



## ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA NA PRESENÇA DE DIFERENTES ANTIOXIDANTES

Fernanda Santana Gato<sup>(1)</sup>, Michelle Budke Costa<sup>(2)</sup>, Fernando Reinoldo Scremin<sup>(3)</sup>, Emilene de Carvalho Lourenço<sup>(4)</sup>, Jeiciane de Souza Paula<sup>(5)</sup>, Elaine Werncke<sup>(6)</sup>, Nathieli Thomas<sup>(7)</sup>.

### RESUMO

A valorização das fontes alternativas de energia criou um cenário propício para o destaque do biodiesel, principalmente por esse biocombustível ser oriundo de fontes renováveis e por apresentar características semelhantes ao óleo diesel. Entretanto, a presença de ácidos graxos insaturados na estrutura do biodiesel faz com que ele apresente uma tendência em sofrer oxidação, o que pode alterar suas características e afetar seu desempenho no motor. Assim a adição de antioxidante em biodiesel vem sendo empregada para impedir ou diminuir o processo oxidativo. Este trabalho objetivou avaliar o processo oxidativo do biodiesel de macaúba, na ausência e na presença dos antioxidantes butil hidroxitolueno (BHT) e  $\beta$ -naftol. Foram preparadas amostras com as concentrações 0, 1000 e 5000 ppm de ambos antioxidantes, que foram submetidas ao teste de degradação térmica por um período de 6 horas a 150°C. Em seguida as amostras foram analisadas através do índice de acidez, peróxido e iodo. Os resultados demonstraram que a presença de BHT conseguiu minimizar a oxidação no biodiesel apenas na concentração de 5000 ppm, enquanto que o  $\beta$ -naftol conseguiu inibir a oxidação tanto na concentração de 1000 ppm como na de 5000 ppm.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, BHT,  $\beta$ -naftol.

## OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL FROM MACAÚBA OIL IN THE PRESENCE OF DIFFERENT ANTIOXIDANTS

Fernanda Santana Gato<sup>(1)</sup>, Michelle Budke Costa<sup>(2)</sup>, Fernando Reinoldo Scremin<sup>(3)</sup>, Emilene de Carvalho Lourenço<sup>(4)</sup>, Jeiciane de Souza Paula<sup>(5)</sup>, Elaine Werncke<sup>(6)</sup>.

### SUMMARY

The search for alternative energy sources has created a favorable scenario for biodiesel development, especially for this biofuel which is derived from renewable sources and have similar characteristics to diesel. The presence of unsaturated fatty

<sup>(1)</sup> Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [nanda.sgato@gmail.com](mailto:nanda.sgato@gmail.com)

<sup>(2)</sup> Professora Dra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [michellebudke@gmail.com](mailto:michellebudke@gmail.com)

<sup>(3)</sup> Dr. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [screminfr@gmail.com](mailto:screminfr@gmail.com)

<sup>(4)</sup> Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [emilene-mel@hotmail.com](mailto:emilene-mel@hotmail.com)

<sup>(5)</sup> Graduanda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – Licenciatura em Química, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [jeicinaepaula@outlook.com](mailto:jeicinaepaula@outlook.com)

<sup>(6)</sup> Graduanda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – Licenciatura em Química, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [elaine\\_werncke@hotmail.com](mailto:elaine_werncke@hotmail.com)

<sup>(7)</sup> Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. [nathieli93@hotmail.com](mailto:nathieli93@hotmail.com)



acids in biodiesel leads to oxidation. The oxidation modifies the characteristics of the oil and affects the engine performance. The addition of antioxidant in biodiesel has been used to prevent the oxidative process. This study aimed to evaluate the oxidative process macaúba of biodiesel, in the absence and presence of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) and  $\beta$ -naphthol. Samples were prepared with concentrations of 0 to 5000 ppm of both antioxidants, were subjected to the thermal degradation test for a period of 6 hours at 150C. Samples were analyzed by acidity, peroxide and iodine. The results showed that the presence of BHT in biodiesel minimized oxidation only at a concentration of 5000 ppm, while the  $\beta$ -naphthol could inhibit both oxidation at 1000 ppm as in 5000 ppm.

