



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa – CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 – Bairro Ininga
Cep: 64049-550 – Teresina-PI – Brasil – Fone (86) 215-5564 – Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.br; pesquisa@ufpi.edu.br

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA
VIA: ANÁLISE TÉRMICA (TG, DSC), SCHAAL OVEN STORAGE STABILITY
TEST E MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA (dc, ac)**

André Lima e Silva (bolsista do PIBIC/CNPq), João Mariz Guimarães Neto (Colaborador, Depto de Física – UFPI), Ángel Alberto Hidalgo (Colaborador, Depto de Física – UFPI), Maria Letícia Veja (Colaboradora, Depto de Física – UFPI), Maria Alexandra de Souza Rios (Orientadora, Depto de Química – UFPI)

INTRODUÇÃO

A empregabilidade do óleo vegetal como combustível alternativo tem sido investigada desde a década de 70, particularmente durante a crise, que impulsionados por razões sócio-econômicas pesquisadores empenharam esforços em realizar alterações físicas e químicas em óleos e gorduras com o intuito de adquirir características semelhantes as do diesel de petróleo. O revigoramento do mercado do “ouro negro” colocou de lado tais questões por alguns anos, porém, na década de 90 ressurgiu na Europa importante apelo ambiental, trazendo novamente a necessidade de avanços na pesquisa/desenvolvimento de combustíveis alternativos, como exemplo, o biodiesel^{1,2}.

O biodiesel é produzido a partir de modificações químicas (transesterificação) de óleos vegetais e gorduras de diversas fontes. A matéria-prima depende da disponibilidade regional, desta forma existem ao redor do mundo distintas preferências de óleo para produção de biodiesel, nos EUA, a principal fonte é o óleo de soja, assim como na Europa a colza é preferencial. A reação de transesterificação é o processo pelo qual um óleo, fonte de triacilgliceróis, é convertido em biodiesel. O processo decorre da mistura do óleo com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol, empregando catálise básica³. Por se tratar de um produto oriundo de fonte orgânica, o biodiesel apresenta-se susceptível à degradação oxidativa principalmente, quando exposto as intempéries como temperatura, incidência luminosa, contato com metais, água, íons e outras espécies químicas.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta a avaliação da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel de soja via: análise térmica, Schaal Oven Storage Stability Test e medidas de resistividade elétrica.

METODOLOGIA

O biodiesel de óleo de soja foi produzido a partir da reação de transesterificação catalisada por hidróxido de potássio (KOH), utilizando-se o óleo de soja comercial como fonte de triacilglicerídeos e o metanol como agente transesterificante. Realizou-se um processo de oxidação acelerada segundo o método Schaal Oven Storage Stability Test, o qual fornece uma boa correlação com o armazenamento ao ambiente. Amostras foram acondicionadas em estufa a uma temperatura de $70 \pm 0,5$ °C em contato com o ar interno do equipamento por 30 dias (720 horas), sendo analisadas em intervalos diários para verificação da estabilidade oxidativa.

Foram realizadas medidas de impedância empregando corrente alternada (ac) em um sistema constituído por uma ponte de impedância (Impedanciômetro Solartron), a partir do qual foram aplicados os seguintes parâmetros: tensão alternada de amplitude de 3000 mV; espessura da amostra de 1 milipolegada; tensão Bias de 0V e intervalo de frequência de $1 - 10^7$ Hz ($T = 25 \pm 0,5$ °C).

Empregando um sistema de medidas dc constituído de uma fonte de tensão Keithley 230 e um eletrômetro Keithley 6517A, foram aplicadas diretamente nas amostras as seguintes tensões: 10 V; 20 V; 30 V; 40 V; 50 V, tendo como resposta a intensidade de corrente respectiva a cada potencial elétrico aplicado.

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em Termobalança Shimadzu modelo TGA-50H, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, massa de amostra de aproximadamente 10mg, iniciando a corrida em 25 °C e chegando aos 900 °C, empregando ar sintético como atmosfera oxidativa e nitrogênio como gás inerte, ambos com fluxo de 50 mL/min. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento da Shimadzu modelo DSC-50, com massa de amostra de aproximadamente 10mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando a corrida em 25 °C e chegando aos 600 °C, em atmosfera de nitrogênio a um de fluxo de 50 mL/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a redução da resistência com o tempo de oxidação. A obtenção do valor de resistência a partir do Diagrama de Argand se dá através fórmula $r = R/2$, em que r é o raio da semicircunferência e R é a resistência. As medidas de corrente direta apresentaram valores lineares bastante coerentes com os valores de Índice de Acidez e espectroscopia de impedância (AC).

