



**GRUPO II
GRUPO DE ESTUDO DE PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS - GPT**

BIODIESEL: FONTE ALTERNATIVA DE ENERGIA RENOVÁVEL

**Anderson Kurunczi Domingos¹, Karla Thomas Kucek¹, Luiz Pereira Ramos¹, Eduardo Marques Trindade²,
Helena Maria Wilhelm², Vladimir Pessoa³**

¹ DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

² DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO – LACTEC

³ COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA ELÉTRICA – COPEL TRANSMISSÃO

RESUMO

A disponibilidade do diesel no mercado mundial é finita e a dependência excessiva em sua oferta traz sérios problemas sócio-econômicos e ambientais. Além disso, a inexistência de medidas especiais de remediação dos sistemas impactados e de danos ambientais no caso de vazamentos/derramamentos e a possibilidade de participação em projetos de mecanismos de desenvolvimento limpo (MDL) justificam o interesse das concessionárias por um biocombustível. Neste trabalho foram realizados estudos para verificar as implicações que a matéria-prima exerce sobre as características finais do biodiesel, a fim de que este possa ser utilizado em substituição ao diesel em grupos geradores.

PALAVRAS-CHAVE

Biodiesel, óleos vegetais, energia renovável, geração de energia.

1.0 - INTRODUÇÃO

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico¹⁻⁴. Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferiram generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel⁵. Portanto, é importante frisar que biodiesel deve ser definido tão somente como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003) e DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003), ou pela Portaria nº 17 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2004) que, apesar de provisória, já estabelece as especificações que serão exigidas para esse produto no mercado brasileiro.

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos,

como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requer uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido⁶.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente⁷.

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% no diesel de petróleo (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002)⁸, resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Mittelbach et al., 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo, proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como conseqüência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como educação e previdência. Cabe aqui ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao petrodiesel, em termos gerais, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano⁹.

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial¹⁰. Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada para frear as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

Vários estudos têm demonstrado que a substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois teoricamente cada litro de biodiesel liberaria cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera que, por sua vez, atua no chamado efeito estufa. Portanto, uma redução real no acúmulo de CO₂ somente será possível com a diminuição do uso de derivados do petróleo. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15% a 20%, referente à sua energia de produção, deixará de ser lançado na atmosfera. Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO₂, devido ao uso global de biodiesel será de, aproximadamente, 113-136 bilhões de kg por ano¹⁰.

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo¹¹. Chang e colaboradores¹² demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono e material particulado foram inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de emissões de gases nitrogenados foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência total de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão dos gases sulfurados normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

Outro aspecto de interesse está relacionado com a lubrificidade. Sabe-se que a redução do teor de enxofre no diesel comercial também reduz a viscosidade do produto a níveis não compatíveis com a sua especificação e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfurados a partir da combustão do diesel, a adição de biodiesel em níveis de até 5% (B5) corrigirá esta deficiência viscosimétrica, que confere à mistura propriedades lubrificantes vantajosas para o motor.

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol derivado de petróleo como agente de transesterificação, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, a utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável^{1,2}. Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas¹³.

Muito além da utilização no setor de transportes, sabe-se que o biodiesel apresenta importantes aplicações associadas à agricultura familiar e na geração de energia em sistemas remotos. Nestas aplicações é que se pode observar o seu maior impacto sócio-ambiental, pois, como resultado, é esperada uma melhoria significativa na qualidade de vida da população. No contexto do Programa Nacional de Universalização do Acesso ao Uso de Energia Elétrica, que visa beneficiar a 12 milhões de brasileiros não atendidos atualmente pelas concessionárias de energia e, dos quais, 84% se encontram no meio rural, o biodiesel possui uma importância estratégica, podendo contribuir significativamente para a implantação de uma série de projetos de grande importância e de forte impacto social.

