

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Dissertação

Isabel Maria Guedes Guimarães

Orientador Professor Doutor Manuel Afonso Magalhães da Fonseca e Almeida

Professor Associado

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Setembro de 2011

Candidato	Isabel Maria Guedes Guimarães	Código: emt920508014		
Título	Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel			
Data	12 de Outubro de 2011			
Local	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala F103 – 12:00 h			
Júri	Presidente	Professor Doutor	Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP
	Arguente	Professor Doutor	Fernando António Portela de Sousa Castro	DEM/EEUM
	Orientador	Professor Doutor	Manuel Afonso Magalhães da Fonseca e Almeida	DEMM/FEUP

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Manuel Fonseca Almeida, pelo apoio e disponibilidade ao longo deste trabalho.

À Professora Joana Dias, ao Eng.º José Costa e à Engª Sílvia Pinho agradeço toda a ajuda prestada durante este semestre.

Aos meus colegas Pedro Leite e Gustavo Lopes agradeço a disponibilidade e simpatia.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Resumo

O biodiesel como alternativa ao diesel de origem mineral tem vindo a ganhar relevo, tendo sido tornada obrigatória a sua incorporação no diesel mineral. Embora apresente vantagens relativamente a este, entre as quais ser renovável e biodegradável, tem menor estabilidade à oxidação, pois a sua natureza torna-o mais susceptível a esta. A exposição ao ar, à luz e à presença de iões metálicos, assim como longos períodos de armazenamento, são factores que contribuem para a sua deterioração.

O objectivo deste trabalho foi o estudo da influência da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa de um biodiesel. Testaram-se vários antioxidantes sintéticos fenólicos num biodiesel que foi produzido de óleos de fritura e sebo de bovino de composição não determinada, em proporções desconhecidas. A estabilidade à oxidação do biodiesel foi determinada segundo a norma europeia EN 14112:2003.

Os antioxidantes testados foram propilgalato (PG), butil-hidroxianisolo (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (DTBHQ), *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) e pirogallol (PY). Para além destes foram também testados os antioxidantes comerciais Baynox, Baynox Plus e Kerobit TP 46. Estes antioxidantes foram testados em concentrações que variaram entre 500 mg/kg e 2 000 mg/kg. Com o objectivo de estudar possíveis acções sinérgicas, algumas combinações binárias foram também testadas.

A ordem de eficácia destes antioxidantes na dosagem de 1 000 mg/kg, no biodiesel testado é a seguinte:

PY > BHA > PG > Baynox Plus > TBHQ > Kerobit TP 46 > Baynox > BHT > DTBHQ

O antioxidante PY teve, no presente biodiesel, um comportamento muito superior aos restantes aditivos, pois o período de indução obtido, foi para quase todas as dosagens de antioxidante, pelo menos o dobro do obtido para os restantes.

Abstract

Biodiesel as an alternative to mineral diesel has gained great relevance and the addition of biodiesel in the mineral diesel became compulsory. Although a biodiesel exhibits advantages, such as being produced from renewable sources and being biodegradable, it has lower stability to oxidation than diesel, since its nature make it more susceptible to oxidation. Exposure to air, light and the presence of metallic ions, and long periods of storage, are factors that contribute to the biodiesel deterioration.

The objective of this work was the study of the antioxidant addition influence on the oxidation stability of a biodiesel obtained from a mixture of beef tallow and used frying oils of unknown composition, at unknown proportions. Several synthetic phenolic antioxidants were tested and the biodiesel oxidation stability of the mixtures obtained was determined in accordance with the European standard EN 14112:2003.

The tested antioxidants were propylgallate (PG), butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT), 2,5-di-*tert*-butyl-hydroquinone (DTBHQ), *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) and pyrogallol (PY). In addition to these, the commercial antioxidants Baynox, Baynox Plus and Kerobit TP 46 were also tested. The antioxidants doses used were 500 mg/kg, 1000 mg/kg and 2000 mg/kg. With the objective of studying a possible synergistic effect, some binary combinations were also tested.

The effectiveness of the antioxidants, at 1000 mg/kg dosage on the tested biodiesel, was the following:

PY > BHA > PG > Baynox Plus > TBHQ > Kerobit TP 46 > Baynox > BHT > DTBHQ

The antioxidant PY had, on the present biodiesel, a much superior performance relatively to the others additives, since the induction period obtained, for nearly all the antioxidant dosages, was at least twice that obtained for all the others.

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas.....	iv
Lista de siglas.....	v
1 Biodiesel.....	1
1.1 Vantagens e desvantagens do biodiesel.....	2
1.2 Características do biodiesel.....	3
1.3 Matérias-primas	4
1.4 Processos de produção de biodiesel	5
1.5 Biodiesel em Portugal e no mundo	7
2 Estabilidade oxidativa do biodiesel.....	9
2.1 Estabilidade oxidativa.....	9
2.2 Matérias-primas e a estabilidade oxidativa.....	11
2.3 Mecanismos de oxidação.....	14
2.3.1 Auto-oxidação.....	14
3 Antioxidantes.....	17
3.1 Antioxidantes sintéticos.....	18
3.2 Antioxidantes naturais.....	22
3.3 Antioxidantes comerciais.....	22
3.4 Revisão bibliográfica.....	23
4 Métodos experimentais.....	28
4.1 Caracterização do biodiesel.....	28
4.1.1 Determinação do teor em água.....	29
4.1.2 Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.....	29
4.1.3 Determinação do índice de acidez.....	30
4.1.4 Determinação do teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME).....	31
4.1.5 Determinação do teor em éster metílico do ácido linolénico.....	32
4.1.6 Determinação do índice de iodo.....	32

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

4.1.7 Determinação da estabilidade à oxidação a 110 °C.....	32
4.2 Determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de Antioxidante.....	33
5 Resultados e discussão.....	36
5.1 Resultados da caracterização do biodiesel.....	36
5.1.1 Teor em água.....	36
5.1.2 Viscosidade cinemática a 40 °C.....	36
5.1.3 Índice de acidez.....	36
5.1.4 Teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME).....	37
5.1.5 Teor em éster metílico do ácido linolénico.....	40
5.1.6 Índice de iodo.....	40
5.1.7 Estabilidade à oxidação a 110 °C.....	40
5.2 Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de antioxidantes.....	42
6 Conclusão.....	49
7 Sugestões para trabalhos futuros.....	51
Bibliografia.....	52

Índice de Figuras

Figura 1 - Reacção de transesterificação.....	6
Figura 2 - Representação esquemática do processo de determinação da estabilidade oxidativa.....	10
Figura 3 – Fórmulas estruturais do pirogalol (a) e do propilgalato (b).....	19
Figura 4 – Fórmulas estruturais da <i>terc</i> -butilhidroquinona (a) e da 2,5-di- <i>terc</i> -butilhidroquinona (b).....	20
Figura 5 – Fórmulas estruturais do butil-hidroxianisolo (a) e do butil-hidroxitolueno (b).....	21
Figura 6 – Fórmula estrutural do α – Tocoferol.....	22
Figura 7 – Amostra do biodiesel inicial.....	29
Figura 8 - Banho de viscosímetro (a), viscosímetro (b).....	30
Figura 9 - Aparelho Rancimat 873.....	32
Figura 10 - Cromatograma da amostra de biodiesel.....	38
Figura 11- Resultados obtidos nos ensaios realizados para os diferentes antioxidantes no biodiesel.....	43
Figura 12 - Resultados obtidos nos ensaios realizados para adições de antioxidantes individuais e para combinações binárias a 1 000 mg/kg.....	44
Figura 13 – Curva de condutividade e período de indução do biodiesel inicial.....	45
Figura 14 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição de 1 000 mg/kg do antioxidante binário TBHQ+PY.....	45
Figura 15 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição de 1 000 mg/kg de PY.....	46
Figura 16 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição de 2 000 mg/kg de PY.....	46
Figura 17 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de Baynox plus.....	47