**Key-words:** Biodiesel, Oxidative Stability, BHT,  $\beta$ -naftol.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins energéticos. Isso se deve ao extenso espaço territorial e condições edafoclimáticas favoráveis que o país apresenta para o cultivo de oleaginosas. Além disso, as inúmeras pesquisas voltadas ao cultivo de oleaginosas e produção de biodieseis, os estímulos governamentais através de programas e leis voltadas para esse biocombustível, fazem com que o Brasil ocupe uma posição de destaque na produção e comercialização de biodiesel, fatores que somados proporcionam um cenário promissor para esse combustível. (BRASILINO 2010; PARENTE 2013).

O desenvolvimento de pesquisas voltadas para o emprego de diferentes oleaginosas na produção de biodiesel merece destaque. O Brasil apresenta uma grande diversidade de espécies com elevado rendimento em óleo, entre elas pode-se citar a Macaúba, uma palmeira presente em diferentes regiões do país da qual podem ser extraídos os óleos de polpa e amêndoa. (MACHADO 2013)

Entretanto o uso do biodiesel possui uma problemática que consiste na sua elevada tendência em sofrer oxidação, que está associado ao fato desse combustível ser oriundo de matérias primas constituídas por altos teores de ácidos graxos insaturados, conseqüentemente o biodiesel passa a apresentar em sua estrutura tais insaturações. A presença destes ácidos na composição do biodiesel, o torna propício em sofrer oxidação, diminuindo sua estabilidade oxidativa. O processo oxidativo em biodieseis causa alterações nas propriedades desse biocombustível, o que pode comprometer o desempenho e a durabilidade do motor. (JAKETIA FAZAL E HASEEB 2014). Diante dessa problemática, o uso de compostos que visam impedir ou diminuir os processos oxidativos em biodieseis se torna necessário.

## OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo avaliar o processo oxidativo do biodiesel de macaúba na presença e na ausência dos antioxidantes butil hidroxitolueno (BHT) e do  $\beta$ -naftol.

## MATERIAL E MÉTODOS

### *Preparação do Biodiesel*

O biodiesel foi preparado a partir da realização de duas reações consecutivas para obtenção do limite mínimo especificado pela ANP (Agencia Nacional do



Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de 96,5% em teor de ésteres empregando óleo de amêndoa da Macaúba. Para a primeira reação foram empregadas as seguintes condições: razão molar óleo:metanol 1:6; 11,5% em relação a massa de óleo de ácido p-toluenossulfônico como catalisador, temperatura reacional de 65 °C, agitação de 200 rpm e o tempo reacional de 4 horas e 25 minutos. Após esse tempo reacional foi realizada a segunda reação empregando as seguintes condições: razão molar óleo:metanol 1:1; 11,5% em relação a massa de óleo de ácido p-toluenossulfônico como catalisador, temperatura reacional de 65 °C, agitação de 200 rpm e o tempo reacional de 4 horas e 25 minutos

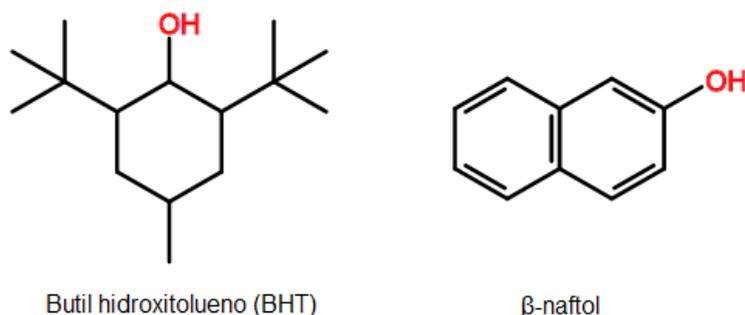
Para quantificar o teor de éster do biodiesel foi empregada análise termogravimétrica.