Neste trabalho foram realizados estudos para verificar as implicações que a matéria-prima exerce sobre as características finais do biodiesel, a fim de que este possa ser utilizado como combustível substituto ao diesel, com a mesma ou até superior eficiência no processo de combustão para a geração de energia. Os resultados

obtidos mostraram que o óleo de soja bruto necessita de etapas de pré-tratamento, tais como a degomagem e o refino, para produzir um biodiesel de boa qualidade, enquanto que os óleos brutos de girassol e de nabo forrageiro podem ser utilizados diretamente, desde que apresentem índices de acidez inferiores a 1%. Foi também realizado um estudo preliminar sobre a estabilidade oxidativa de óleos com diferentes índices de iodo. Os resultados obtidos mostraram que a determinação do número de iodo não é um método analítico apropriado quando se pretende avaliar a estabilidade oxidativa de um determinado óleo. Para se inferir sobre este parâmetro é preciso conhecer a composição química do óleo, e isso só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

2.0 - METODOLOGIA

2.1 – Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel

Os óleos brutos de girassol e de nabo-forrageiro foram obtidos por prensagem mecânica a frio, seguida de filtração em filtro prensa, na unidade de produção de biodiesel da WJC Armazéns Gerais Ltda, situada em Chapadão do Céu – GO. Os óleos de soja degomado e refinado (porém, não desodorizado) foram fornecidos pela *pela IMCOPA (Araucária – PR)*.

2.2 – Determinação das condições ótimas de reação para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais

Os experimentos realizados com o objetivo de se determinar a condição ótima de reação para produção de biodiesel a partir das matérias primas referenciadas no item 2.1 seguiram um planejamento fatorial do tipo 2³ com triplicata no ponto central, onde foram empregadas razões molares (RM) de etanol:óleo de 6:1 a 12:1; temperaturas de 30 a 70 °C e concentrações de NaOH de 0,3 a 1,0% (m/m) em relação à massa de óleo empregada na reação. A escolha destas condições foi baseada em estudos prévios e objetivou maximizar os rendimentos e minimizar as dificuldades nas etapas de purificação dos ésteres^{1,2}.

2.3 – Caracterização química do biodiesel através de análise cromatográfica

Todos os produtos obtidos segundo o planejamento descrito no item 2.2, foram submetidos à análises por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), para determinação dos teores em ésteres. Para tanto foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu modelo LC10AD, provido de sistema de aquecimento de colunas CTO10A, amostrador automático SIL10A, de sistema de controle e aquisição de dados CBM10A (Shimadzu, Kyoto, Japão). Os componentes das amostras foram detectados por refratometria diferencial, com detector Shimadzu RID10A, e os dados cromatográficos tratados por software CLASS LC10 da Shimadzu. As injeções foram realizadas em coluna de fase reversa quimicamente ligada (C18) por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20 microlitros.

2.4 – Determinação da estabilidade à oxidação de óleos vegetais e de seus respectivos ésteres etílicos

A metodologia para determinação da estabilidade à oxidação de óleos vegetais e de biodiesel foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na norma prEN 14112, adotada pela portaria n° 17 da ANP, originalmente referenciada para determinação da estabilidade de ésteres de base metílica. O método consistiu no envelhecimento de uma amostra à 110 °C sob atmosfera oxidante, obtida através do borbulhamento da amostra com oxigênio a uma vazão de 10 L/h. Os ácidos voláteis, produzidos no decorrer do envelhecimento, foram carreados através do fluxo de oxigênio a um frasco contendo água destilada e um eletrodo para medidas de condutividade. A estabilidade à oxidação foi estimada a partir do cálculo da segunda derivada no gráfico de condutividade registrado. Os ensaios de estabilidade foram realizados em um aparelho de marca Stanhoppe Seta.

3.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

É conhecido que as propriedades químicas e físicas das matérias-primas empregadas para produção de biodiesel estão diretamente associadas tanto ao sucesso da reação, quanto à qualidade do produto final. Visando a produção de um biodiesel de qualidade e com menor custo, foram realizadas reações de transesterificação com diferentes tipos de óleos vegetais, tais como o óleo de soja degomado, o óleo de soja refinado e os óleos brutos de girassol e de nabo forrageiro.

