em uma média de 45 scans e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. O branco será realizado utilizando a célula de ZnSe sem amostra e para a obtenção dos espectros de ATR/FTIR será utilizado um volume suficiente para cobrir a célula.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG/DTG estão apresentadas nas **Figuras 1, 2, 3 e 4**.

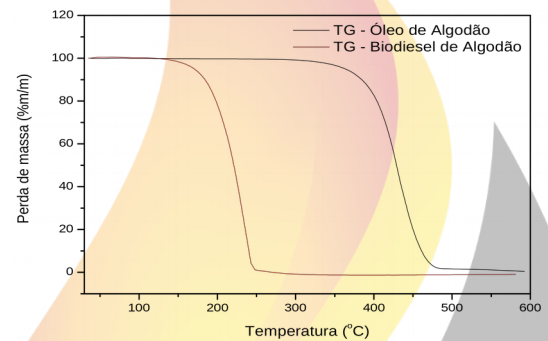


Figura 1: Curvas de TG de óleo de Algodão e B100 de algodão

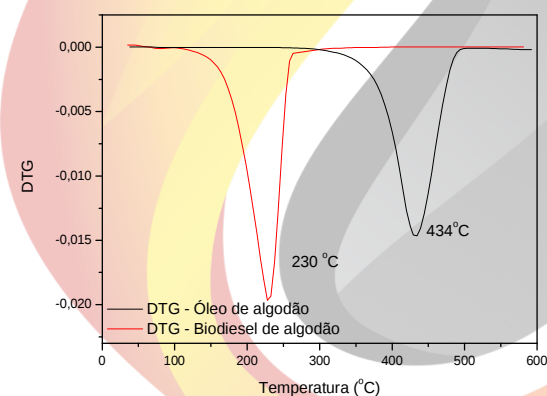


Figura 2: Curvas de DTG de óleo de Algodão e B100 de algodão.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

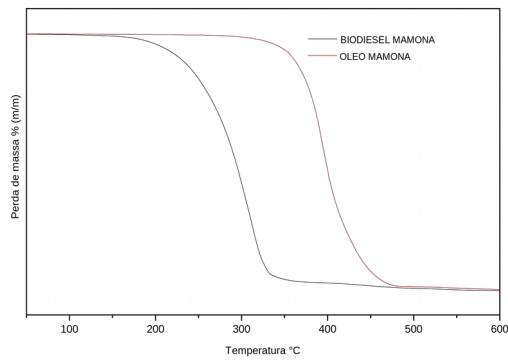


Figura 3: Curvas de TG de óleo de Mamona e B100 de Mamona.

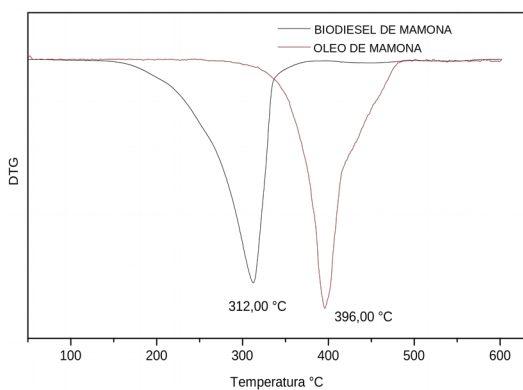


Figura 4: Curvas de DTG de óleo de Mamona e B100 de Mamona.

As curvas de TG/DTG permitiram observar que todos triglicerídeos foram transesterificados com sucesso, pois tanto a curva TG/DTG do óleo como o do biodiesel apresentaram uma única etapa com valores máximo de volatilização de 434 °C, 230 °C, 396 °C e 312 °C para óleo de algodão, biodiesel de algodão, óleo de mamona e biodiesel de mamona, respectivamente.

As curvas P-DSC dinâmicas estão apresentados nas **Figuras: 5, 6, 7, 8 e 9**. Todos os valores de temperatura de oxidação (OT) obtidos estão apresentados na **Tabela 1**.