Figura 18 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de TBHQ.....	47
Figura 19 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de PG.....	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Características e limites de aplicação do biodiesel segundo a norma NP EN 14214:2009.....	3
Tabela 2 – Composição em ácidos gordos de óleos e gorduras de animais.....	12
Tabela 3 – Composição em ésteres de ácidos gordos de biodiesel de diferentes origens.....	13
Tabela 4 – Antioxidantes e respectivas dosagens testadas.....	34
Tabela 5 – Antioxidantes binários e respectivas dosagens testadas.....	35
Tabela 6 - Composição do biodiesel em ésteres de ácidos gordos	37
Tabela 7 - Graus de saturação e de insaturação do biodiesel fornecido.....	39
Tabela 8 – Características do biodiesel.....	41
Tabela 9 - Períodos de indução obtidos nos ensaios de estabilidade oxidativa a 110 °C.....	43
Tabela 10 – Períodos de indução obtidos individualmente para cada antioxidante e para misturas binárias a 1 000 mg/kg.....	44

Lista de siglas

BHA	butil-hidroxianisolo
BHT	butil-hidroxitolueno
DTBHQ	2,5-di- <i>terc</i> -butilhidroquinona
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (Ésteres metílicos de ácidos gordos)
PG	propilgalato
PI	Período de indução
PY	pirogalol
TBHQ	<i>terc</i> -butilhidroquinona
TdB	Títulos de Biocombustíveis

1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleo de plantas, gorduras animais e óleos de cozinha reciclados, o qual é utilizado adicionado ao diesel petrolífero geralmente em diversas proporções, normalmente até 20%. Uma mistura de 10% de biodiesel com 90% de diesel petrolífero designa-se por B10, pelo que o biodiesel puro é designado por B100.

O biodiesel é produzido através duma reacção denominada de transesterificação, no qual os óleos e gorduras da matéria - prima são convertidos em cadeias longas de ésteres metílicos de ácidos gordos (Fatty Acid Methyl Esters – FAME).

A maior vantagem que a utilização do biodiesel proporciona provém do facto de ser produzido a partir de matérias-primas de fontes renováveis, diminuindo assim a dependência de petróleo nas sociedades modernas e o efeito de estufa.

1.1 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel, como já foi referido, é produzido a partir de fontes de matéria-prima renováveis. Mas, para além desta vantagem, possui ainda outras sobre a utilização do petrodiesel: não é tóxico e é biodegradável.

Possui também grande poder lubrificante, e ao ser adicionado aos combustíveis diesel de baixo enxofre, eleva os seus valores de lubricidade em 1 a 2%. Também reduz as emissões de hidrocarbonetos e de monóxido de carbono, e, possuindo um alto ponto de inflamação, proporciona um manuseamento e armazenamento mais seguros. [1,2,3]

No entanto, ao biodiesel apontam-se algumas desvantagens, tais como originar o aumento de emissões de óxidos de azoto (NO_x), menor estabilidade oxidativa e custos de matéria-prima superiores ao petrodiesel.

Finalmente, pode também apresentar limitações de desempenho a baixas temperaturas, pois ao contrário da gasolina, o biodiesel e mesmo o diesel de origem mineral solidificam ou congelam com as baixas temperaturas nos invernos de climas muito frios. A norma NP EN 14216:2009 contempla especificações dependentes das condições climáticas para a temperatura de filtrabilidade (CFPP – Cold Filter Plugging Point).

Para contrariar esta tendência é necessário recorrer a aditivos.

1.2 Características do biodiesel

O biodiesel para que possa ser utilizado e comercializado como combustível para motores de inflamação por compressão (conhecidos entre nós por motores diesel), está sujeito a especificações definidas pela norma NP EN 14214:2009.

Algumas das características definidas por esta norma encontram-se indicadas na Tabela 1, assim como os limites a que o biodiesel deve satisfazer.

Tabela 1: Características e limites de aplicação do biodiesel segundo a norma NP EN 14214:2009

Característica	Limites de aplicação estabelecidos pela norma NP EN 14214:2009
Teor em ésteres metálicos de ácidos gordos	
(FAME) % (m/m)	› 96,5
Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³)	860-900
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50-5,00
Ponto de inflamação (°C)	101
Índice de cetano	› 51,0
Teor em água (mg/kg)	‹ 500
Estabilidade à oxidação, 110 °C (h)	› 6
Índice de acidez (g iodo/100 g)	‹ 120
Éster metílico do ácido linolénico (% m/m)	‹ 12,0

1.3 Matérias-primas

Entre as matérias-primas a partir das quais o biodiesel pode ser produzido encontram-se os óleos de origem vegetal e as gorduras de origem animal, sendo que os óleos de origem vegetal são os mais utilizados. No entanto, devido à grande procura destes óleos e às consequências dessa procura (ocupação de terras cultiváveis e utilização de pesticidas) foi dada mais atenção à utilização de óleos de cozinha usados e de gorduras provenientes de resíduos animais. [4]

Os óleos de colza, girassol, soja e palma são dos óleos virgens mais utilizados, podendo ainda ser produzido biodiesel a partir de óleos de coco, sésamo, amendoim ou linho, entre outros. A escolha do óleo está principalmente associada ao seu custo e à localização das instalações de produção.

Nas gorduras animais, as mais utilizadas são o sebo de bovino, a banha de porco e a gordura de frango.

1.4 Processos de Produção do Biodiesel

A transesterificação é o processo mais comum de produção do biodiesel: à matéria-prima é adicionada um álcool, na presença de um catalisador, dando origem ao biodiesel (uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos) e à glicerina (glicerol). Os triglicéridos são os componentes com maior presença nos óleos vegetais e nas gorduras animais. A transesterificação é um processo que ocorre por etapas. Nesta reacção são formadas 3 moles de biodiesel (FAME) e uma mol de glicerol por cada mol de triglicéridos que sofre conversão completa. [2,5]

Durante a reacção de transesterificação os triglicéridos da matéria-prima dão origem a diglicéridos, e de seguida a monoglicéridos como compostos intermédios. Finalmente, os monoglicéridos reagem também com o álcool e dão origem a glicerol e aos ésteres metílicos de ácidos gordos. Os óleos vegetais são misturas de triglicéridos de vários ácidos gordos, e as suas composições variam com a planta a partir da qual são produzidos. [3]

A transesterificação pode ocorrer na presença de um catalisador que geralmente será básico ou ácido. No entanto, a utilização de um catalisador básico proporciona uma reacção mais rápida que o uso de um catalisador ácido. O catalisador é adicionado de forma a aumentar a velocidade da reacção. Uma temperatura de 60 °C e uma razão de 6:1 de metanol/óleos são os mais utilizados quando o álcool usado é o metanol. No caso de ser utilizado um outro álcool estas condições modificam-se, sendo que para o etanol a temperatura a que geralmente ocorre o processo é de 75 °C e para o butanol será uma temperatura de cerca de 114 °C . A reacção ocorre geralmente em 1 hora quando é usado o metanol como reagente. O metanol é o álcool mais utilizado, pois é o mais barato e acessível [3]. Os catalisadores básicos mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. [2]