Os primeiros ensaios foram realizados com óleo de soja degomado a uma razão molar (RM) de etanol:óleo igual a 12:1, concentração de catalisador a 1,0% em relação à massa de óleo e temperatura de 40°C. Nessas condições, foi observado que a separação entre as frações inferior (composta predominantemente por glicerol) e superior (composta predominantemente por ésteres etílicos) não foi bem sucedida, provavelmente devido à ação tensoativa dos fosfolípídeos presentes no óleo degomado (acima de 200 ppm). Por conseguinte, a purificação dos ésteres foi extremamente difícil e exigiu grande quantidade de água no processo de lavagem. A fim de contornar esse problema, os experimentos de transesterificação etílica passaram a ser realizados com óleo de soja refinado não desodorizado.

Em estudos preliminares empregando o óleo de soja refinado, a separação de fases foi espontânea e eficiente em RM etanol:óleo igual a 6:1 e concentrações de NaOH iguais a 0,9% em relação à massa de óleo. Entretanto, uma grande quantidade de sabão foi gerada no meio reacional, produzindo emulsões densas de difícil manuseio. Com o objetivo de alcançar melhores rendimentos e de minimizar as dificuldades na purificação dos ésteres, foi desenvolvido um planejamento fatorial em direção ao emprego de maiores quantidades de etanol e menores concentrações de catalisador. Os resultados obtidos nesse planejamento comprovaram que, em altas concentrações de catalisador, há uma perda significativa de rendimento devido à presença de sabões. O maior rendimento em ésteres etílicos, em torno de 98%, foi obtido em experimentos realizados a 70°C, empregando-se 0,3% de NaOH em relação ao óleo e uma RM etanol:óleo igual a 12:1. Nestas condições de síntese foram observados os menores índices de contaminação do biodiesel com sabões, proporcionando uma separação de fases rápida e eficiente após a remoção do etanol. A Figura 1a apresenta o resultado da análise cromatográfica do biodiesel assim produzido, cuja concentração em ésteres foi equivalente a 98% (m/m).

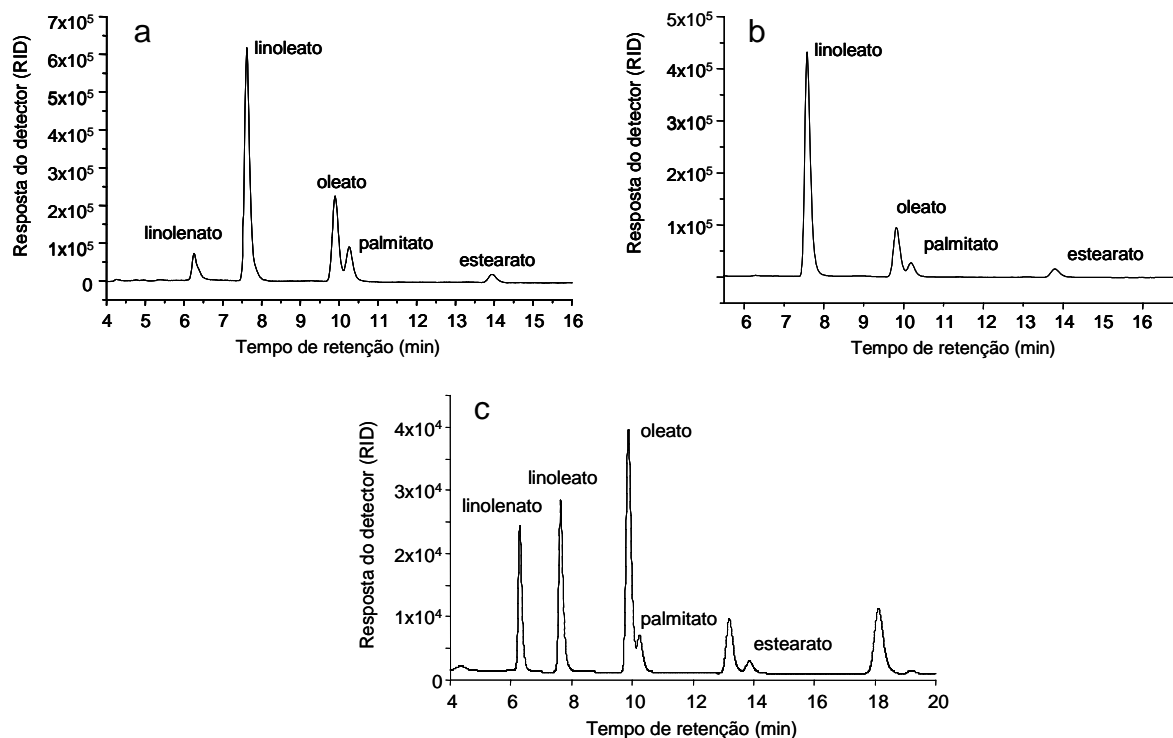


FIGURA 1 – Cromatograma dos ésteres etílicos produzidos a partir de (a) óleo de soja refinado, (b) óleo bruto de girassol e (c) óleo bruto de nabo forrageiro.