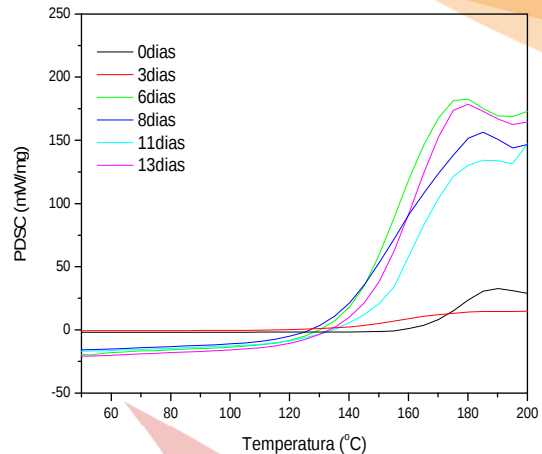


Figura 5: Curvas de PDSC dinâmico das alíquotas de biodiesel de Algodão (B10-Alg) submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

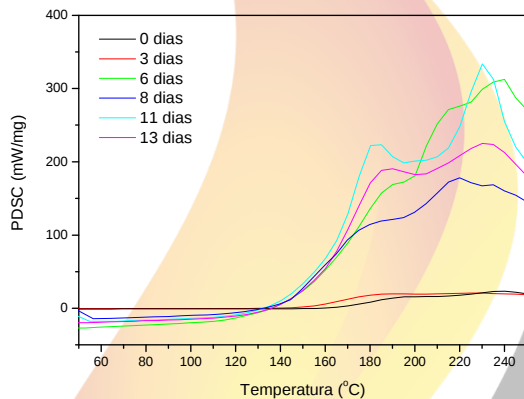


Figura 6: Curvas de PDSC dinâmico das alíquotas da blendagem 25%Mam:75%Alg submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

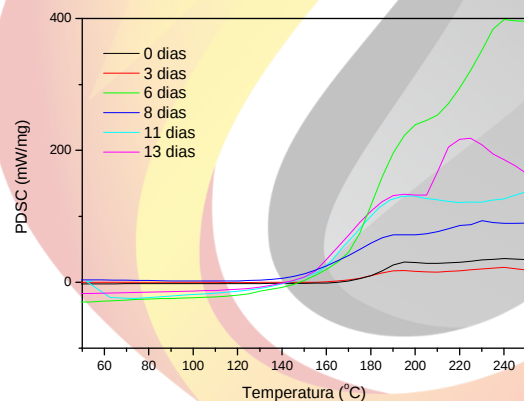


Figura 7: Curvas de PDSC dinâmico das alíquotas da blendagem 50%Mam:50%Alg submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

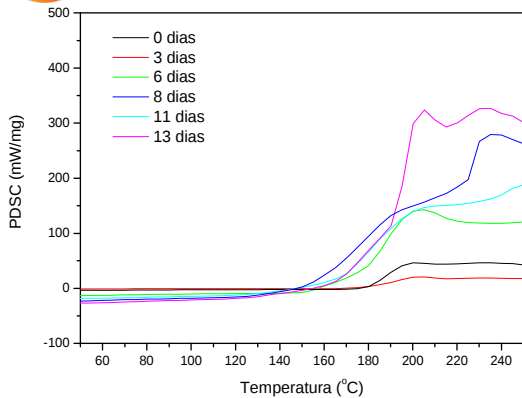


Figura 8: Curvas de PDSC dinâmico das alíquotas da blenda 75%Mam:25%Alg submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

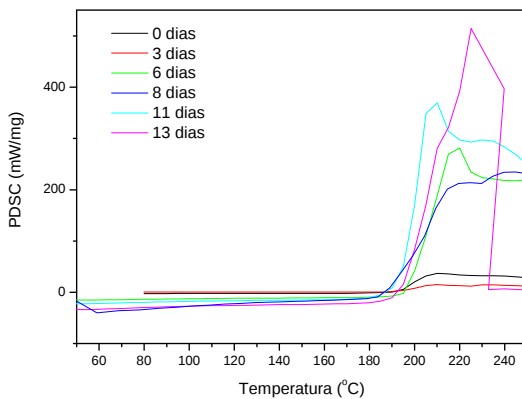


Figura 9: Curvas de PDSC dinâmico da alíquotas do biodiesel de mamona (B100-Mam) submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

Tabela 1: Temperaturas de oxidação (OT) dos biodieseis de algodão e de mamona e suas blends.