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Na Figura 1 está representada a reacção de transesterificação, na qual -R representa a mistura de várias cadeias de ácidos gordos e R- corresponde a CH₃ no caso do metanol [3]

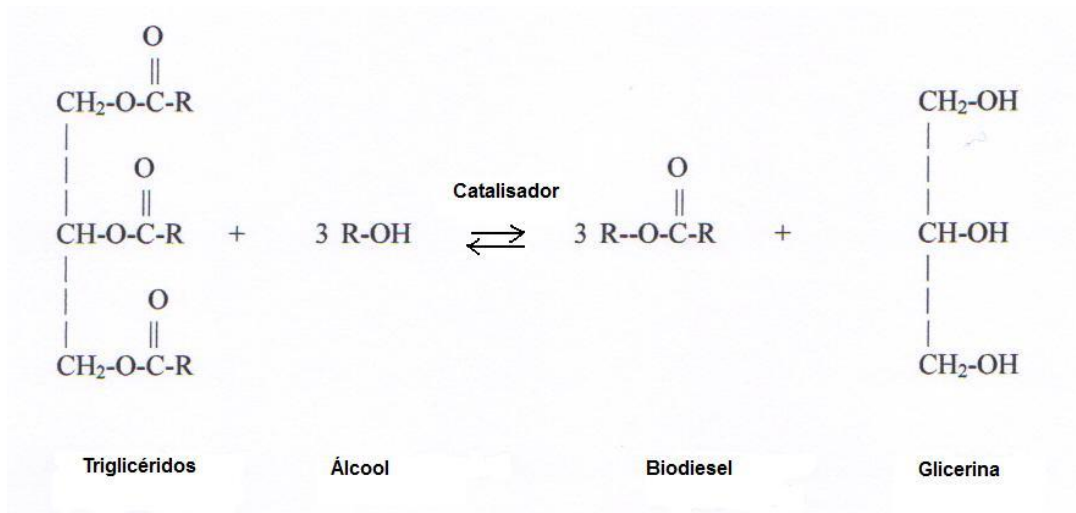


Figura 1 - Reacção de transesterificação [3].

Embora a reacção de transesterificação seja reversível, a reacção do FAME com o glicerol é negligenciável, pois o glicerol não é miscível no biodiesel [5].

A produção industrial de biodiesel por transesterificação básica normalmente processa-se da seguinte forma: os óleos, o álcool e o catalisador escolhido são combinados num reactor de batelada (batch) e agitados durante uma hora a 60 °C, após a qual o produto resultante passa por uma etapa de remoção do glicerol dos ésteres metílicos.

Aos ésteres metílicos é-lhes retirado, de seguida, o metanol, e, depois, adicionado ácido de forma a neutralizar resíduos de catalisador, e para reagir com os sabões que estejam presentes, de forma a produzirem-se sais solúveis em água. Estes sais serão depois removidos na etapa de lavagem, assim como algum catalisador, sabão, metanol ou glicerol que tenham ficado retidos no biodiesel. Finalmente procede-se à secagem do biodiesel.

O glicerol que foi retirado encontra-se misturado com o metanol em excesso (que não reagiu), com a maior parte do catalisador e com os sabões. Deve-se proceder então à refinação do glicerol.[2,3]

1.5 Biodiesel em Portugal e no mundo

O biodiesel é o biocombustível mais produzido e comercializado na Europa, com 75% do total de biocombustíveis produzidos.

A Europa é a região mundial que lidera a produção, representando 65% de todo o biodiesel produzido mundialmente. Embora no ano de 2009 tenha sido registada uma taxa de aumento de produção mais baixa, a produção de biodiesel aumentou 16,6%, passando de 7 755 milhões de toneladas para 9 046 milhões de toneladas.

Os maiores produtores europeus são a Alemanha, seguida pela França, e, pela primeira vez em 2009, a Espanha tornou-se o terceiro maior produtor de biodiesel da Europa ultrapassando a Itália. Portugal produziu, em estimativa, 250 milhões de toneladas em 2009, baixando dos 268 milhões de toneladas produzidos em 2008.

A persistência de práticas concorrenciais injustas no mercado mundial de biodiesel é considerada a principal causa do baixo crescimento da taxa de produção de biodiesel, sendo que o biodiesel produzido nos Estados Unidos da América tem sido vendido na Europa com um desconto considerável. A Comissão Europeia impôs em Março de 2009 medidas “anti-dumping” e de compensação. [6]

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

A Estratégia Nacional para a Energia – ENE 2020 foi aprovada pela Resolução do Conselho de Ministros nº29/2010 de 15 de Abril de 2010, e define as grandes linhas estratégicas para o sector da energia.

A ENE 2020 assenta sobre cinco eixos principais: aumentar a competitividade, o crescimento e a independência energética e financeira do país; apostar nas energias renováveis; promover a eficácia energética; garantir a segurança de abastecimento e a sustentabilidade económica e ambiental nacional.

Pretende-se reduzir a dependência energética do País face ao exterior para 74% em 2020, para que, nesse ano, 60% da electricidade produzida em Portugal tenha origem em fontes renováveis, e que as emissões de CO₂ sejam reduzidas em 20 milhões de toneladas. [7]

A Directiva nº 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, fixa uma meta de incorporação de 10% de fontes de energia renováveis até ao ano 2020 no consumo final de energia no sector de transportes. Assim, foi aprovado o Decreto-Lei nº 117/2010, de 25 de Outubro, que determina os critérios para a qualificação dos biocombustíveis e biolíquidos como sustentáveis e cria um novo mecanismo de apoio à incorporação dos biocombustíveis. Este Decreto-Lei cria um sistema de emissão de Títulos de Biocombustíveis (TdB). Por cada quantidade de biocombustível produzido equivalente a uma tonelada de petróleo, os produtores recebem um TdB, sendo este concedido pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Ainda, segundo este Decreto-Lei, o volume de biodiesel no gasóleo usado no sector dos transportes terrestres tem de alcançar no mínimo os 6,75%. [7,8, 9]

2 Estabilidade oxidativa do biodiesel

O meio ambiente exerce acções sobre o biodiesel que afectam a sua estabilidade oxidativa. De entre esses factores podem-se destacar a exposição ao ar, a exposição à luz, a temperatura e os materiais dos quais são constituídos os tanques de armazenamento do biodiesel.

Para além destes factores também outros de ordem química afectam a estabilidade do biodiesel, tais como o seu conteúdo em antioxidantes naturais, a quantidade total de glicerina presente e a composição dos ésteres metílicos de ácidos gordos. [10,11,12]

2.1 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa de um biodiesel é definida como o período de indução determinado de acordo com as especificações definidas pela norma EN 14112:2003 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).

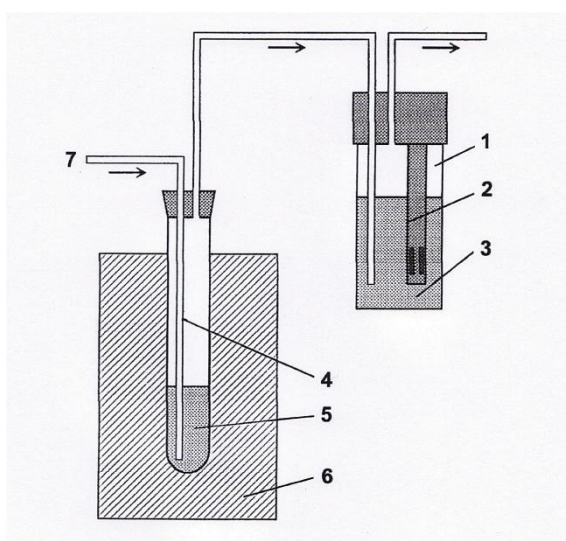
Entende-se como período de indução (PI) o tempo que decorre entre o início do ensaio e o momento em que a formação de produtos de oxidação começa rapidamente a aumentar.

