



ESTUDO DA INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE BHT NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL ETÍLICO DE ALGODÃO ATRAVÉS DO RANCIMAT E P-DSC ¹

Amanda Duarte Gondim¹; Mariana Helena de Oliveira Albuquerque¹, Camila Gisele Damasceno Peixoto¹, Luzia Patrícia Fernandes de Carvalho Galvão¹; Antonio Sousa de Araújo¹; Valter José Fernandes Júnior¹

¹Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;
amandagondim.ufrn@gmail.com.br

RESUMO – O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar, pois contém ácidos graxos insaturados, e este processo de oxidação afeta a qualidade do combustível, principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. Com isso, a estabilidade à oxidação tem sido foco de inúmeras pesquisas, pois afeta diretamente os produtores de combustíveis, distribuidores e usuários. Este trabalho teve objetivo de examinar a eficiência do BHT, em diferentes concentrações, no biodiesel de algodão etílico, através da análise de Rancimat e Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (P-DSC), usando o método isotérmico. O estudo de estocagem através da extrapolação dos dados obtidos por Rancimat indica uma validade em torno de 11 dias (0,03 anos) para o biodiesel de algodão etílico (sem antioxidante), quando estocado a 25 °C. Os resultados obtidos mostraram que o uso do antioxidante BHT aumentou a resistência à oxidação (valor de PI e OIT) com relação ao aumento de concentração. No entanto, apenas o biodiesel aditivado com 2000 ppm de BHT atende as especificações do Regulamento Técnico ANP N° 1/2008. As técnicas de Rancimat e P-DSC utilizadas para estudar a estabilidade oxidativa obtiveram uma excelente correlação.

Palavras-chave – BTH, Rancimat, P-DSC e estabilidade oxidativa.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é definido como: “Combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico n° 4/2004”. O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem potencial promissor em vários setores, tais como social, ambiental e tecnológico. Com a elevação da demanda do biodiesel e de sua capacidade de produção, crescente atenção vem sendo dada, para os efeitos da oxidação causada, principalmente, pelo contato com o ar (autooxidação) na qualidade do biodiesel combustível durante o seu armazenamento (DUNN, 2005; FREIRE et al., 2009; PARENTE,

¹ Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – UFRN





2003) . Manter a qualidade do biodiesel e de suas misturas com diesel mineral é um desafio que afeta diretamente os produtores, distribuidores e usuários de combustíveis (STAVINHA et al., 1999). A reação oxidativa dos compostos graxos insaturados, afeta a qualidade dos óleos em diversas aplicações industriais, inclusive os utilizados como biocombustíveis (CONCEIÇÃO et al., 2007). O estudo da adição de antioxidantes (inibidores de oxidação) no biodiesel é muito importante, pois facilita a utilização do sistema de armazenamento e manuseio já consolidado no mercado de combustíveis. A utilização do óleo de algodão frente às demais oleaginosas, como soja e mamona, para produção de biodiesel não traz grandes vantagens, pois o teor de óleo obtido é de 14 a 15% m/m, mas é de grande importância para as regiões que as produzem, como a maioria dos estados do Nordeste, podendo agregar valor ao produto. Esse trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição de butil-hidroxi-tolueno – BHT (antioxidante artificial) sobre as estabilidades oxidativa do biodiesel de algodão obtido através da rota etílica através de Rancimat e P-DSC.

METODOLOGIA

O biodiesel de algodão foi obtido pela reação de transesterificação através da rota etílica. As amostras de biodiesel foram caracterizadas mediante as seguintes propriedades físico-químicas: aspecto (visual); índice de acidez (ASTM D 664); massa específica (ASTM D 4052); viscosidade cinemática (ASTM D445); ponto de fulgor (ASTM D 93); e resíduo de carbono (ASTM D 4530). No intuito de estudar a eficiência do antioxidante BHT (artificial) no biodiesel de algodão sobre as estabilidades oxidativa, foi preparada amostras de biodiesel nas concentrações de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm de BHT. As amostras foram analisadas de acordo com método Rancimat segundo a Norma Européia EN 14112, utilizando o equipamento de marca METROHM, modelo Rancimat 843. As análises foram realizadas em temperaturas distintas (110, 120, 130 e 140 °C), com a finalidade de calcular através da extrapolação o tempo de estocagem a 25 °C.

