



DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES DE FLUXO E DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO COM O GRAU DE INSATURAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO DE MISTURAS DOS ÓLEOS DE DENDÊ E SOJA

Renato Dantas Luz Peixoto¹; Tatiana de Campos Bicudo²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - renato_dantaslp@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Escola de Ciências e Tecnologia - tatianabicudo@ect.ufrn.br

RESUMO

Embora competitivo com o óleo diesel sob diversos aspectos, o biodiesel apresenta alguns entraves técnicos referentes às propriedades de fluxo a frio e à estabilidade à oxidação. As características estruturais dos ésteres graxos que compõem o biodiesel, tais como comprimento de cadeia carbônica e grau de saturação, contribuem para as propriedades globais do biocombustível. Espécies saturadas presentes no biodiesel contribuem para elevar a estabilidade do mesmo. No entanto, elas não apresentam boas propriedades de fluxo, restringindo a utilização do combustível em condições de baixa temperatura. Por sua vez, ésteres graxos insaturados contribuem favoravelmente para as propriedades de fluxo, mas não apresentam boa estabilidade termoxidativa. Dessa forma, é evidente a necessidade de haver uma proporção de equilíbrio entre os componentes saturados e insaturados, de maneira a obter um biocombustível que atenda às normas de qualidade vigentes. Nesse contexto, apresenta-se um estudo sobre a influência da composição química dos óleos de soja e dendê sobre o biodiesel obtido desses óleos e de misturas dos mesmos. As propriedades dos biodieseis aqui avaliadas foram viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade à oxidação. Os dados revelaram que a utilização de misturas de óleos, definidas em função dos seus perfis de ácidos graxos, resultou em uma melhora considerável da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja e da fluidez do biodiesel de dendê, mostrando que a mistura previamente definida de diferentes oleaginosas pode ser uma ferramenta poderosa para a produção de biodiesel de qualidade e a eventual eliminação do uso de aditivos.

Palavras-chave: Biodiesel, misturas, viscosidade, fluxo a frio, estabilidade.

1. INTRODUÇÃO

Para superar o desafio de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor impacto possível ao ambiente, é necessário buscar alternativas energéticas que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. Nesse contexto, destacam-se a produção e o uso do biodiesel, que apresenta vantagens em relação ao diesel, como por exemplo, pelo fato de ser um combustível mais seguro (flash point mais elevado) e

possuir melhor lubrificidade [ATADASHI et al., 2010; TORRES et al., 2011; KNOTHE, 2005], além de ser menos poluente. No entanto, o biodiesel enfrenta problemas de estabilidade à oxidação e com temperaturas de cristalização relativamente elevadas [TORRES et al., 2011].

As características físico-químicas, bem como a estabilidade à oxidação, do biodiesel tem sido atribuídas a sua composição química, de forma que esses parâmetros são dependentes diretamente da estrutura química dos ésteres graxos



que o constituem [TORRES et al., 2011; KNOTHE, 2005; RAMOS et al., 2009]. A importância dessas propriedades para a qualidade do biodiesel reside no fato de que a ocorrência de viscosidade elevada ocasiona heterogeneidade na combustão desse combustível, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando inclusive deposição de resíduos nas partes internas do motor. Ainda sob o aspecto de fluidez, em baixas temperaturas o biodiesel tende a solidificar-se, levando à interrupção do fluxo e entupimento do sistema de filtração. Ambas as propriedades citadas são dependentes dos mesmos fatores: comprimento da cadeia hidrocarbônica e grau de saturação dos ésteres alquílicos. Quanto maiores esses fatores, mais elevados serão a viscosidade e o ponto de entupimento, o que representa uma condição indesejável. Adicionalmente, a estabilidade à oxidação do biodiesel é influenciada diretamente pelo grau de insaturação dos alquilésteres presentes, da seguinte forma: quanto maior o número de insaturações, mais susceptível estará a molécula à degradação, tanto térmica quanto oxidativa [LÔBO et al., 2009]. O processo degradativo favorece a formação de produtos insolúveis, que podem gerar depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.

