



10 anos **AValiação DA OXIDAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA NA PRESENÇA DE BHT POR DIFERENTES MÉTODOS DE OXIDAÇÃO.**

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

RESUMO

O fato do biodiesel apresentar uma baixa estabilidade oxidativa é considerado o principal problema em relação ao seu uso. Essa baixa estabilidade é diretamente relacionada às insaturações presentes na estrutura do biodiesel. Em virtude disso, se torna pertinente o uso de compostos que possuem a capacidade de inibir ou reduzir esse processo, assim como a realização de testes de oxidação nesse biocombustível. O presente estudo objetivou avaliar a oxidação no biodiesel de macaúba, na ausência e na presença do antioxidante butil-hidroxitolueno, por diferentes métodos de oxidação. As amostras foram preparadas com concentrações de 0 e 5000 ppm de BHT, em seguida foram submetidas ao teste acelerado de degradação térmica por um período de 6 horas a 150 °C, ao final do teste foram realizadas análises de índice de acidez, peróxido e iodo. Também foram preparadas amostras para serem submetidas ao teste de oxidação em estufa, por um período de 30 dias a uma temperatura de 65 °C. Ao final do teste em estufa foram realizadas as mesmas análises empregadas no teste acelerado. Os resultados de ambos os testes demonstraram que o antioxidante foi capaz de inibir a oxidação no biodiesel, e que as diferentes condições reacionais empregadas nos testes influenciaram nos resultados do índice de acidez e peróxido das amostras.

Palavras-chave: Biodiesel, Macaúba, Estabilidade Oxidativa, BHT.

OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL FROM MACAUBA OIL WITH BUTYLATED HIDROXYTOLUENE (BHT) AS ANTIOXIDANT APPLYING DIFFERENT OXIDATION METHODS

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

SUMMARY

Biodiesel has a low oxidative stability and this is the main problem in relation to its use. This low stability is directly related to the unsaturation present in the biodiesel structure. So the use of compounds like antioxidants that can inhibit or reduce this process is the major alternative for this problem. This study aimed to evaluate the oxidation in biodiesel from macaúba, in the absence and presence of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT), in different oxidation methods. Samples were prepared with concentrations of 0 to 5000 ppm BHT and were taken of the

⁽¹⁾ Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. nanda.sgato@gmail.com

⁽²⁾ Professora Dra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. michellebudke@gmail.com

⁽³⁾ Dr. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. screminfr@gmail.com

⁽⁴⁾ Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. emilene-mel@hotmail.com

⁽⁵⁾ Graduanda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – Licenciatura em Química, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. jeicinaepaula@outlook.com

⁽⁶⁾ Graduanda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – Licenciatura em Química, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. elaine_werncke@hotmail.com

⁽⁷⁾ Mestranda Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Medianeira – PPGTAMB, Avenida Brasil 2419, CEP 85884000 Medianeira, PR. nathieli93@hotmail.com



accelerated thermal degradation test for a period of 6 hours at 150 ° C and were analyzed for acidity, peroxide and iodine. Samples were also sent to the common oxidation test for a period of 30 days at a temperature of 65 ° C. The results of both tests have shown that the antioxidant was able to inhibit the oxidation of biodiesel. The different conditions employed in the oxidation tests alter the results of peroxide and acidity of the samples, but in both cases we can see the oxidation of the samples.

Palavras-chave: Biodiesel, Macaúba, Oxidative Stability, BHT.

INTRODUÇÃO

Atualmente o biodiesel detém uma posição de destaque entre os biocombustíveis, isso devido principalmente ao fato desse biocombustível ser oriundo de fontes renováveis e por apresentar características semelhantes ao óleo diesel de petróleo. Além disso, o uso de biodiesel apresenta não só um caráter ambiental, mas também econômico e social, (OLIVEIRA, SUAREZ E SANTOS 2007; CASTRO 2013).

Pelo biodiesel ser oriundo de matérias primas constituídas por elevados teores de ácidos graxos insaturados, a presença dessas insaturações no biodiesel lhe confere uma baixa estabilidade oxidativa. Desse modo durante seu armazenamento o biodiesel pode sofrer processos de oxidação e conseqüentemente ter suas propriedades alteradas. (BOUAID, MERCEDES E ARACIL, 2007).

O uso de antioxidantes se mostra como uma opção viável para resolver o problema de oxidação em biodieseis, pois o emprego desses aditivos pode reduzir a velocidade de oxidação e aumentar o período de indução dos mesmos. (ALBUQUERQUE et. al. 2010; KNOTHE 2007). Além disso, torna-se indispensável à submissão desse biocombustível a testes de oxidação. Conforme o teste é conduzido, parâmetros pré-definidos como, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade entre outros, vão sendo monitorados.

