**Estudo da termoxidação de biodiesel de babaçu na presença de ferro**

Alessandra Zucunelli Farias (PIBIC/Unioeste/PRPPG), Reinaldo A. Bariccatti (Orientador), e-mail: bariccatti@yahoo.com.br

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/ Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, PR

**Grande área e área:** Ciências Exatas e da Terra – Química

**Palavras-chave:** Oxidação, FTIR, UV-VIS.

**Resumo**

Neste trabalho foi estudado a termo oxidação do biodiesel metílico de soja e babaçu por técnicas espectroscópicas. As alterações no espectro de infravermelho médio foram monitoradas para comparar a estabilidade de ambos biodieseis e o efeito do ferro nesta estabilidade. Segundo o observado o biodiesel de babaçu possui uma estabilidade oxidativa maior que o de soja e a presença do metal ferro não altera de forma significativa seu termocomportamento.

**Introdução**

Nos últimos anos vem crescendo a preocupação do mundo referente ao desenvolvimento e ampliação da matriz energética. A possibilidade de uma estagnação da produção de petróleo compromete de forma considerável o desenvolvimento tecnológico e social. Para minimizar ou evitar esta crise vem se criando um conjunto de novas fontes de energia que vem a substituir ou ampliar as atuais fontes fósseis. Dentre as várias possibilidades de combustíveis líquidos e gasosos surge o biodiesel. O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triacilgliceróis de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal com álcoois de cadeia curta, esta reação tem como coproduto o glicerol e ocorre na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol.

A reação de transesterificação é necessária para reduzir a viscosidade do óleo para próxima do diesel, aproveitando a tecnologia dos motores a diesel. Caso esta reação não fosse viável, seria necessário a alteração tecnológica dos motores ciclo diesel para atender as novas condições de viscosidade presente no óleo e gordura, o que envolveria tempo e investimento bem superior daquela onde se utiliza o biodiesel. Outro ponto positivo é que a transesterificação retira da molécula a glicerina, substância que uma vez queimada pode originar a acroleína, uma substância tóxica. Devido a sua fonte, o biodiesel, quando comparado ao diesel, apresenta uma estabilidade muito menor no meio ambiente. Por esse motivo é passível de degradação oxidativa e microbiana. O uso de biodiesel tem crescido no Brasil da mesma forma que as preocupações para o seu uso comercial. Entre estas preocupações temos o controle de qualidade e sua estabilidade oxidativa. A dupla ligação presente na estrutura química de vários óleos transfere ao biodiesel um elevado nível de reatividade com o oxigênio, principalmente, quando colocado em contato com o ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo ambientes contaminados por microrganismos. Assim, o armazenamento do biodiesel por períodos prolongados pode levar a sua degradação e comprometer a qualidade do combustível. A intensidade desta degradação depende da matéria prima utilizada, do grau de instauração dos alquilésteres e do processo de produção utilizado. Como consequência desta oxidação, ocorre o aumento da viscosidade e a elevação da acidez, o que resulta na produção gomas e compostos poliméricos indesejáveis. Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte, armazenamento e manuseio.

**Materiais e Métodos**

Os biodieseis de óleo de semente de babaçu e de soja foram sintetizados utilizando a rota metílica e catalisador homogêneo KOH. A proporção álcool/óleo foi mantida em 1/3 e a concentração de catalisador 2% com um tempo de reação de uma hora e temperatura de 60 oC, em reatores de vidro boro-silicato lacrados sob agitação. A purificação foi realizada através de lavagem sucessivas com água destilada e secagem em estufas a 60 oC. A oxidação dos biodieseis foram realizadas em estufas em temperaturas de 110oC, 130 oC e 150 oC na presença e ausência de limalha de ferro de granulometria inferior à 280 mesh. A relação massa volume de biodiesel foi de 20 mL de biodiesel para 2 g. de limalha em béquer de 250 mL. Suas oxidações foram monitoradas por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis). O FTIR utilizado foi da marca Perkin Elmer, modelo Frontier e os espectrofotômetros UV/VIS foram da PG Instruments e da Shimadzu.

**Resultados e Discussão**

A adição do metal intensifica as alterações no espectro de absorção na região do UV, indicando um aumento da termoxidação com a adição do metal. Para a temperatura, o aumento da mesma aumenta a absorbância do biodiesel. Ao ponto que com uma hora de aquecimento a 150 oC com o metal possui uma absorbância maior que 6 horas sem o metal.

Nas figuras 2 A e 2 B temos o efeito do metal e da temperatura na intensidade de absorção em 3009 cm-1. Para as temperaturas de 110 e 130 oC o comportamento da variação da absorbância são semelhantes, reduzindo com o tempo de termoxidação, entretanto, a presença do metal aumenta a redução da intensidade neste número de onda. Neste número de onda se encontra a absorção de vibrações de CH de ligações duplas, assim, esta reduzem em quantidade com o aumento da temperatura, acentuando esta redução com a adição do metal.

 Para a temperatura de 150 oC observa-se um comportamento mais caótico, atribuído à facilidade de rupturas das duplas nesta temperatura, entretanto, mesmo nesta temperatura, a variação da absorbância com o metal é mais intensa de que sem o metal.



1. (B)

Figura 2: Gráfico com a absorbância em 3009 cm-1 para o biodiesel de soja sem ferro (A) e com ferro (B), ambos sujeitos a diferentes tempos de termoxidação.

Para o biodiesel de babaçu as alterações espectrais são menos intensas tanto na região do ultra-violeta como na região do infravermelho, não podendo definir uma tendência. Este fato pode ser visualizado na Figura 3 onde temos a absorbância do biodiesel de babaçu em 3400 cm-1, nesta região se observa bandas atribuídas a grupos OH de ácidos, álcool, água e peróxidos. Segundo a Figura 3, não se verifica tendências de aumento ou redução no valor da absorbância com o aumento de temperatura ou introdução do metal.



Figura 3 Gráfico com a absorbância em 3400 cm-1 para o biodiesel de babaçu na presença e ausência do metal em diferentes temperaturas de termoxidação.

**Conclusões**

Segundo resultados observados o biodiesel de soja altera significativamente seu espectro na região do infravermelho médio com a termo oxidação, estas alterações indicam transformações de isomerização, ruptura da ligação dupla e formação de grupos OH. A estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu é maior da obtida para o biodiesel de soja e o ferro possui um efeito negativo na estabilidade de ambos biodieseis.

**Agradecimentos**

À Unioeste, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio.

**Referências**

MELO, M. A. R. Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel Metílico de soja/mamona e blenda em recipientes de vidro. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Nov. de 2009.

SACHS, I. A revolução energética do século XXI, *Estudos avançados*, Vol. 21 No 59, 21-38, 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. E SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.