No entanto, a presença de compostos insaturados, como oleatos e linoleatos de metila, por exemplo, melhoram as propriedades fluido-dinâmicas do combustível em condições de baixa temperatura, o que constitui um fator positivo, apesar de diminuir a sua estabilidade. Por outro lado, alquilésteres saturados, tais como palmitato e estearato de alquila, resultam em propriedades de fluxo a frio indesejáveis, mas são mais estáveis. Portanto, a constituição química desse biocombustível é de grande relevância e está intimamente relacionada à composição do material de origem, os

óleos vegetais [KNOTHE, 2010; RAMOS et al., 2009].

Sendo assim, o objetivo desse estudo foi verificar a influência da composição da matéria-prima, neste caso representada pelos óleos de dendê e soja, sobre a qualidade do biodiesel obtido pela transesterificação desses óleos e de suas misturas. As amostras foram caracterizadas de acordo com as normas vigentes. Os parâmetros críticos analisados foram viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade à oxidação. Os resultados revelaram que o emprego de misturas desses óleos, definidas em função dos graus de insaturação de cada um deles, pode ser uma ferramenta poderosa para melhorar determinadas propriedades do biodiesel, inclusive com a possibilidade de eliminar o uso de compostos aditivos.

2. METODOLOGIA

A escolha da matéria-prima para a síntese das amostras de biodiesel foi feita com base na composição dos óleos vegetais, particularmente em função da proporção entre compostos saturados e insaturados, conforme dados da resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999, da ANVISA. Dessa forma, foram selecionados os óleos de dendê e soja, pois apresentam padrões de saturação diferentes. O óleo de dendê, por exemplo, é composto por aproximadamente 42-44% de ácidos graxos saturados, sendo o ácido palmítico o principal representante, e 55% insaturados, aproximadamente, destes sendo o ácido oleico (C18:1) o componente majoritário. Por outro lado, o óleo de soja é constituído por aproximadamente 84% de ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido linoleico (C18:2) (**Tabela 1**).

Os óleos de soja e dendê utilizados na síntese foram adquiridos de fontes comerciais, sendo realizada apenas a secagem dos mesmos em estufa a 100 °C, durante um período de 4 horas. As



sínteses dos biodieseis foram feitas a partir dos óleos isolados, sendo estas amostras identificadas como BD e BS, biodiesel de dendê e de soja, respectivamente, e também das misturas desses óleos nas proporções de 1:1 e 3:1, sendo estas denominadas BDS 1:1 e BDS 3:1. O processo de transesterificação metanólica dos óleos foi realizado na razão molar de 1:12 (óleo:metanol), na presença de 2,5% de hidróxido de potássio como catalisador. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante durante um período de 4 horas, à temperatura ambiente. Após lavagem e secagem, as amostras foram caracterizadas de acordo com as normas vigentes.

Tabela 1. Composição química dos óleos de soja e dendê [ANVISA, 2015].

Ácido graxo	Dendê (%)	Soja (%)
Caprílico C8:0	---	< 0,1
Cáprico C10:0	---	< 0,1
Láurico C12:0	< 0,4	< 0,1
Mirístico C14:0	0,5-2,0	< 0,5
Palmítico C16:0	35,0-47,0	7,0-14,0
Esteárico C18:0	3,5-6,5	1,4-5,5
Oleico C18:1	36,0-47,0	19,0-30,0
Linoleico C18:2	6,5-15,0	44,0-62,0
Linolenico C18:3	< 0,5	4,0-11,0