A determinação da estabilidade oxidativa é levada a cabo em equipamentos comerciais dos quais o modelo Rancimat 743 da empresa Methrom AG é exemplo, tendo sido num exemplar deste equipamento que foram realizadas as experiências levadas a cabo no presente estudo.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Este teste baseia-se na passagem forçada de ar purificado através de uma amostra do biodiesel a analisar, que foi aquecido a uma temperatura escolhida pelo operador. Daqui resultam reacções de oxidação, e os vapores libertados passam a um recipiente (vaso) juntamente com ar. Este recipiente contém água destilada ou desmineralizada, e um eléctrodo que medirá a condutividade.

O eléctrodo encontra-se ligado a um dispositivo de medida e gravação, que indica o fim do período de indução quando a condutividade começa a aumentar rapidamente. Este aumento tem como causa a dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis produzidos durante o processo de oxidação e que são absorvidos na água. A figura 2 representa o processo de determinação da estabilidade oxidativa. [13]



Legenda:

- 1 Vaso de medida
- 2 Eléctrodo
- 3 Solução de a ser medida
- 4 Vaso de reacção
- 5 Amostra
- 6 Bloco de aquecimento
- 7 Ar

Figura 2 – Representação esquemática do processo de determinação da estabilidade oxidativa. [13]

2.2 Matérias-primas e a estabilidade oxidativa

Sendo que o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas, fornecedoras de ácidos gordos, este apresentará diferentes propriedades dependendo da matéria-prima a partir do qual foi obtido, uma vez que às diferentes matérias-primas correspondem diferentes composições químicas. [11,12]

A estabilidade oxidativa do biodiesel é, assim, afectada pela matéria-prima a partir da qual este foi produzido, sendo que a diferentes tipos de biodiesel correspondem diferentes níveis de estabilidade oxidativa naturais.

As composições em ésteres de ácidos gordos variam significativamente com a origem da matéria-prima. O éster linoleato de metilo (C18:2) é o éster principal para o biodiesel produzido a partir de óleo de soja e de óleo de fritar usado, mas já o éster oleato de metilo (C18:1) predomina no biodiesel com origem em gorduras de frango, enquanto para o biodiesel produzido a partir de óleo de palma o éster predominante é o palmitato de metilo (C16:0). [10]

Os lípidos que contêm na sua composição ácido linoleico ou ácido linolénico são mais susceptíveis à oxidação, pois os ácidos gordos insaturados são mais susceptíveis à oxidação que os não saturados.

Na Tabela 2 e 3 encontram-se representadas as diferentes composições em ácidos gordos para diferentes óleos e gorduras animais, e a composição FAME para biodieseis provenientes de diferentes origens.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Tabela 2: Composição em ácidos gordos de óleos e gorduras de animais. [14,15]

Ácido gordo	Composição em ácidos gordos (% m/m) de óleos e gorduras de animais						
	Óleo de soja [14]	Óleo de fritar usado [15]	Óleo de girassol [14]	Óleo de Palma [14]	Óleo de colza [14]	Banha de porco [15]	Sebo [14]
Ácido mirístico (C14:0)				0,6-2,4	0-1,5	1,3	1,4-6,3
Ácido palmítico (C16:0)	2,3-13,3	8,4	3,5-7,6	32-46,3	1-6	23,7	20-37
Ácido palmitoleico (C16:1)		0,2				2,2	
Ácido heptadecenoico (C17:1)						0,4	
Ácido esteárico (C18:0)	2,4-6	3,7	1,3-6,5	4-6,3	0,5-3,5	12,9	6-40
Ácido oleico (C18:1)	17,7-30,8	34,6	14-43	36,7-53	8-60	41,4	26-50
Ácido linoleico (C18:2)	49-57,1	50,5	44-74	6-12	9,5-23	15,0	0,5-5
Ácido linolénico (C18:3)	2-10,5	0,6		<0,5	1-13	1,0	2,5
Ácido eicosanóico (20:0)		0,4				0,2	
Ácido eicosenóico (C20:1)		0,4				0,9	
Ácido eicosadienóico (C20:2)						0,7	
Ácido eicosatrienóico (C20:3)						0,2	
Ácido beénico (C22:0)		0,8					
Ácido erucico (C22:1)	<0,4				5-64		0,5
Ácido nervónico (C24:0)		0,3					

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Tabela 3: Composição em ésteres de ácidos gordos de biodiesel de diferentes origens.
[5,10, 12,16,17]

Ésteres de ácido gordo	Composição em ésteres de ácidos gordos (% m/m) de biodiesel de diferentes origens.							
	Óleo de soja [10]	Óleo de fritar usado [10]	Óleo de girassol [16]	Óleo de Palma [17]	Óleo de colza [16]	Gordura de frango [12]	Banha de porco [5]	Sebo [5]
Laurato de metilo (C12:0)				1,26				
Miristato de metilo (C14:0)		0,1		1,10	0,09	1,04		3,1
Miristoleato de metilo (C14:1)								1,3
Palmitato de metilo (C16:0)	10,2	16,1	5,98	42,08	5,95	21,82	26,4	23,8
Palmitoleato de metilo (C16:1)				0,15		3,71		4,7
Estereato de metilo (C18:0)	4,3	4,0	4,66	3,87	2,7	7,61	12,1	12,7
Oleato de metilo (C18:1)	22,6	31,4	23,95	42,95	60,34	36,59	44,7	47,2
Linoleato de metilo (C18:2)	55,4	46,1	63,74	7,03	20,87	27,02	12,7	2,6
Linoleneato de metilo (C18:3)	7,5	2,3		0,48	8,15	1,78	1,0	0,8
Escoseneato de metilo (C20:0)			0,29	0,14	0,61			
Docasenoato de metilo (C20:1)			0,23		1,27			
Docasanoato de metilo (C22:0)			0,77		0,34			
Docasenoato de metilo (C22:1)					0,19			

2.3 Mecanismos de oxidação

2.3.1 Auto-oxidação

Durante o processo de produção de biodiesel, em que cadeias de óleos gordos são transesterificados em FAME, as cadeias de ácidos gordos não são alteradas. Por isso, a degradação do biodiesel irá ocorrer da mesma forma que ocorre a degradação dos óleos nos quais teve origem. [18]

A auto-oxidação é o principal processo pelo qual ocorre a oxidação de gorduras e de óleos (oxidação lipídica). Neste processo a oxidação inicia-se nas ligações insaturadas dos ácidos gordos e leva à mudança de cor e à formação de sedimentos e de compostos voláteis, nas gorduras e nos óleos.

A oxidação é um processo complexo que ocorre nas ligações duplas das cadeias de ácidos gordos insaturados, que proporcionam elevados níveis de reactividade com O_2 , não só na presença de luz, calor, peróxidos, hidróxidos e metais de transição, mas também na presença de água e de ar.

As reacções entre radicais, na formação de novas ligações, podem ser explicadas com base nas forças de ligação ou energias de dissociação.