O tempo inicial de oxidação (OIT) foi determinado através do método isotérmico em um calorímetro exploratório diferencial sob pressão de marca NETZSCH, modelo DSC 204 HP acoplado com célula, DSC *Pressure Cell*, sob pressão 1400 KPa, em atmosfera de ar sintético. O teste é iniciado a 50 °C e em seguida submetido a uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 110 °C, onde foram mantidos em isoterma até a total oxidação da amostra.





RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biodiesel etílico de algodão foi obtido através da reação de transesterificação, no qual obtivemos um rendimento de 87,9% m/m. Através dos resultados da caracterização físico-química do biodiesel de algodão etílico, mostrada na Tabela 1, pode-se constatar que todos os valores apresentados na tabela se encontram dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008.

De acordo com os valores de PI apresentados na Tabela 2 na temperatura de 110, 120, 130 e 140 °C, observou-se que o biodiesel de algodão etílico (sem antioxidante), estocado a 25 °C mantém as mesmas propriedades físico-químicas, em torno de 11 dias (0,03 anos), ou seja, seria o seu tempo de estocagem máximo. Também, podemos constatar que a amostra submetida a uma temperatura de 110 °C apresenta um valor de período de indução (PI) de 1,5 horas e não atende as especificações da ANP que para isso tem que apresentar um período de indução superior a 6 horas.

A utilização de antioxidante passa a ser uma alternativa viável para que o biodiesel de algodão obtido por rota etílica atender as especificação da ANP, quanto à estabilidade oxidativa.

Com o intuito de verificar a quantidade de antioxidante necessária para o biodiesel cumprir a exigência da especificação da ANP (Regulamento Técnico N° 1/2008), foi analisado os biodiesel de algodão etílico nas concentrações entre 200 a 2000 ppm de BHT (Figura 1).

Os resultados obtidos pelo Rancimat (Figura 1) e P-DSC (Figura 2) indicaram um aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel em estudo com a adição BHT, ou seja, uma melhor estabilidade oxidativa do produto.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, os biodieseis de algodão etílico aditivado com 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm de BHT apresentaram PI fora das especificações estabelecidas pela ANP, de acordo com o Regulamento Técnico N° 1/2008. Apenas o biodiesel aditivado com 2000 ppm de BHT está dentro das especificações com um valor de 6,3 horas.

Para melhor avaliar estes métodos foi construído gráfico (Figura 3) com os valores de PI fornecido pelo método de Rancimat, em minutos, versus os valores do OIT obtida por P-DSC, em horas. Observando a Figura 3, apresenta coeficiente de correlação linear igual a 0,98, constatamos que para biodiesel de algodão etílico o P-DSC oferece resultados que possuem uma excelente correlação com o Rancimat.





CONCLUSÃO

O B100 aditivado com BHT apresentou um aumento do PI, ou seja, um aumento da estabilidade oxidativa, de forma progressiva com o aumento da adição do antioxidante. No entanto, apenas o biodiesel aditivado com 2000 ppm de BHT atende as especificações do Regulamento Técnico ANP No 1/2008. Mostrando assim que, o BHT a 2000 ppm é uma boa opção para retardar os processos oxidativos do biodiesel de algodão obtido por rota etílica. Tanto a técnica de Rancimat e P-DSC se mostraram eficiente para o estudo da estabilidade oxidativa e obtiveram uma excelente correlação. A grande vantagem do P-DSC com relação ao Rancimat para a determinação da estabilidade oxidativa é a utilização de uma pequena quantidade de amostra e a redução do tempo de análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Regulamento Técnico ANP Nº1/2008**. Brasília: Diário Oficial da União, 2008.

CONCEIÇÃO, M.M.; FERNANDES Jr. V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, F. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p.1522-1527, 2007.

DUNN, R. O. Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Methyl Soyate (Biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1071 -1085, 2005.

FREIRE, L. M. S.; BICUDO, T. C., ROSENHAIM, R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BOTELHO, J. R. ; CARVALHA FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; FERNANDES JR., V. J. AND SOUZA, A. G. Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** . v. 96, p.1029–1033, 2009.