A medida da viscosidade cinemática (ν) foi feita segundo a norma ASTM D 445, em um viscosímetro da marca ISL, modelo TVB 445, usando um capilar do tipo Cannon Fenske com uma constante igual a 0,03892 mm²/s, em banho térmico a 40 °C. A determinação do índice de iodo (II) foi realizada de acordo com a norma EN 14111, conforme estabelece a Resolução da ANP N° 14/2012. Este ensaio foi realizado utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM. O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) foi determinado em um equipamento da marca TANAKA modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D 6371. Sendo utilizados 45 mL de cada amostra nas análises. Para analisar a estabilidade

oxidativa e determinar o período de indução (PI) dos biodieseis sintetizados, utilizou-se o método Rancimat, segundo a norma EN 14112, em um equipamento da marca METROHM, modelo Rancimat 843. A quantidade de 3 g de cada amostra de biodiesel foi analisada sob aquecimento a uma temperatura de 110 °C e fluxo constante de ar 10 L.h⁻¹, dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Tabela 2** apresenta os resultados das análises de viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de iodo e estabilidade à oxidação, referentes às amostras de biodiesel de dendê e de soja.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos das amostras de biodiesel.

Parâmetro	BD	BS	Limite*
ν (mm ² s ⁻¹)	4,6	4,2	3,0-6,0
PEFF (°C)	8,0	-3,0	Máx. 19**
II (g de I ₂ 100g ⁻¹)	57	125	Anotar
PI (h)	13,8	2,4	Mín. 6,0

*Norma ANP 14/2012; **Válido para as regiões Norte e Nordeste, devendo ser consultado a tabela da ANP para as outras regiões.

As propriedades de fluxo, como a viscosidade cinemática e o ponto de entupimento de filtro a frio, estão diretamente relacionadas com as interações intermoleculares, como as forças de *van der Waals*, por exemplo, existentes entre as moléculas, que são influenciadas diretamente pelo comprimento de cadeia carbônica e conformações resultantes da presença de insaturações na cadeia carbônica [DANTAS, 2010]. Quanto maior o número de átomos de carbono da porção hidrocarbônica dos ésteres bem como quanto maior for o grau de saturação da molécula, mais elevados serão os valores desses parâmetros. O índice de iodo das amostras analisadas confirma a afirmação anterior. O biodiesel de soja que



apresenta índice de iodo relativamente alto (125 g de $I_2/100g$), ou seja, mais insaturado, é o de menor viscosidade e melhor fluidez à baixa temperatura. No entanto, a insaturação elevada diminui a resistência à oxidação. Para o biodiesel de dendê são observados os maiores valores de ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade, dentro dos limites especificados, tanto pela norma ANP 14/2012 quanto pelas especificações da ASTM D6751 (1,9-6,0 mm^2/s) e EN14214 (3,5-5,0 mm^2/s). A partir dos dados obtidos pelo método Rancimat pode ser constatado que o biodiesel de dendê, em virtude da própria composição do óleo de dendê, sendo mais saturado (57 g de $I_2/100g$) que o de soja, apresentou uma estabilidade à oxidação bastante elevada (13,8 h). Por outro lado, o biodiesel de soja, mais insaturado, revelou estabilidade (2,4 h) fora dos padrões estabelecidos.

Os dados apresentados na **Figura 1** mostram os resultados das análises de viscosidade cinemática e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), referente às amostras de biodiesel obtidas a partir da mistura dos óleos de dendê e soja nas proporções de 1:1 e 3:1, respectivamente.

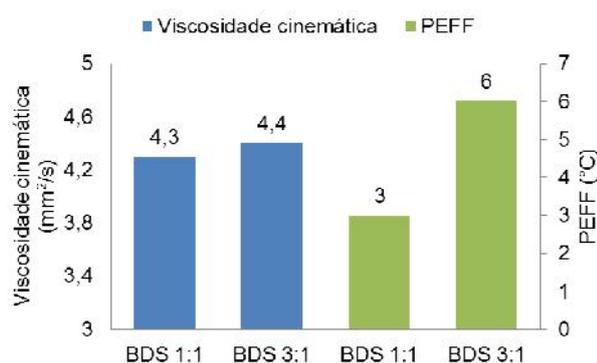


Figura 1. Viscosidade cinemática e ponto de entupimento de filtro a frio das amostras de biodiesel.