Quando num ácido gordo existe uma ligação insaturada esta enfraquece a ligação alifática (C-H) do átomo de carbono adjacente à ligação dupla e facilita a captura de um átomo H. Quando múltiplas ligações duplas estão presentes, estas encontram-se em posições alílicas, separadas por um grupo metileno ou por um carbono com posição bialílica.

Uma posição alílica (um grupo metileno está numa posição adjacente a uma ligação dupla) é muito menos reactiva do que as posições bialílicas, que possuem alta reactividade para a formação de radicais livres.

O biodiesel produzido quer a partir das matérias-primas vegetais ou animais, mais comuns, contém cadeias de ácidos gordos constituídas principalmente por 16 ou 18 átomos de carbono com ligações simples ou até 3 ligações duplas. [19,20,21]

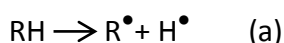
Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Os valores relativos de oxidação para estes ésteres são C18:3 > C18:2 >> C18:1, pois os ácidos insaturados com duas e três ligações duplas possuem as localizações mais reactivas para o início da sequência de auto-oxidação.

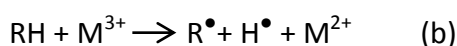
Este processo ocorre em três etapas sucessivas: iniciação, propagação e finalização. [5,10,19,20,22,23]

INICIAÇÃO

Nesta etapa ocorre a remoção de um hidrogénio do carbono alílico na molécula de ácido gordo (RH), pela acção de um precursor, e forma-se um radical de carbono livre (R•) [19], segundo a equação (a):



Se a reacção for catalisada por um metal, ocorre segundo a equação (b):



PROPAGAÇÃO

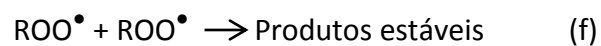
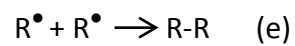
Os radicais livres formados na etapa anterior são convertidos em radicais peróxidos livres (ROO•) por reacção com oxigénio (equação c). Este radical apesar de não ser tão reactivo como o radical de carbono livre, é suficientemente reactivo para capturar um hidrogénio de um ácido gordo e para formar outro radical de carbono livre e um radical hidroperóxido (ROOH) (equação d). Este processo dar-se-á continuamente enquanto estiverem disponíveis lípidos insaturados. [19,22]

Equações de propagação: [19]



FINALIZAÇÃO

A reacção em cadeia termina quando os radicais livres formados (que têm tendência a recombinarem-se de forma a atingirem um estado de menor energia) dão origem a compostos estáveis (equações (e) e (f)). [19,22]



3 Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que inibem ou atrasam a oxidação e podem ser de origem natural ou sintética. Os antioxidantes sintéticos são normalmente os adicionados ao biodiesel pois apresentam melhores resultados, sendo adicionados em concentrações muito inferiores à dos substratos oxidáveis.

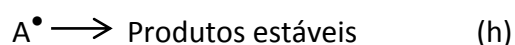
A sua actuação como antioxidante pode compreender um ou mais dos seguintes mecanismos: remoção ou diminuição da concentração de oxigénio presente, remoção de espécies reactivas de oxigénio, como o peróxido de hidrogénio, remoção de iões metálicos e sequestro de radicais livres que iniciam a reacção de oxidação, como por exemplo os radicais ROO^\bullet . [14,20]

Os óleos gordos contêm antioxidantes fenólicos naturais, os tocoferóis. Estes ocorrem sob a forma de quatro isómeros ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) que aparecem em quantidades diferentes, consoante a origem do óleo. [18]

A diferença entre as estruturas químicas dos ésteres e dos hidrocarbonetos não polares, produz um efeito significativo no comportamento antioxidante dos compostos fenólicos.

Um antioxidante fenólico contém um hidrogénio que é mais facilmente capturado por um radical peróxido, do que um hidrogénio de um ácido gordo ou de um éster. O radical livre de antioxidante resultante ou já se encontra no estado de menor energia ou reage por sua vez para formar produtos estáveis, que não actuam mais no processo de oxidação em cadeia. [18]

O mecanismo pelo qual exercem acção os antioxidantes fenólicos encontra-se representado nas equações (g) e (h): [18]



3.1 Antioxidantes Sintéticos

Entre os antioxidantes sintéticos, os antioxidantes fenólicos, derivados do fenol, têm sido alvo de extensos estudos e de aplicação como aditivos em biodiesel, sendo já muito utilizados como aditivos em petrodiesel e em lubrificantes. Estas substâncias caracterizam-se por serem não corrosivas, não conterem ácidos e serem altamente solúveis em biodiesel. Estes antioxidantes contêm apenas oxigénio, hidrogénio e carbono. [5,24]

Muitos dos antioxidantes possuem múltiplos mecanismos de acção como por exemplo o propilgalato (PG). [20]

Outros exemplos de antioxidantes derivados do fenol, são o butil-hidroxianisolo (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), o 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (DTBHQ), o *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) e o pirogalol (PY).

Pirogalol (PY)

O pirogalol apresenta-se no estado cristalino com cor bege, possui um peso molecular de 126,11 g/mol e a fórmula linear é $C_6H_6O_3$, sendo a sua fórmula estrutural representada na Figura 3 (a).

Propilgalato (PG)

O propilgalato apresenta-se no estado cristalino com cor bege, possui um peso molecular de 212,2 g/mol e a sua fórmula linear é $C_{10}H_{12}O_5$, sendo a sua fórmula estrutural representada na Figura 3 (b).



Figura 3 – Fórmulas estruturais do pirogalol (a) e do propilgalato (b). [25]

terc-butilhidroquinona (TBHQ)

A *terc*-butilhidroquinona apresenta-se sob a forma de um pó com cor castanho-claro, possui um peso molecular de 166,22 g/mol e a sua fórmula linear é $C_{10}H_{14}O_2$, sendo a sua fórmula estrutural representada na Figura 4 (a).

2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (DTBHQ)

A 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona apresenta-se no estado cristalino com cor bege, possui um peso molecular de 222,32 g/mol e a sua fórmula linear é $C_{14}H_{22}O_2$, sendo a sua fórmula estrutural representada na figura 4 (b).

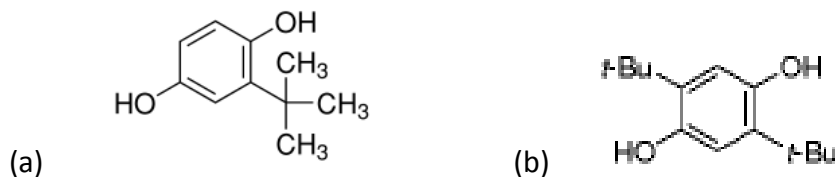


Figura 4 – Fórmulas estruturais da *terc*-butilhidroquinona (a) e da 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (b). [25]

butil-hidroxianisolo (BHA)

O butil-hidroxianisolo apresenta-se na forma de lascas com cor branca, possui um peso molecular de 180,24 g/mol e a sua fórmula linear é $C_{11}H_{16}O_2$, sendo a sua fórmula estrutural representada na Figura 5 (a).

butil-hidroxitolueno (BHT)

O butil-hidroxitolueno apresenta-se na forma de pó com cor branca, possui um peso molecular de 220,35 g/mol e a sua fórmula linear é $C_{15}H_{24}O$, sendo a sua fórmula estrutural representada na figura 5 (b).