Estocag em (dias)	Temperaturas de Oxidação (OT)				
	B100 - Alg	25%M am: 75%Al g	50%M am: 50%Al g	75%M am: 25%Al g	B100 - Mam
0	150	155,2	165,2	175,1	190
3	135,1	140,2	155,1	165,0	185,1
6	125,3	135,2	150,2	160,2	183,8
8	120,3	134,1	145,2	155,2	180,1
11	120,2	130,1	143,2	153,2	180,1
13	119,5	125,2	140,2	150,3	179,4

Observou-se que para todas as amostras estudadas houve uma redução acentuada da temperatura de oxidação (OT) até o sexto dia. (Figuras 5, 6, 7, 8 e 9; Tabela 1). As temperaturas de oxidação das alíquotas retiradas nos dias 8, 11 e 13 dias apresentam valores similares o que podemos constatar o processo de oxidação está na etapa de terminação. Observou-se que a adição de mamona aumenta a temperatura oxidativa, ou seja, aumenta a estabilidade térmica. A Figura 10 apresenta as temperaturas de oxidação para todas as amostras.

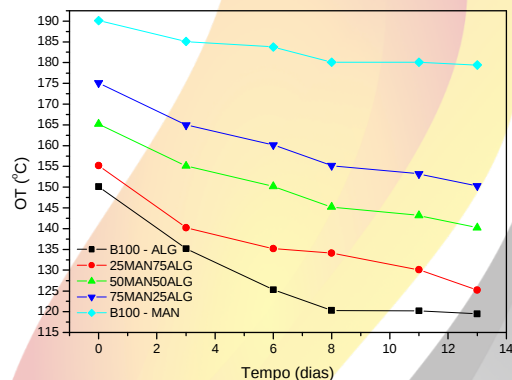


Figura 10: Temperatura de Oxidação das amostras de biodiesel de Algodão e Mamona e suas blends.

Através da Figura 10 observou-se que a adição de mamona aumenta a temperatura de oxidação das amostras de biodiesel. As amostras com maiores percentuais de mamona apresentam uma velocidade de oxidação menor do que aquela que não possui mamona na sua composição. O B100-Alg tem uma rápida diminuição da temperatura de oxidação até o 8º dia e em seguida, não

apresenta reduções significativas nas temperaturas de oxidação indicando que está na etapa de finalização da oxidação.

As temperaturas de oxidação (OT) das amostras antes do processo de oxidação acelerado apresentaram temperaturas entre 150°C e 190°C, este aumento está relacionado a adição de mamona.

As curvas do FTIR das blends BioAlg:BioMam nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75, e das amostras dos biodieseis de Algodão e de Mamona estão apresentadas nas **Figura: 11, 12, 13, 14 e 15**.

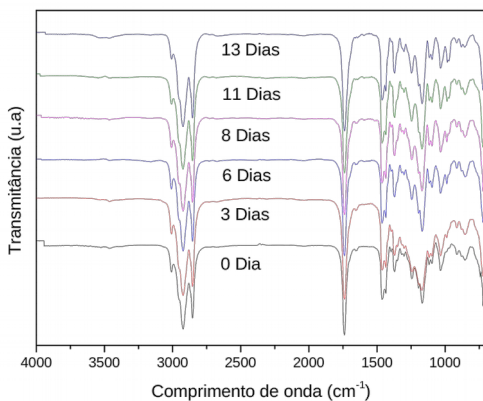


Figura 11: Curvas de FTIR das alíquotas de biodiesel de Algodão (B100-Alg) submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias..

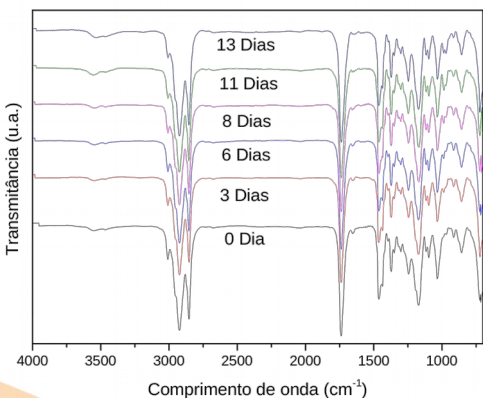


Figura 12: Curvas de FTIR das alíquotas da blenda 75%Alg:25%Mam submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

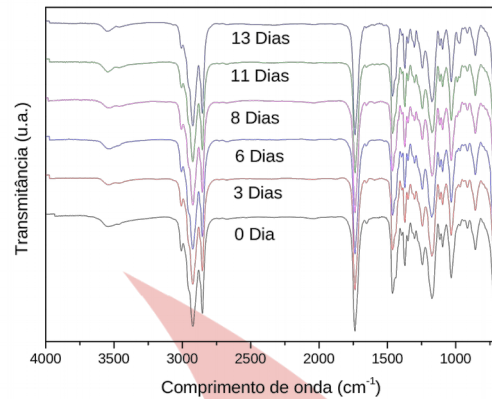


Figura 13: Curvas de FTIR das alíquotas da blenda 50%Alg:50%Mam submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