Os resultados obtidos em escala laboratorial também demonstraram que é possível obter um biodiesel de qualidade a partir da etanólise dos óleos brutos de girassol e de nabo forrageiro. Como tendência geral, foi observado que, quando as condições reacionais tendem ao emprego de razões molares etanol:óleo mais elevadas, temperaturas mais brandas e percentuais de catalisador intermediários, a separação de fases entre o éster e a fase glicérica se dá espontaneamente após a recuperação parcial do álcool, formando um produto com teores de sabões da ordem de 0,4% e com rendimentos em ésteres em torno de 90%. Nesse sentido, é importante ressaltar que rendimentos próximos a 100% não são esperados para estas reações, porque (a) a transesterificação é uma reação reversível, (b) os óleos brutos contêm quantidades variáveis de componentes não glicéricos e, (c) em alcoólises conduzidas em meio alcalino, o uso de matérias graxas com acidez superior a 1% gera perdas de rendimento devidas à reações de saponificação e, dependendo do processo de extração, óleos brutos podem facilmente superar este limite.

Partindo-se de um óleo bruto de girassol com 1,2% (m/m) de ácidos graxos livres, a condição reacional que possibilitou a obtenção de ésteres etílicos em maior rendimento (85% m/m) foi atingida com o emprego de RM de etanol:óleo igual a 12:1, 0,8% (m/m) de NaOH e temperatura de 55°C. A análise cromatográfica do produto, obtido a partir deste procedimento (Figura 1b), evidenciou um teor de ésteres superior a 98%. No entanto, é importante observar que parte do percentual de NaOH utilizado na reação foi parcialmente consumido para a neutralização do óleo. Assim, conclui-se que a transesterificação de óleos vegetais brutos pode ser melhorada através de uma etapa prévia de neutralização, incluindo a lavagem e a secagem do óleo neutro.

O óleo bruto de nabo-forrageiro apresentou um teor de ácidos graxos livres de 0,6% (p/p) e, nas condições empregadas neste trabalho, o maior rendimento em ésteres etílicos (95% m/m) foi obtido, após o processo de

lavagem e purificação, nas condições de RM etanol:óleo de 12:1, 0,4% (m/m) de NaOH e temperatura de 55°C. Análises cromatográficas e titulométricas do produto final (biodiesel) evidenciaram teores de 99% e 0,15% de ésteres totais e de sabões residuais, respectivamente. Traçando-se um paralelo entre as condições empregadas para a produção de biodiesel a partir dos óleos brutos de girassol e de nabo-forrageiro, pode-se observar que menores percentuais de NaOH foram necessárias à transesterificação do óleo de nabo, bem como maiores rendimentos reacionais foram também observados. Em vista disso, pode-se afirmar que, provavelmente, o menor teor de ácidos graxos livres presentes nesse óleo foi o responsável pelo menor consumo do álcali e, por conseguinte, pela presença de teores significativamente menores de sabões no produto, fato diretamente associado ao maior rendimento da reação. A análise cromatográfica do biodiesel etílico de nabo forrageiro pode ser observada na Figura 1c.

Estabilidade à oxidação

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal (Tabela 1) têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel diante do armazenamento e da oxidação. Por exemplo, quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. A tendência à cristalização ou solidificação do combustível é medida através dos pontos de névoa, de fluidez e de entupimento de filtro a frio, que devem ser tanto mais baixos quanto possível. Abaixamentos no ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação de inibidores de cristalização^{3,20}, representam menores restrições do biocombustível à variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

TABELA 1 – Número de iodo e composição química de alguns dos principais óleos vegetais e gorduras animais disponíveis para produção de biodiesel (adaptado de Alsberg e Taylor²¹).