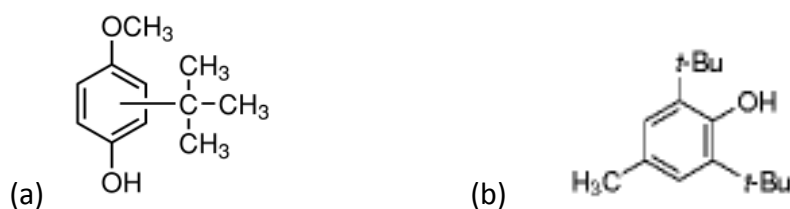


Figura 5 – Fórmulas estruturais do butil-hidroxi-anisolo (a) e do butil-hidroxitolueno (b).

[25]

3.4 Revisão bibliográfica

Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objectivo de melhorar a resistência à oxidação do biodiesel.

Nestes estudos, é frequente os ensaios serem realizados com biodiesel destilado, para além do não destilado, a fim de se investigar o efeito que a destilação exerce sobre a estabilidade oxidativa deste. Durante o processo de destilação são removidos os antioxidantes naturais presentes no biodiesel. [16]

Tang et al [10,12] realizaram um estudo sobre o efeito da composição FAME e da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel. Às amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de soja, óleo de palma, óleo de fritar usado, banha de porco e outros, adicionaram os antioxidantes α – tocoferol, BHA, BHT, TBHQ, DTBHQ, PG, PY e um antioxidante comercial, o Ionol BF200. Estes foram adicionados em concentrações que variaram entre 250 mg/kg e 1000 mg/kg. Estudaram também a adição de um antioxidante binário constituído por TBHQ + PY.

Deste estudo resultou que o período de indução (PI) aumentou com uma maior concentração de antioxidante adicionado, sendo que o efeito de cada antioxidante na estabilidade do biodiesel variou dependendo da matéria-prima a partir da qual foi produzido o biodiesel.

Para o biodiesel produzido a partir de óleo de soja e para o produzido a partir de óleo de fritar usado, os antioxidantes PY, PG e TBHQ obtiveram os melhores resultados, enquanto no biodiesel com origem em gorduras de porco, o antioxidante PG foi o que apresentou melhores resultados.

A adição do antioxidante natural α -tocoferol não produziu efeitos significativos em nenhuma das diferentes amostras.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Para as amostras de biodiesel produzido a partir de óleo de soja e óleo de fritar a ordem de eficácia dos antioxidantes foi a seguinte:

$$PY \sim PG > DTBHQ - TBHQ > BHA - BHT$$

No caso do biodiesel com origem em gordura de frango a ordem de eficácia foi a seguinte: [10,12]

$$PY \sim BHA \gg BHT > TBHQ$$

Num outro estudo, Tang et al [26] determinaram o efeito da adição de antioxidantes na estabilidade de biodiesel, destilado e não destilado, produzido a partir de óleo de soja, quer individualmente, quer formando binários. Foram utilizadas concentrações de 1000 mg/kg dos antioxidantes α – tocoferol, BHA, BHT TBHQ, DTHQ; PY e de um antioxidante comercial, o Ionol BF 200.

Um dos objectivos deste estudo era o de avaliar a acção exercida por estes antioxidantes sob os valores do período de indução, do índice de acidez e da viscosidade do biodiesel, durante longos períodos de armazenamento (30 meses). Outro objectivo foi estudar a eficácia da adição de antioxidantes binários ao biodiesel destilado e armazenado, também durante longos períodos de tempo. A composição do FAME e o conteúdo de antioxidante, ao longo do tempo de armazenamento, foram também objecto de estudo.

Os antioxidantes binários foram testados no biodiesel em concentrações de 500 mg/kg para TBHQ/BHA (2:1), TBHQ/PG (1:1) e TBHQ/PY (1:1).

Deste estudo resultou que o antioxidante que melhor desempenho teve individualmente foi o TBHQ e o que obteve menor desempenho foi o α – tocoferol, ficando patente mais uma vez que os antioxidantes artificiais apresentam melhores resultados na protecção contra a oxidação que os antioxidantes naturais.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

A ordem de eficácia dos antioxidantes individuais foi a seguinte:

TBHQ >> PG > IB ~ DTBHQ > BHA ~ BHT > PY > α – tocoferol

Também resultou deste estudo que o conteúdo em FAME da amostra de biodiesel com TBHQ se manteve relativamente constante ao longo dos 30 meses, enquanto para o biodiesel sem aditivo, o conteúdo em FAME diminuiu significativamente apresentando valores de 87,5 % ao fim do mesmo período.

Enquanto com os antioxidantes TBHQ, PG, IB, DTBHQ, BHA e BHT o teor em FAME se manteve constante, para os antioxidantes α -tocoferol e PY ocorreu uma diminuição significativa.

O estudo do efeito da adição de antioxidantes binários foi realizado sob amostras de biodiesel destilado, tendo sido considerados dois grupos: um foi armazenado ao ar livre e o outro foi resguardado, ambos durante um período de 6 meses.

A combinação binária TBHQ/BHA foi a que apresentou melhores resultados que as adições individuais dos respectivos antioxidantes.

Verificou-se também que os binários TBHQ/PY e TBHQ/PG não melhoraram a estabilidade oxidativa do biodiesel, tendo mesmo o PY e o PG produzido um efeito negativo na eficácia do TBHQ.

Para as amostras de biodiesel, destilado e não destilado, às quais não foram adicionados antioxidantes, a estabilidade oxidativa diminuiu com o tempo. [26]

Mittelbach et al [16] estudaram também a influência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel, tendo testado os antioxidantes sintéticos PY, PG, TBHQ, BHA e BHT, em concentrações que variaram entre 100 e 1000 mg/kg. Estes aditivos foram adicionados a biodiesel, destilado e não destilado, de diversas origens: óleo de colza, óleo de girassol, óleo de fritar usado e sebo de bovino. Concluíram com este estudo que a adição dos antioxidantes PY, PG e TBHQ aumentou significativamente o período de indução, enquanto o BHT não produziu efeitos significativos. [16]

Estes autores, num outro estudo [4], investigaram o impacto de 10 antioxidantes fenólicos comerciais e do antioxidante DTBHQ, na estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel provenientes de diferentes matérias-primas. Os antioxidantes foram adicionados em concentrações que variaram entre 100 e 1000 mg/kg e verificou-se que a eficácia destes variava consoante a origem do biodiesel.

Entre os antioxidantes utilizados, o Baynox, um antioxidante comercial produzido pela empresa Lanxess, apresentou bons resultados no aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel elaborado a partir de óleo de colza, enquanto o antioxidante DTBHQ foi o mais efectivo no aumento da estabilidade oxidativa dos óleos de cozinha reciclados.

Foram também estudadas amostras de biodiesel destilado provenientes de sebo de bovino e de óleos de cozinha reciclados, destilados. Para estas amostras a ordem de eficácia obtida foi:

Vulkanox BKF > IONOX 220 > DTBHQ > Baynox > Vulkanox ZKF

O Vulkanox BKF, o IONOX 220 e o Vulkanox ZKF são antioxidantes sintéticos comerciais.

Neste estudo foi observado que os antioxidantes não originaram alterações significativas nos parâmetros de qualidade do biodiesel que foram estudados, entre outros a viscosidade e a densidade, excepto no índice de acidez que aumentou para altas concentrações de antioxidante. [4]

Ryu [27] realizou um estudo para determinar o efeito dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel e nas propriedades de combustão do biodiesel num motor diesel de injeção indirecta.

Neste estudo aplicou cinco antioxidantes a misturas de biodiesel e petrodiesel. Os antioxidantes adicionados foram o α – tocoferol, o BHA, o BHT, o TBHQ e o PG, tendo sido adicionados em concentrações que variaram entre 0 e 2000 mg/kg.