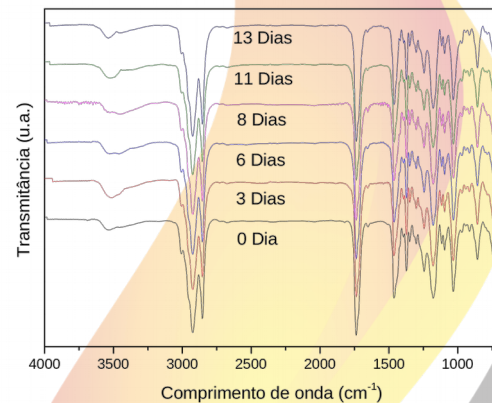


Figura 14: Curvas de FTIR das alíquotas da blenda 25%Alg:75%Mam submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

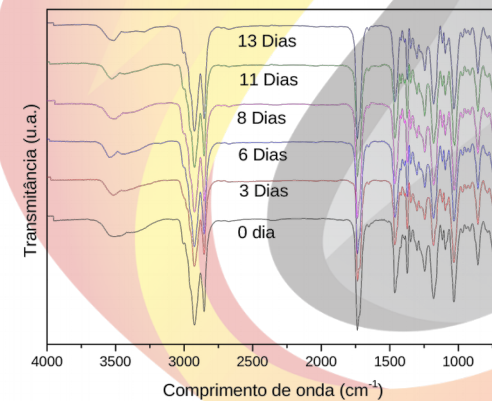


Figura 15: Curvas de FTIR das alíquotas do biodiesel de mamona (B100-Mam) submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias

Através das **Figuras: 11, 12, 13, 14 e 15** observou-se o aparecimento de várias bandas característica do processo de oxidação do biodiesel. O espectro do B100 de algodão e o de B100 de mamona é semelhante, devido à similaridade estrutural existente entre os ésteres presentes. Nos espectros das **Figuras: 11, 12, 13, 14 e 15** verificou-se a diminuição da intensidade do pico relacionado com a ligação éster em 1744 cm^{-1} , essa variação pode estar relacionada com a quebra das ligações dos ésteres com o processo de oxidação.

Observou-se nas **Figuras: 11, 12, 13, 14 e 15** o estreitamento da banda entre $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, a qual, provavelmente, se refere a oxidação do grupo hidroxila presente no ácido ricinoléico que é característico do biodiesel de Mamona. Isso indica a formação de produtos oxidativos contendo OH. Como o biodiesel sofre oxidação, a reação envolve a absorção de oxigênio. Nessa mesma região, aparece um novo ombro por volta de 3444 cm^{-1} , este ombro pode ser atribuído aos produtos da degradação do hidroperóxidos, como por exemplo, a absorção dos álcoois e ácidos graxos.

Nos espectros das **Figuras: 11, 12, 13, 14 e 15**, observou-se que dois novos picos tornam se evidentes à medida que a oxidação prossegue o pico 987 cm^{-1} é atribuído a ligação trans C=C conjugada e o pico 972 cm^{-1}

é atribuído a ligação trans C=C isolada. O pico 3009 cm^{-1} referente as ligações cis C=C diminui com o tempo de oxidação, indicando a perda da ligação cis com o processo de oxidação. Nas mesmas figuras, houve o aparecimento de dois picos a 1726 cm^{-1} e 1695 cm^{-1} , na região $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, os quais aumentam em intensidade com o processo oxidativo. O pico referente à carbonila associando a ligação éster de triglicerídeos aparece em 1744 cm^{-1} . Os picos novos em 1726 cm^{-1} e 1695 cm^{-1} , pode, portanto serem atribuídos à formação de aldeídos, cetonas e outros produtos de oxidação. O pico 1726 cm^{-1} pode ser atribuído a carbonila saturada e o 1695 cm^{-1} a carbonila conjugada com a ligação dupla.

A **Tabela 2** sumariza as principais bandas e picos dos espectros do infravermelho das blendas BioAlg:BioMam nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75, e das amostras dos biodiesel de algodão e de mamona submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

Tabela 2: Atribuição e posição das bandas e picos dos espectros do infravermelho das blendas BioAlg:BioMam nas proporções de 75:25, 50:50 e 25:75, e das amostras dos biodiesel de algodão e de mamona submetida a uma estocagem a 60°C durante 13 dias.