Os resultados revelaram que o emprego de misturas de óleos pode resultar em biodieseis com melhores propriedades, como aquelas relacionadas à fluidez, tais como viscosidade e ponto

de entupimento de filtro a frio. Ambos os parâmetros mencionados são dependentes das características químicas e estruturais dos ésteres graxos que compõem o biocombustível [TORRES et al., 2011; KNOTHE, 2005; KNOTHE, 2010; RAMOS et al., 2009]. Para os estados da região Sul do Brasil, o limite máximo, em $^{\circ}C$, para o ponto de entupimento de filtro a frio nos meses de maio a setembro é 5. Assim, o PEFF para o biodiesel de dendê ficaria fora do limite especificado pela norma ANP 14/2014. No entanto, a mistura dos óleos de dendê e soja, nas proporções de 1:1 e 3:1, resultou em melhora das propriedades fluído-dinâmicas dos respectivos biodieseis, conforme visto pela redução da viscosidade e pelo abaixamento do PEFF, em relação ao biodiesel de dendê.

Os resultados das análises de índice de iodo e estabilidade à oxidação (período de indução, em horas), referentes às amostras BDS 1:1 e 3:1, estão apresentados na **Figura 2**.

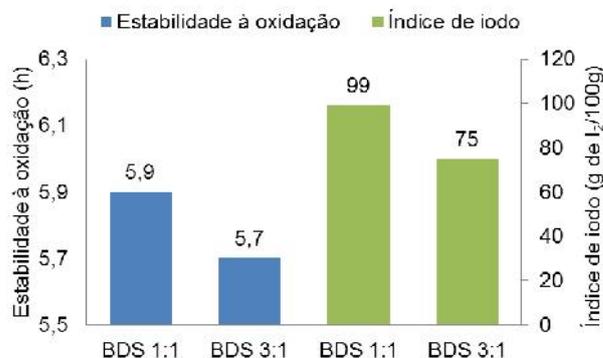


Figura 2. Estabilidade à oxidação e índice de iodo das amostras de biodiesel.

Os biodieseis resultantes das misturas apresentam graus de insaturação inferiores (99 e 75 g de $I_2/100g$, respectivamente) ao do biodiesel de soja, fator que resultou em melhor resistência à oxidação. As misturas 1:1 e 3:1 apresentaram estabilidades bastante melhoradas em relação à do biodiesel de soja, apesar de os valores ainda permanecerem pouco abaixo do limite mínimo de 6 horas, o que pode ser facilmente corrigido com o uso de



aditivos, preferencialmente aqueles de origem natural.

Recentemente, tem sido demonstrada na literatura a influência dos ésteres constituintes de biodieseis obtidos de diversas fontes sobre suas propriedades e, nesse contexto, o desenvolvimento de técnicas capazes de alterar a composição do biocombustível no intuito de melhorar suas propriedades. Knothe (2010) obteve biodiesel a partir de óleo de macadâmia, enriquecido com ácido palmitoleico, e investigou suas propriedades combustíveis. Torres e colaboradores [2011] utilizaram derivados de ácidos graxos sintéticos como aditivos para melhorar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel, tendo obtido uma redução do ponto de entupimento de filtro a frio. Jurac e colaboradores [2013] investigaram o impacto de misturas, em diferentes proporções, de óleo de colza e óleo de fritura sobre as características físico-químicas mais importantes do biodiesel, viscosidade e propriedades de fluxo a frio, e criaram modelos lineares para determinar a mistura de matéria-prima ideal que irá fornecer um produto que atenda aos requisitos de qualidade. Os valores das propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido a partir da mistura de óleos têm uma relação linear que é proporcional à soma do produto da proporção do óleo vegetal constituinte da mistura e os respectivos valores das propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido a partir de uma determinada matéria-prima. Martinez e colaboradores [2014] avaliaram as propriedades de diferentes biodieseis obtidos a partir da mistura de óleo de soja e de colza, óleo de colza e de girassol rico em ácido oleico, em diferentes proporções, a fim de melhorar a qualidade do biodiesel produzido em comparação ao obtido pela transesterificação de diferentes oleaginosas, sob as mesmas condições de processo. Um dos resultados obtidos foi a redução do PEFF, em °C, do biodiesel de girassol rico em ácido oleico