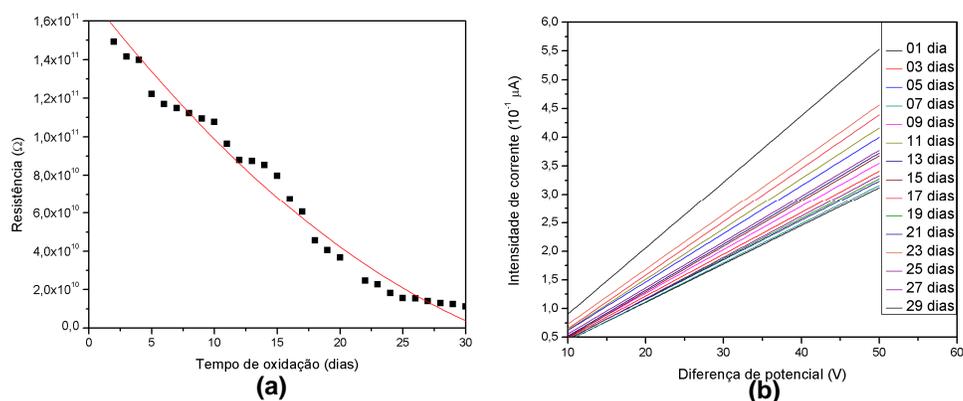


Figura 1: (a) redução da resistência elétrica em função do tempo de oxidação. (b) crescimento da corrente que diretamente proporcional ao avanço da oxidação.

A estabilidade térmica do biodiesel foi avaliada por meio das técnicas termoanalíticas TG/DTG e DSC, Figura 2. A Figura 2.a apresenta as curvas TG/DTG para diferentes atmosferas e a 2.b a curva DSC. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para verificação das transições físicas e químicas ocorridas no processo de decomposição térmica do biodiesel de soja. De acordo com a curva DSC, observam-se três transições endotérmicas: a primeira com temperatura de pico de 168°C e $\Delta H= 55,90$ J/g, a segunda temperatura de pico em 204°C e $\Delta H= 289,53$ J/g e a terceira em 283°C e $\Delta H= 283,27$ J/g. As referidas transições podem ser atribuídas aos processos de volatilização e decomposição dos ésteres metílicos.

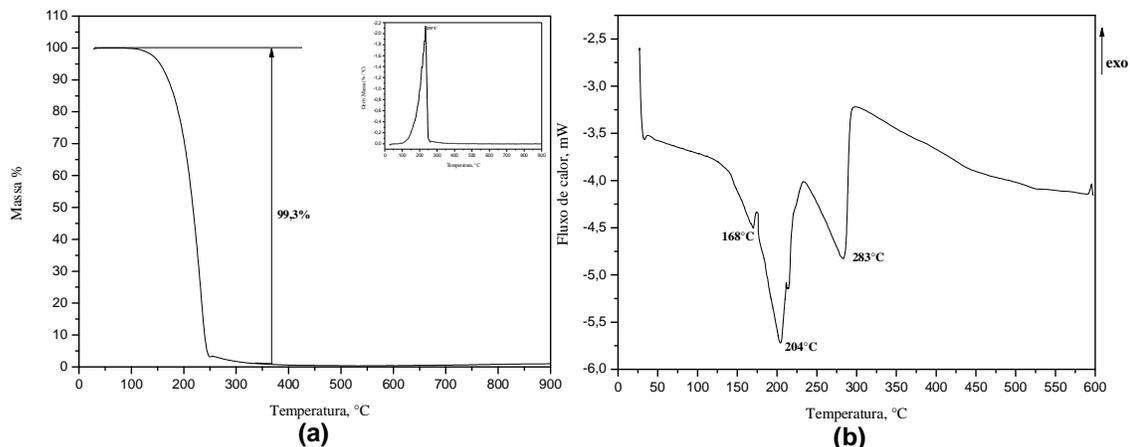


Figura 2: (a) curvas TG/DTG do biodiesel de soja. (b) curva DSC do biodiesel de soja, atmosfera N₂.

CONCLUSÃO

Os resultados exibem correlação facilmente constatável entre os as medidas de degradação do biodiesel de soja. De acordo com os gráficos expostos observou-se a aproximada linearidade da evolução da degradação do biodiesel sob as condições impostas no processo oxidativo correlacionando os resultados de medidas termoanalíticas e espectroscopia de impedância elétrica (ac e dc).

Palavras-chave: Biodiesel. Oxidação. Impedância elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **B.CEPPA**, v. 19, n. 2, jul./dez. 20012
- 2 DANTAS, H. J. *Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)*. João Pessoa, 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba.3
- 3 KNOTHE, G. GERPEN, J. V. KRAHL, J. RAMOS, L. P. *Manual de biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.