Posição (Comprimento onda, cm^{-1})	Atribuição
3400-3600	Oxidação do grupo OH
3444	Degradação do R-O-OH
3009	Perda da ligação cis C=C
1744	Carbonila associando a



1650-1750	ligação ester Formação de aldeídos, cetonas e outros produtos de oxidação
1726	Carbonila saturada
1695	Carbonila conjugada com a ligação dupla
987	Ligação trans C=C conjugada
972	Ligação trans C=C isolada

4. CONCLUSÕES

As curvas de TG/DTG permitiram observar que todos triglicerídeos foram transesterificados com sucesso, pois tanto a curva TG/DTG do óleo como o do biodiesel apresentaram uma única etapa com valores máximo de volatilização de 434 °C, 230 °C, 396 °C e 312 °C ,para o óleo de algodão, biodiesel de algodão, óleo de mamona e biodiesel de mamona, respectivamente.

No estudo do processo de termo-oxidação do biodiesel de algodão aditivado com diferentes concentrações de biodiesel de mamona, observou-se que a adição de mamona aumenta a temperatura de oxidação, ou seja, aumenta a estabilidade térmica – oxidativa devido à presença do ácido ricinoléico. E isso foi confirmado pela a caracterização do FTIR, onde evidenciou o comportamento de algumas bandas e picos característicos do processo de oxidação do biodiesel. Portanto, o PDSC e FTIR são técnicas que apresenta bom resultado para a

avaliação termo-oxidativa de biodiesel de maneira rápida e eficiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES Jr. V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, F. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. *Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel*. Energy & Fuels, v. 21, n. 3, p.1522-1527, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0602224>>. DOI: 10.1021/ef0602224. Acesso em: 21 maio 2016.

DUNN, R. O. *Effect of Antioxidants on The Oxidative Stability of Methyl Soyate (Biodiesel)*. Fuel Processing Technology, v.86, p.1071 -1085, 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20050101_gen-376.pdf>. Acesso em: 16 maio 2016.

FREIRE, L. M. S.; BICUDO, T. C., ROSENHAIM, R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BOTELHO, J. R. ; CARVALHA FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FERNANDES JR., V. J. AND SOUZA, A. G. *Thermal investigation of oil and biodiesel from Jatropha curcas L.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v. 96, p.1029–1033, 2009.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.
Journal of Bioscience and Bioengineering,
92 n° 5 (2001) 405.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.;
RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Edgard
Blücher, 1º Edição, São Paulo, 2006.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura
tecnológica num país engraçado*. Fortaleza:
Tecbio, 2003.

[LEENUS JESU MARTIN, M. ;
EDWIN GEO, V. ; KINGSLY JEBA
SINGH, D. ; NAGALINGAM, B. A
comparative analysis of different
methods to improve the
performance of cotton seed oil
fuelled diesel engine](#) Fuel,
December 2012, vol.102, pp.372-
378

PAPADOPOULOS, C E. ; LAZARIDOU, A ;
KOUTSOUMBA, A ; KOKKINOS, N
; CHRISTOFORIDIS, A ;
NIKOLAOU, N

[Optimization of cotton
seed biodiesel quality \(critical
roperties\) through modification of](#)

[its FAME composition by highly
selective homogeneous
hydrogenation](#) Bioresource
Technology, 2010, vol.101(6), pp.1812-
1819.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.
E. T.; YUSOFF, M. S. A. *Comparative
Studies of Vegetable Stability of Edible Oils
by Differential Scanning Calorimetry and
Oxidative Stability Index Method*. Food
Chemistry, v.85, p. 385-389, 2002.

ULKOWSKI M, MUSIALIK M,
LITWINIENKO G. *Use of differential
scanning calorimetry to study lipid
oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin
and linolenic acid*. J. Agric. Food Chem, v.
53, Issue 23 p. 9073-7. 2005. DOI:
10.1021/jf051289c. Acesso em: 04 jun. 2016.

XIN J, IMAHARA H, SAKA S. *Kinetics on
the oxidation of biodiesel stabilized with
antioxidant*. Fuel, v. 88(2) p. 282-6. 2009
DOI:10.1016/j.fuel.2008.08.018. Acesso em:
04 jun. 2016.

[**www.conepetro.com
.br**](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[**contato@conepetro.com.br**](mailto:contato@conepetro.com.br)