

Influência da degradação termo-oxidativa de biodiesel de soja e sebo bovino na dinâmica de cristalização

Edgardo A. P. Prado* (PQ), Shana A. P. Sitta (PG), Thaís Luciana Betto (IC).

* *edgardo@upf.br*

Instituto de Ciências Exatas e Geociências, Universidade de Passo Fundo, 99001-970. Passo Fundo – RS.

Palavras Chave: *biodiesel, degradação, DSC.*

Introdução

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis^[1,2]. Um dos maiores obstáculos técnicos à sua utilização, particularmente em regiões de clima frio, é o seu desempenho a baixas temperaturas. A cristalização do óleo influencia negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas. Para estudar a dinâmica da cristalização, a análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é particularmente útil. Durante o resfriamento de um óleo, o DSC mede o calor liberado pela cristalização – exotérmica – ou, inversamente, o calor absorvido durante a fusão – endotérmica – de agregados cristalinos.

Resultados e Discussão

Amostras de biodiesel de soja e de sebo bovino foram sintetizadas usando NaOH e metanol totalmente isentos de água. A glicerina foi separada por decantação e o biodiesel lavado com água acidificada e seco sob pressão reduzida. Amostras de biodiesel de soja, de sebo e uma mistura 1:1 foram submetidas a aquecimento em forno a 80°C com circulação natural de ar a temperatura constante. O perfil das amostras antes e após a degradação foi analisado por DSC, IV e CG. As condições das análises por DSC foram: temperatura inicial de 50°C, estabilização por 10 min, resfriamento até -100°C e reaquecimento até 50°C. A taxa de variação da temperatura foi de 5°C/min com atmosfera de nitrogênio. Aproximadamente 10 mg de cada amostra de biodiesel foram depositados no cadinho do DSC.

Na figura 1 pode-se observar que aumentam as temperaturas de início de cristalização do biodiesel de soja degradado. O biodiesel de sebo, contudo, não apresentou diferenças significativas de início de cristalização para as amostras degradadas.

Como pode ser observado, há uma mudança de posição do pico de cristalização de -0,2°C no biodiesel original para, aproximadamente, 5°C para o biodiesel degradado por 10h, e para, aproximadamente, 8°C para o biodiesel degradado por 20h. No biodiesel de sebo a temperatura de início de cristalização manteve-se em torno de 15°C. As

amostras contendo uma mistura do biodiesel de soja e de sebo apresentaram comportamento intermediário.

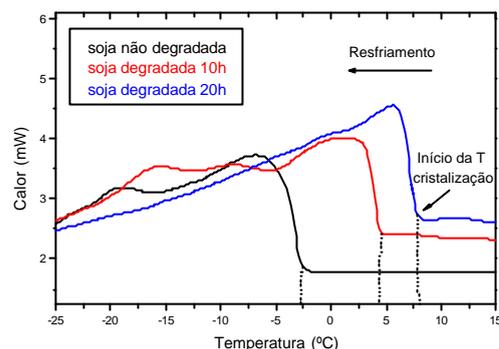


Figura 1. Curvas termo-analíticas da amostra original de biodiesel de soja e das amostras degradadas em estufa.

Análises das amostras degradadas por IV e CG não apresentam diferenças significativas em relação às originais, embora se observe, por IV, uma pequena diminuição nas bandas de absorção características de ligações duplas com aumento de grupos hidroxila. A análise por CG, por sua vez, evidencia o desaparecimento do pico do ácido linolênico.

Conclusões

Moléculas saturadas tendem a cristalizar mais facilmente do que moléculas insaturadas. Sendo o biodiesel de soja composto por moléculas de ácidos graxos insaturados (ácido oléico: C18:1; ácido linoléico: C18:2 e ácido linolênico: C18:3), diferentemente do biodiesel de sebo, composto basicamente por moléculas saturadas (ácido palmítico: C16:0; ácido esteárico: C18:0), estes resultados são explicados pelo fato de que a oxidação do biodiesel, nessas condições, inicia pela quebra das ligações duplas entre carbonos.

Referências

¹ Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A. *Estabilidade oxidativa de biodiesel de ésteres etílicos de ácidos graxos de soja*. Sci. Agric., Piracicaba, Vol. 62, p. 291-295, 2005.

² Conceição, Marta M. et al. Thermoanalytical Characterization of Castor Oil Biodiesel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, nº 5, p. 964-975, 2006.