As amostras de biodiesel analisadas, destilado e não destilado, tinham como origem óleo de soja, obtido por um processo de produção descontínuo, óleo de fritar e ainda uma outra amostra de biodiesel produzido a partir de óleo de soja por um sistema de produção contínuo.

Para o biodiesel destilado proveniente de óleo de soja o TBHQ apresentou melhores resultados, o α – tocoferol não apresentou nenhum efeito relevante, sendo que a ordem de eficácia verificada para os diferentes antioxidantes foi a seguinte:

TBHQ > PG > BHA > BHT > α – tocoferol

A adição de antioxidantes às amostras de biodiesel, não originou nenhum efeito significativo nas emissões de exaustão do motor a diesel. As propriedades de combustão também não foram afectadas pela presença de antioxidantes. [27]

4 Métodos experimentais

4.1 Caracterização do biodiesel

O biodiesel de teste foi sujeito a ensaios de caracterização de forma a serem conhecidas algumas das suas propriedades com maior relevância para este estudo. Os diferentes parâmetros de caracterização foram avaliados segundo a norma europeia NP EN 14214:2009.

Foram determinados a estabilidade à oxidação a 110 °C, o Índice de acidez, a viscosidade cinemática a 40 °C, o teor em água, o teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), o teor em éster metílico do ácido linolénico e o Índice de iodo.

O biodiesel foi sujeito a um processo de lavagem em ampolas de decantação com ácido clorídrico a 0,2%, seguido de lavagem com água desionizada para retirar restos do catalisador, sabões e impurezas que ainda pudessem estar presentes.

Após a lavagem procedeu-se à desidratação do biodiesel por secagem, a uma temperatura aproximada de 120 °C. Após o arrefecimento do biodiesel, este foi congelado a temperatura aproximada de -18 °C. Porções de biodiesel foram sendo descongeladas quando necessário para a realização dos ensaios.

Na figura 7 encontra-se representado uma amostra do biodiesel inicial.



Figura 7 – Amostra do biodiesel inicial.

4.1.1 Teor em água

Determinou-se o teor de água presente no biodiesel segundo a norma EN ISO 12937:2003.

4.1.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática a 40 °C foi determinada segundo a norma ISO 3104:1994. A viscosidade é calculada pela equação

$$v = t \times c_{\text{visc}}$$

em que v é a viscosidade cinemática a 40 °C, t o tempo de escoamento em segundos, e c é a constante do viscosímetro. O cálculo do tempo de escoamento foi determinado pipetando-se 10 ml de biodiesel para um viscosímetro capilar, imerso num banho de

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

água destilada a 40 °C. Após aspirar a amostra deixou-se escoar livremente. O tempo foi cronometrado, com um cronómetro digital, a partir do momento em que o biodiesel atingiu o traço superior do viscosímetro. A contagem do tempo foi interrompida ao ser atingido o traço inferior pelo biodiesel. Os viscosímetros utilizados são da marca Connecta SA, Modelo Cannon-Fenske, Routine Viscosimeter.

Na Figura 8 encontra-se representado um banho de viscosímetro e um viscosímetro capilar.

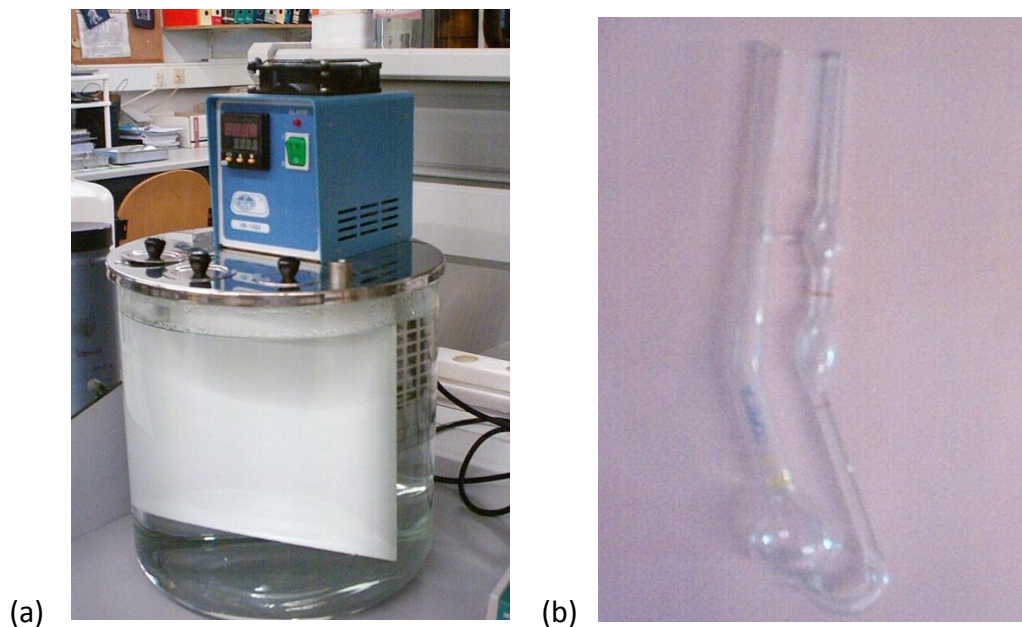


Figura 8 - Banho de viscosímetro (a), viscosímetro (b).

4.1.3 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo a norma EN 14104:2003, tendo-se procedido à titulação volumétrica da amostra de biodiesel com hidróxido de potássio.

4.1.4 Teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME)

A determinação do teor em ésteres dos ésteres metílicos dos ácidos gordos é realizada segundo a norma portuguesa NP EN 14103:2010. Esta norma tem também como objectivo a determinação do teor do éster metílico do ácido linolénico.

Foi verificado se o teor em ésteres metílicos dos ácidos gordos (Fatty Acid Methyl Esters – FAME) é superior a 90% (*m/m*) e se o teor do ácido linolénico se encontra entre 1% (*m/m*) e 15% (*m/m*).

Os reagentes utilizados são o heptano e o heptadecanoato de metilo (de 99% de pureza mínima).

Este método é aplicado para FAME que contenha ésteres metílicos entre C₁₄ e C₂₄.

O cromatógrafo gasoso utilizado foi um GC Dani 1000 DPC FID com coluna AT-WAX (30 m, 0,32 mm, 0,25 µm).

As condições analíticas utilizadas foram as seguintes:

- Temperatura do forno a 220 °C
- Temperatura do injecto split a 255 °C
- Tempo de análise de 35 minutos
- Gás de arraste N₂ a um caudal de 2 ml/min

O programa de temperatura utilizado foi de 120 °C, aumentando a temperatura 4 °C por minuto até aos 22 °C, mantendo assim durante 10 minutos.

4.1.5 Teor em éster metílico do ácido linolénico

Determinou-se o teor em éster metílico de ácido linolénico também segundo a norma NP EN 14103:2010.

4.1.6 Índice de iodo

Determinou-se o número de iodo através do teor em ésteres, de acordo com o Anexo B da norma NP EN 14214:2009.

4.1.7 Estabilidade à oxidação a 110 °C

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi determinada segundo a norma europeia EN 14112:2003, com uma amostra de 3 g, em triplicado.

Na Figura 9 é representada a instalação aonde foram levados a cabo os referidos ensaios.