Fonte	Número de iodo	Principais ácidos graxos						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha (Suínos)	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8-10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0
Girassol	128-134	-	-	6,4	3,6	23,2	65,2	0,2

A formação de depósitos por precipitação também ocorre em função do envelhecimento e/ou oxidação do biodiesel. Testes realizados pela Bosch²², em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação oxidativa do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, um aumento da susceptibilidade à corrosão e a diminuição da vida útil dos motores.

O ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia. Assim, por ser relativamente insaturado, o biodiesel derivado do óleo de soja é muito susceptível à oxidação, pois os ácidos linoleico e linolênico, que correspondem a mais de 61% da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três insaturações que podem reagir facilmente com o oxigênio.

A oxidação de óleos insaturados representa um processo relativamente complexo que envolve reações entre radicais livres e oxigênio molecular. Todo esse processo é geralmente resumido em três etapas, denominadas de iniciação, propagação e finalização, conforme mostrado na Figura 2. O processo de polimerização pode ser iniciado por traços de metais, calor (termólise), luz (fotólise) ou radicais hidroxila e hidroperoxila, gerados pela cisão homolítica de moléculas de água expostas à radiação²³.

Os peróxidos e hidroperóxidos produzidos através da reação de auto-oxidação podem se polimerizar com outros radicais e produzir moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis, gomas e, em alguns casos, pode quebrar a cadeia do ácido graxo oxidado, produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos²⁴. Estudos anteriores constataram que a formação desses ácidos pode estar ligada à corrosão do sistema combustível dos motores porque, devido à alta instabilidade dos hidroperóxidos, eles apresentam forte tendência a atacar elastômeros^{11,25,26}.

A maioria dos trabalhos até então realizados sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel referem-se ao estudo de ésteres metílicos^{24,27,28}, visto que a maioria dos países que instituíram o uso desse biocombustível não apresenta disponibilidade nem infra-estrutura para produzir etanol como o Brasil. Esses trabalhos têm confirmado que, de um modo geral, o biodiesel de natureza metílica se oxida após curtos períodos de estocagem, e que sua inércia química está diretamente relacionada com os óleos vegetais empregados na sua produção²⁴.

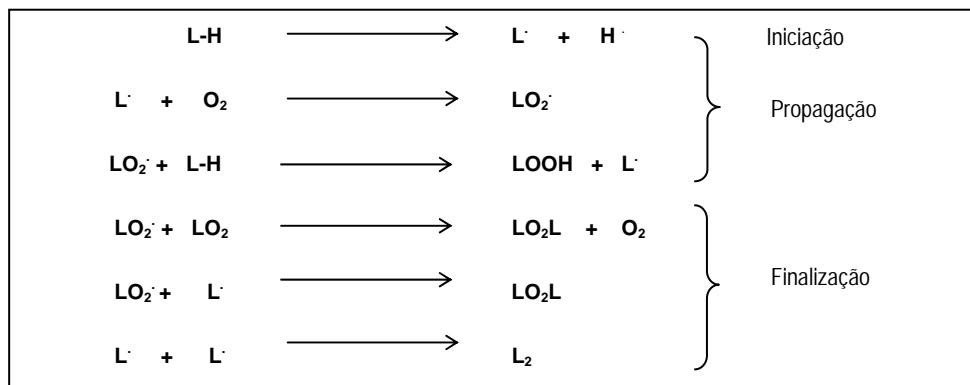


FIGURA 2 - Etapas do processo de autoxidação de óleos insaturados.

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina que compostos estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

Foram submetidas à análise amostras de óleos refinados (comerciais) e brutos de soja, girassol e nabo-forrageiro, bem como seus respectivos ésteres etílicos, produzidos segundo a reação de transesterificação em meio alcalino. A partir da análise dos óleos de nabo-forrageiro (bruto), soja (refinado) e girassol (bruto), e de seus respectivos ésteres etílicos (biodiesel), pôde-se observar uma acentuada queda na estabilidade à oxidação dos ésteres frente aos óleos de origem. Tanto os óleos de nabo quanto os de soja e girassol apresentaram períodos de indução superiores a 5 horas, enquanto que seus ésteres apresentaram períodos de indução de 2 horas, 50 e 55 minutos respectivamente, o que indica que a reação de transesterificação deve remover ou inativar tanto antioxidantes naturais contidos no óleo bruto quanto antioxidantes sintéticos presentes em óleos comestíveis comerciais, como no caso do óleo de soja refinado.