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

STAVINOHA, L. L.; HOWELL S.; SAE Spec. **Alternative Fuels, Society of Automotive Engineer**, p. 70-83, 1999.



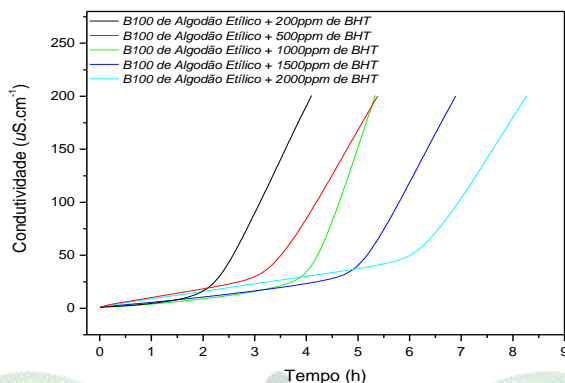


Figura 1 - Curvas Rancimat do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.

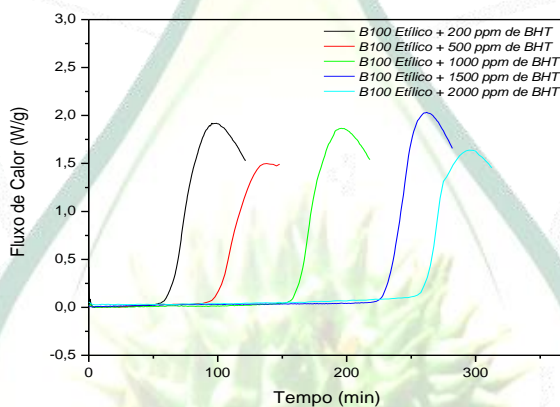


Figura 2 - Curvas P-DSC, método isotérmico, do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.

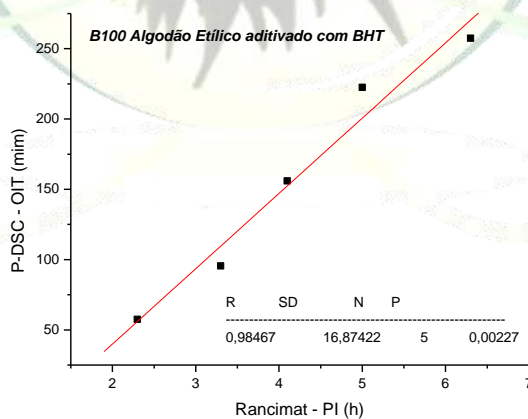


Figura 3- Gráfico do Rancimat versus P-DSC do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT.





Tabela 1 - Características físico-químicas do biodiesel de algodão obtido por rota etílica.

Características	Método	Unidade	Biodiesel de Algodão Etílico	Especificações
Aspecto	-	-	Límpido e Isento de Impureza	LII
Índice de Acidez, máx	ASTM D 664	mg/KOH g	0,45	0,5
Massa Específica a 20°C	ASTM D 4052	Kg/m ³	860,0	850-900
Viscosidade Cinemática a 40° C, máx	ASTM D 445	mm ² /s	4,8	3,0 – 6,0
Ponto de Fulgor, mín	ASTM D 93	°C	178	100
Resíduo de Carbono, máx	ASTM D 4530	% massa	0,01	0,05
Teor de metanol e etanol, máx	NBR 15343	%m/m	0,01	0,2
Teor de Ésteres, mín.	EN 14103	%m/m	97,9	96,5

Tabela 2 - Valores de PI obtidos do B100 nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C.

Amostra	Período de Indução (h)
B100 de algodão etílico – 110 °C	1,5
B100 de algodão etílico – 120 °C	0,8
B100 de algodão etílico – 130 °C	0,4
B100 de algodão etílico – 140 °C	0,2

Tabela 3 - Valores de PI e OIT do biodiesel de algodão etílico aditivado com BHT

Amostra	Período de Indução (h)	OIT (min)
B100 de algodão etílico + 200 ppm	2,3	57,5
B100 de algodão etílico + 500 ppm	3,3	95,5
B100 de algodão etílico + 1000 ppm	4,1	156,0
B100 de algodão etílico + 1500 ppm	5,0	222,5
B100 de algodão etílico + 2000 ppm	6,3	257,5