A partir do biodiesel transesterificado foram preparadas amostras com as seguintes concentrações de BHT e  $\beta$ -naftol: 1000 ppm e 5000 ppm. Essas amostras foram submetidas ao teste acelerado de degradação térmica por um período de 6 horas a uma temperatura de 150°C. Após passado o tempo reacional, as amostras foram submetidas as análises de índices de acidez (ASTM D-664), peróxido (AOCS cd 8-53) e iodo (EN14111).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas duas reações consecutivas para obtenção do biodiesel pois o teor de éster do biodiesel obtido na primeira reação ficou abaixo do limite mínimo especificado pela ANP, sendo necessário realizar uma nova reação. A nova reação foi realizada em dois momentos distintos, originando dois biodieseis com características semelhantes. Ambos biodieseis foram utilizados no teste acelerado, entretanto um foi empregado com o antioxidante BHT e o outro com o antioxidante  $\beta$ -naftol (Figura 1).

O teor de éster obtido para o biodiesel utilizado no teste acelerado de degradação térmica com BHT foi de 98,97% e do biodiesel utilizado no teste com  $\beta$ -naftol foi de 97,5%, ambos atendendo assim a especificação da ANP.



**Figura 1.** Estrutura química dos antioxidantes BHT e  $\beta$ -naftol

Os resultados das análises dos índices de acidez (IA), peróxido (IP) e iodo (II) para o biodiesel que não foi submetido ao teste acelerado e para as amostras degradadas com as diferentes concentrações de BHT estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica com BHT.**



<b>(Continua)</b>				
Análises	B100 (1)	BHT 0 (2)	BHT1000 (3)	BHT5000 (4)
Índice de Acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	1,37	27,42	21,6	2,7



	<b>(Conclusão)</b>			
Índice de Peróxido (meq Kg <sup>-1</sup> )	1,18	57,61	91,33	20,26
Índice de Iodo (gl2 100g <sup>-1</sup> )	30,56	15,46	8,9	30,03

- Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.  
 (2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT  
 (3) Biodiesel degradado com uma concentração de 1000 ppm de BHT  
 (4) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de BHT

É possível perceber que ao comparar os valores das amostras que passaram pelo processo de degradação com a que não sofreu tal processo, os parâmetros de índice de acidez e peróxido apresentaram valores maiores para os ensaios que foram degradados, já os valores de índice de iodo diminuíram.

Essa variação dos dados confirma a ocorrência do processo degradativo nas amostras. Durante a degradação ocorre a formação de produtos como peróxidos e ácidos, que causam um aumento no IA e IP. Ocorre também o rompimento das ligações insaturadas que consequentemente diminui a presença de insaturações no biodiesel, reduzindo assim o II. (GANDINE, SOUZA E MOULIN; ALMEIDA, 2007).

Observa-se também que entre as amostras degradadas com BHT, a amostra contendo 5000 ppm de antioxidante foi a que apresentou melhores resultados, pois indicou menores valores para o IA e IP, e maior valor de II. Enquanto que a amostra com 1000 ppm de BHT apresentou valores elevados para os índices de acidez e peróxido, e baixos valores de índice de iodo.

Baixos valores de índice de acidez e peróxido, e elevados valores para índice de iodo demonstram um melhor estado de conservação da amostra. Além disso, observa-se que a amostra com 5000 ppm apresentou resultados mais próximos aos resultados da amostra que não sofreu processo oxidativo.

Na Tabela 2 estão representados os resultados das análises da amostra de biodiesel que não passou pelo teste de degradação e das amostras submetidas ao teste com as diferentes concentrações de  $\beta$ -naftol.