Outro fator que se pôde observar a partir destes resultados foi que, apesar dos ésteres obtidos a partir do óleo bruto de nabo forrageiro também terem apresentado uma considerável redução na estabilidade à oxidação, esta redução foi significativamente menor do que a apresentada para os ésteres produzidos a partir dos óleos refinados. Isto está provavelmente associado ao fato de que parte dos antioxidantes naturais presentes nos óleos brutos foram transferidos para o produto final (biodiesel), e que estes eventualmente apresentam maior eficiência que os antioxidantes sintéticos usualmente presentes nos óleos refinados.

Apesar de não ter sido possível a realização de uma comparação entre as estabilidades à oxidação dos óleos brutos e refinados de soja, girassol e nabo forrageiro, dados da literatura²⁹ apontam que quanto maior o grau de pureza dos óleos vegetais, menor é a estabilidade à oxidação, pois os processos de purificação provocam a inerente remoção de compostos tais como fosfolipídeos e tocoferóis, tidos como os principais antioxidantes naturais. Por outro lado, há também a possibilidade que diferentes produtos possam conter diferentes índices de contaminação por metais, tais como ferro e cobre, e que a presença desses possa lentamente contribuir para uma considerável diminuição de sua estabilidade oxidativa.

Dados da literatura³⁰ têm demonstrado que o emprego de antioxidantes sintéticos, tais como BHT (hidroxitolueno butilado), TBHQ (*tert*-butil-hidroquinona) e BHA (hidroxianisol butilado), funciona muito bem como barreira ao desencadeamento das reações envolvidas no processo de oxidação de ésteres metílicos e, de certa forma, o mesmo comportamento é esperado para aplicações em que ésteres de base etílica sejam empregados. No entanto, esta suposição ainda está por ser comprovada em testes de longa duração.

4.0 – CONCLUSÃO

Embora dificuldades tenham sido constatadas durante a etanólise de óleo de soja degomado, o emprego do óleo de soja refinado apresentou viabilidade técnica comparável à própria transesterificação metílica, tantas vezes indicada como de maior simplicidade operacional. Por outro lado, os óleos brutos de girassol e nabo forrageiro não exigiram qualquer pré-tratamento para serem submetidos à etanólise, desde que seus respectivos índices de acidez sejam mantidos abaixo do nível de 1% (m/m).

De um modo geral, houve uma diminuição da estabilidade à oxidação do biodiesel em relação aos óleos de origem (matéria-prima), provavelmente devido ao fato de que a etanólise deve, de certa forma, remover tanto antioxidantes naturais, presentes em maiores concentrações nos óleos brutos, quanto os antioxidantes sintéticos presentes nos óleos industrializados. No entanto, antioxidantes sintéticos podem facilmente corrigir esta propriedade, permitindo com que amostras de biodiesel possam ser armazenadas pelo tempo necessário à sua utilização. Nesse sentido, é importante ressaltar que somente através do monitoramento das principais **propriedades que determinam a qualidade do biodiesel, tais como o índice de acidez, água e sedimentos, resíduo de carbono e viscosidade, e da elucidação dos mecanismos que levam à sua oxidação e perda de estabilidade, é que podem ser definidos os parâmetros que garantirão a qualidade do biocombustível a ser incorporado na matriz energética nacional.**

Outro ponto, talvez o de maior importância no momento, é a indisponibilidade de vários produtos comerciais, fazendo com que o setor que quiser utilizar esta tecnologia, se adapte ao mercado, gerenciado principalmente pela disponibilidade regional.

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MACALPINE, J. M. K., ZHANG, C. H. Electric Power Systems Research 57, 173-179, 2001.
- (2) ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2000, 70 p.
- (3) ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. Ciência e Tecnologia, 1, 35-43, 2003.
- (4) RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. Anais... Londrina: Embrapa Soja, 233-236, 1999.
- (5) MA, F.; HANNA, M. B. Biodiesel production: a review. Bioresour. Technol., 70, 1-15, 1999.