De acordo com Brasilino (2010), existem diferentes maneiras de acelerar o processo oxidativo, como por exemplo, pela adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, incidência de luz, agitação ou o aumento da temperatura durante a estocagem. Sendo que a elevação da temperatura é o método mais utilizado nos testes de oxidação acelerada.

OBJETIVOS

O objetivo desse estudo foi avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel na presença do antioxidante butil hidroxitolueno (BHT) por dois diferentes métodos de oxidação: teste acelerado de degradação térmica e teste de oxidação em estufa.

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 empregado análise termogravimétrica.

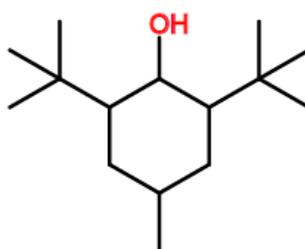
Foram preparadas amostras de biodiesel com as seguintes concentrações de BHT: 0 e 5000 ppm. Tais amostras foram submetidas ao teste acelerado de degradação térmica por um período de 6 horas a uma temperatura de 150°C. Posteriormente as amostras foram submetidas às análises de índices de acidez (ASTM D-664), peróxido (AOCS cd 8-53) e iodo (EN14111).

Também foram preparadas amostras com as mesmas concentrações, para serem submetidas ao teste de oxidação em estufa, por um período de 30 dias a uma temperatura de 65 °C. As mesmas análises empregadas nas amostras do teste acelerado foram realizadas ao final do teste em estufa.

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. O teor de éster obtido para o biodiesel utilizado no teste acelerado de degradação térmica foi de 98% e do biodiesel utilizado no teste oxidação em estufa foi de 97,5%, ambos atendendo assim a especificação da ANP.

Em ambos biodieseis foram adicionados BHT (Figura 1) para a realização dos testes acelerado de degradação térmica e de oxidação em estufa.



Butil hidroxitolueno (BHT)

Figura 1. Estrutura química do antioxidante BHT

Os resultados das análises dos índices de acidez (IA), peróxido (IP) e iodo (II), do biodiesel que não foi submetido à degradação e para as amostras degradadas pelo teste acelerado, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste acelerado de degradação térmica.

(Continua)



Análises	B100 (1)	B s/BHT (2)	BHT5000 (3)
Índice de Acidez (mg KOH.g ⁻¹)	1,37	27,42	2,7



			(Conclusão)
Índice de Peróxido (meq Kg ⁻¹)	1,18	57,61	20,26
Índice de Iodo (gl2 100g ⁻¹)	30,56	15,46	30,03

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT

(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de BHT

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises de IA, IP e II para as amostras que foram submetidas ao teste em estufa. Também constam nessa tabela os resultados das análises do biodiesel que não passou pelo processo de oxidação.

Tabela 2. Resultado das análises dos ensaios submetidos ao teste de oxidação em estufa.

Análises	Bio100(1)	B s/ AO(2)	BHT5000ppm(3)
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹)	2,09	5,71	2,48
Índice de Peróxido (meq Kg ⁻¹)	2,66	246,83	1,55
Índice de Iodo (gl2 100g ⁻¹)	37,21	30,44	47,71

Notas: (1) Biodiesel sem sofrer processo de degradação.

(2) Biodiesel degradado sem o antioxidante BHT

(3) Biodiesel degradado com uma concentração de 5000 ppm de BHT

Pelos resultados obtidos, observa-se que as amostras que foram submetidas ao processo de degradação sem adição de antioxidante (B s/ BHT e B s/ AO), apresentaram maiores valores para os índices de acidez e peróxido, quando comparadas com as amostras que não passaram por esse processo (B100; Bio100). Durante o processo de auto-oxidação ocorre a formação de produtos como ácidos, peróxidos, aldeídos entre outros. A elevação desses parâmetros pode estar associada com a formação desses compostos. (MONYEM, VAN GERPEN 2001).

Além disso, verifica-se também a diminuição do índice de iodo nas amostras degradadas sem antioxidante, esse fato está relacionado ao rompimento das insaturações que ocorre durante a auto-oxidação, o que conseqüentemente causa a diminuição desse parâmetro. (GANDINE, SOUZA E MOULIN; ALMEIDA, 2007).

Comparando as amostras degradadas com BHT, com as amostras degradadas na ausência do antioxidante, é possível observar que tanto no teste acelerado como no de estufa, as amostras contendo BHT apresentam os menores valores de índice de acidez e peróxido, e maior valor para o índice de iodo. Menores valores de IA e IP podem ser associados a uma menor formação de produtos da oxidação. E maiores valores de II pode estar relacionado com a presença de insaturações nas amostras.

Esse comportamento dos resultados indica que o processo oxidativo ocorreu de maneira menos intensa na presença do antioxidante. Além disso, os resultados das análises para as amostras oxidadas com BHT são mais semelhantes aos resultados relatados para as amostras de biodiesel que não sofreu oxidação.