**Tabela 2. Resultado das análises dos ensaios submetidos ao testes acelerado de degradação térmica com  $\beta$ -naftol.**

Análises	B100 (1)	$\beta$ -naftol 0 (2)	$\beta$ -naftol 1000 (3)	$\beta$ -naftol 5000 (4)
Índice de Acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	2,09	28,02	3,43	3,52
Índice de Peróxido (meq Kg <sup>-1</sup> )	2,66	100,96	14,39	1,12
Índice de Iodo (gl2 100g <sup>-1</sup> )	38,32	18,24	37,16	37,79



- Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.  
(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante  $\beta$ -naftol.  
(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 1000 ppm de  $\beta$ -naftol.  
(4) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de  $\beta$ -naftol.

Assim como verificado para o teste acelerado com BHT, ao comparar as amostras degradadas com a amostra de biodiesel que não sofreu processo oxidativo, percebe-se uma variação nos dados. As amostras degradadas apresentam maior índice de acidez e menor índice de iodo. Em relação ao índice de peróxido, com exceção da amostra de 5000 ppm, todas as outras apresentaram elevação no valor desse índice. Esse comportamento dos valores indica a formação de produtos da oxidação e o rompimento das insaturações do biodiesel, confirmando assim a oxidação das amostras.

Ao analisar as amostras degradadas com o  $\beta$ -naftol, observa-se que tanto a concentração de 1000 ppm como a de 5000 ppm apresentaram bons resultados, principalmente quando comparadas com a amostra degradada sem antioxidante. Em ambas as concentrações foram identificadas baixos valores para o índice de acidez e maiores valores para o índice de iodo.

Para o índice de peróxido, observa-se que na concentração de 1000 ppm o valor encontrado de  $14,39 \text{ meq Kg}^{-1}$ , foi maior que o encontrado para a amostra de 5000 ppm de  $1,12 \text{ meq Kg}^{-1}$ . Contudo, ao comparar o valor de peróxido da amostra de 1000 ppm com o da amostra degradada sem  $\beta$ -naftol, verifica-se uma redução desse valor para a amostra contendo o antioxidante.

Nota-se que para as duas concentrações de  $\beta$ -naftol, a maioria dos resultados das análises encontram-se próximos aos resultados da amostra de biodiesel que não passou pelo teste de degradação.

## CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos é possível dizer que ambos os antioxidantes foram capazes de inibir o processo oxidativo no biodiesel de amêndoa da macaúba. Entretanto esse comportamento só foi observado para o butil hidroxitolueno na concentração de 5000 ppm, enquanto que o  $\beta$ -naftol se mostrou eficiente também na concentração de 1000 ppm e 5000 ppm. Nessas concentrações foram alcançados, para ambos antioxidantes, menores valores dos índices de acidez e peróxido e maior valor de índice de iodo, quando comparados com as amostras degrada sem antioxidante. Além disso, verifica-se que as amostras degradadas com os antioxidantes nessas concentrações, apresentaram resultados próximos aos das amostras de biodiesel que não passou pelo teste de degradação.

## AGRADECIMENTOS

Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).



## LITERATURA CITADA

**ALMEIDA, Antonio A. F. de;** Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007.

**AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY METHOD cd 8-53.** Peroxide Value Determination.

**American Society for Testing and Materials D664.** Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

**BRASILINO, Maria das. G. A.** Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e suas misturas ao Diesel. 2010. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa 2010.

**EN 14111: Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Iodine Value,** European Committee for Standardization, Berlin, 2003.

**GANDINE, Simony M. S.; SOUZA, Tércio da S.; MOULIN, Tatiane.** Avaliação do potencial antioxidante de diferentes extratos vegetais na estabilidade oxidativa do biodiesel preparado com óleo usado em frituras.

**JAKERIA, M. R; FAZAL, M. A; HASEEB A. S. M. A.** Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.30, 2014.

**MACHADO, SARA A.** Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo. Lorena, 2013.

**PARENTE, Expedito J. de S.** Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza. 2003.