de 2 para – 3, resultado este obtido a partir da mistura dos óleos de colza e de girassol rico em ácido oleico na proporção de 1:1. No trabalho realizado por Almeida e colaboradores [2015], foi realizado um estudo, por meio de planejamento experimental e análise de variância (ANOVA), sobre a influência de misturas de resíduos de óleo de peixe, óleo de palma e resíduos de óleo de fritura sobre as propriedades do biodiesel obtido e por meio de metodologia de superfície de resposta, obter a mistura de matérias-primas que otimize a viscosidade, estabilidade à oxidação e propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido. A partir da metodologia de superfície de resposta, concluiu-se que a viscosidade é minimizada (4,3 mm²/s), quando o óleo de peixe é matéria-prima do biodiesel, enquanto que o período de indução é maximizado (20 h) quando o óleo de palma é empregado.

No presente estudo, com base nos resultados gerais, é possível concluir que o uso das misturas dos óleos de soja e dendê, tanto na proporção de 1:1 quanto de 3:1, resultou em biodieseis de melhores propriedades fluido-dinâmicas e maior estabilidade à oxidação. Outro ponto de destaque é que o método utilizado neste trabalho consistiu apenas na mistura de óleos, sendo um método natural e simples, com fácil adaptabilidade em grandes escalas, como no caso das aplicações industriais.

4. CONCLUSÕES

De maneira geral, os resultados demonstraram que as características estruturais dos ácidos graxos que compõem o biodiesel são fundamentais na determinação de algumas de suas propriedades, tais como aquelas relacionadas à fluidez do biocombustível. Tornou-se evidente que a mistura de diferentes óleos vegetais, planejada em função da proporção dos componentes saturados e insaturados, pode levar à



síntese de biodiesel com propriedades fluido-dinâmicas melhoradas, como foi observado para a mistura dos óleos de dendê e soja. Dos resultados obtidos, conclui-se também que biodieseis obtidos de misturas planejadas de óleos vegetais podem ser uma alternativa ao uso de fontes oleaginosas que resultam em biodiesel que não atendem às especificações vigentes, bem como ao uso de aditivos antioxidantes, principalmente os de origem sintética.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) e ao Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP), ambos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela infraestrutura disponibilizada para as sínteses e análises das amostras. A Capes pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, V. F.; MORENO, P. J. G.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. **Biodiesel production from mixtures of wastefish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties.** Fuel Processing Technology, v. 133, p. 152-160, 2015.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 14, DE 11.5.2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: Março de 2015.

ANVISA - Agência Nacional da Vigilância Sanitária. RDC Nº482, de 23/09/1999. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Janeiro de 2015.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. **High quality biodiesel and its diesel engine application:** A review.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

DANTAS, M. B. **“Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento”.** 2010, 118p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de pós-graduação em Química, João Pessoa-PB.

JURAC, Z.; ZLATAR, V. **Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of coldflow properties.** Fuel Processing Technology, v. 106, p. 108-113, 2013.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. **Biodiesel Derived from a Model Oil Enriched in Palmitoleic Acid, Macadamia Nut Oil.** Energy Fuels, v. 24, p. 2098-2103, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. **Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution.** Biomass and Bioenergy, v. 63, p. 22-32, 2014.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ L.; PÉREZ A. **Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties.** Bioresource Technology, v. 100, p. 261-268, 2009.

TORRES, M.; JIMÉNEZ-OSÉS, G.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E. **Fatty acid**



**derivatives and their use as CFPP
additives in biodiesel.** Bioresource
Technology, v. 102, p. 2590-2594, 2011.