Em relação aos métodos de oxidação empregados nos testes, pode-se dizer que em ambos o butil hidroxitolueno, em uma concentração de 5000 ppm, se mostrou capaz de reduzir a oxidação no biodiesel de macaúba. Contudo, percebe-se que os resultados dos parâmetros analisados oscilam de diferentes maneiras para cada teste, principalmente em relação aos índices de acidez e peróxido. No teste acelerado, o índice de acidez da amostra degradada sem BHT se encontra aproximadamente 20 vezes maior do que a amostra não degradada. Para o teste em estufa também foi constatado aumento para esse índice, porém menos elevado, sendo de 2,73 vezes maior na amostra degradada.

Para o índice de peróxido ocorre o contrário, o teste acelerado foi o que apresentou menores alterações para esse parâmetro ao comparar as amostras degradadas sem BHT com as não degradadas. O aumento verificado foi de 43 vezes mais na amostra degradada. Já para o teste em estufa a amostra degradada apresentou um IP 92 vezes maior que a amostra não degradada.

A diferença na variação dos resultados para os parâmetros de índice de acidez e peróxido, para os testes pode ser associada às distintas condições com que estes são executados. No teste acelerado ocorre a injeção de ar diretamente na amostra por 6 horas seguidas, em uma temperatura que é mais que o dobro da temperatura empregada no teste em estufa. Essas circunstâncias aceleram e forçam a oxidação da amostra de maneira mais rápida.

Já no teste em estufa, a amostra não sofre injeção direta de ar, o período em que o teste ocorre é maior e a temperatura reacional é menor, sendo de 65 °C. Tais condições proporcionam a amostra uma oxidação mais lenta.

Durante as primeiras etapas da auto-oxidação, ocorre a formação dos peróxidos, que acontece em temperaturas entre 60 °C e 70 °C, temperaturas mais elevadas favorecem a decomposição desses produtos. A decomposição dos peróxidos ocasiona a formação de produtos mais estáveis, como os ácidos, aldeídos entre outros. (CUVELIER e MAILLARD, 2012; BERSET e CUVELIER, 1996).

Como o teste de degradação térmica proporciona uma oxidação de maneira mais acelerada e é conduzido em uma temperatura superior a 70 °C, pode-se dizer que a reação de decomposição dos peróxidos é favorecida. Prevalecendo assim à formação dos subprodutos da decomposição como os ácidos, o que justifica os maiores valores de IA para as amostras degradadas nesse teste, em comparação ao teste em estufa.

Por outro lado, pela oxidação no teste em estufa ocorrer de forma mais lenta e em uma temperatura de 65 °C, é favorecida a formação dos peróxidos, que acabam levando mais tempo para se decomporem. Fato este que justifica os elevados valores para o IP no teste de estufa.

CONCLUSÕES

Através dos resultados alcançados, é possível concluir que ambos os testes são capazes de proporcionar a oxidação do biodiesel, porém parâmetros como índices de acidez e peróxido são influenciados pelas condições de cada teste. Mesmo nas diferentes condições dos testes o butil hidroxitolueno, em uma concentração de 5000 ppm, se mostrou eficaz em inibir a oxidação do biodiesel da amêndoa de macaúba.



AGRADECIMENTOS

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



LITERATURA CITADA

- ALBUQUERQUE, Mariana H. de O; GONDIM, Amanda D; MARTINS, André de F; BRASIL, Célia de O. D; ARAÚJO, A. S. de; JÚNIOR, Valter J. F.** Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição de diferentes concentrações de BHT pelo método Rancimat e PDSC. 2010.
- 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 OilChemist’s 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.
- BERSET, C.; CUVELIER M.E.** Méthodes d’évaluation du degré d’oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant. Science des Aliments 1996.
- BOUAID, Abderrahim; MARTINEZ, Mercedes; ARACIL, José.** Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. Fuel. v. 86, 2007
- BRASIL.** Resolução ANP nº 45 de agosto de 2014. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo território nacional. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014.
- 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.
- CASTRO, Adriano G.** Estudo da influência da curcumina na estabilidade oxidativa de biodieséis e óleos vegetais. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.
- CUVELIER, Marie E.; MAILLARD, Marie N.** Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. Qualité – Sécurité Alimentaire. France. 2012.
- 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.
- KNOTHE, Gerhard,** Some aspects of biodiesel oxidative stability. Fuel Processing Technology. v.88, 2007
- MONYEM, Abdul; GERPEN, Jon H. V.** The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. Biomass and Bioenergy. v.20, 2001
- OLIVEIRA, Flavia C.C; SUAREZ, Paulo A.Z; SANTOS, Wildson L.P.** Biodiesel: possibilidades e desafios. Revista química nova na escola. n. 28, mar. 2007.
- PARENTE, Expedito J. de S.** Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza. 2003.