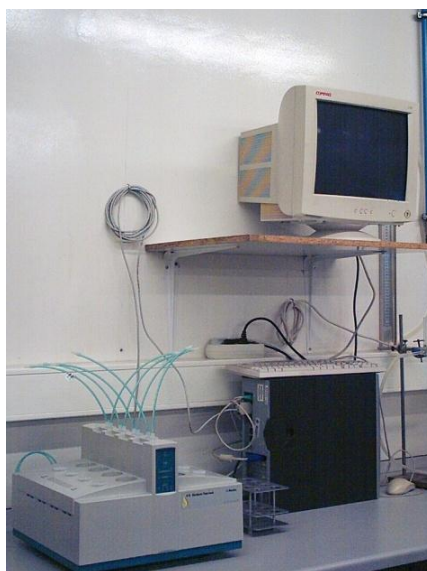


Figura 9 - Aparelho Rancimat 873.

4.2 Determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de antioxidantes

Os antioxidantes testados BHA, BHT, DTBHQ, TBHQ, PG e PY foram adquiridos à empresa Sigma-Aldrich, enquanto os antioxidantes comerciais foram gentilmente cedidos pela empresa Lanxess (Baynox e Baynox Plus) e pela empresa Basf (Kerobit TP 46).

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi determinada segundo a norma europeia EN 14112:2003.

Foram analisadas amostras de 3 g, em triplicado, das soluções previamente preparadas. As soluções foram preparadas adicionando ao biodiesel, à temperatura ambiente, os antioxidantes a serem testados. As amostras foram então sujeitas a vigorosa agitação a fim de melhorar a dissolução e homogeneização dos antioxidantes no biodiesel.

Na Tabela 4 encontram-se representadas as experiências realizadas, para as dosagens de antioxidantes individualmente testadas.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Tabela 4: Antioxidantes e respectivas dosagens testadas.

Antioxidante	Concentração de antioxidante testado (mg/kg)			
	500	1000	1500	2000
butil-hidroxianisolo (BHA)	X	X		X
butil-hidroxitolueno (BHT)	X	X	X	X
<i>terc</i> -butilhidroquinona (TBHQ)	X	X		X
2,5-di- <i>terc</i> -butilhidroquinona (DTBHQ)	X	X		X
Propilgalato (PG)	X	X		X
Pirogalol (PY)	X	X		X
Baynox	X	X	X	X
Baynox Plus	X	X	X	X
Kerobit TP 46	X	X	X	X

Para as misturas binárias de antioxidantes analisadas foram testadas dosagens de 1000 mg/kg, em antioxidantes com uma relação de 1:1. As combinações testadas encontram-se representadas na Tabela 5.

Tabela 5: Antioxidantes binários e respectivas dosagens testadas.

Misturas binárias de antioxidantes
a 1000 mg/kg
TBHQ + BHA (1:1)
TBHQ + BHT (1:1)
TBHQ + PG (1:1)
TBHQ + PY (1:1)
TBHQ + DTBHQ (1:1)
BHA + DTBHQ (1:1)

5 Resultados e discussão

5.1 Resultados da caracterização do biodiesel

5.1.1 Teor em água

O teor em água do biodiesel encontrado foi de 375 mg/kg, valor que se encontra dentro dos limites impostos pela norma NP EN 14214:2009.

5.1.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

O biodiesel apresenta um valor de viscosidade cinemática a 40 °C de 5,5 mm²/s, valor que ultrapassa o valor máximo permitido pela norma NP EN 14214:2009.

5.1.3 Índice de acidez

O índice de acidez determinado para este biodiesel foi de 0,25 mg KOH/g, ficando assim abaixo do valor máximo permitido pela norma NP EN 14214:2009.

5.1.4 Teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME)

O biodiesel fornecido foi analisado por cromatografia gasosa para determinar a sua composição. Na Tabela 6 estão representados os valores médios obtidos.

Tabela 6: Composição do biodiesel em ésteres de ácidos gordos.

Éster de ácido gordo	Composição (% m/m)
Miristato de metilo (14:0)	1,02
Miristoleato de metilo (C14:1)	0,20
Palmitato de metilo (C16:0)	13,60
Palmitoleato de metilo (C16:1)	0,94
Heptadecenoato de metilo C17:1)	0,21
Estereato de metilo (C18:0)	8,23
Oleato de metilo (C18:1)	36,63
Linoleato de metilo (C18:2)	38,19
Linoleneato de metilo (C18:3)	0,50
Escoseneato de metilo (C20:0)	0,28
Docasenoato de metilo (C20:1)	0,20

O éster de ácido gordo presente em maior quantidade, com 38,19%, é o éster de ácido linoleico (C18:2), sendo que o ácido oleico (C18:1) aparece com um valor muito aproximado de 36,63%.

O cromatograma obtido é apresentado na Figura 10.

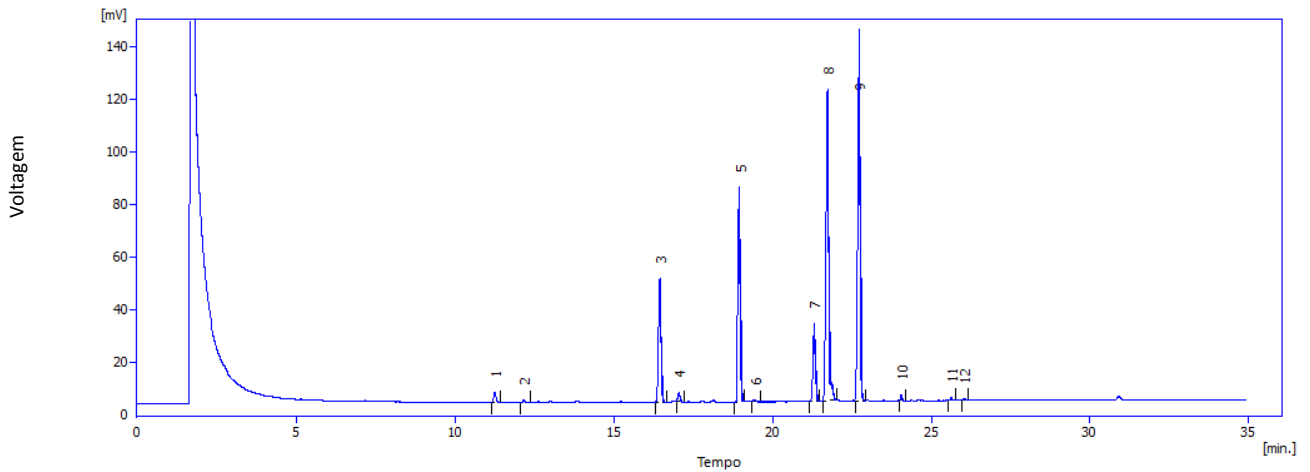


Figura 10 - Cromatograma da amostra de biodiesel.

Legenda:

- 1 Miristato de metilo (14:0)
- 2 Miristoleato de metilo (C14:1)
- 3 Palmitato de metilo (C16:0)
- 4 Palmitoleato de metilo (C16:1)
- 5 Heptadecanoato de metilo (C17:0)
- 6 Heptadecenoato de metilo (C17:1)
- 7 Estereato de metilo (C18:0)
- 8 Oleato de metilo (C18:1)
- 9 Linoleato de metilo (C18:2)
- 10 Linoleneato de metilo (C18:3)
- 11 Escoseneato de metilo (C20:0)
- 12 Docasenoato de metilo (C20:1)

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

O grau de saturação do biodiesel foi calculado pelo somatório dos ésteres de ácidos gordos saturados e o grau de insaturação pelo somatório dos ésteres de ácidos gordos insaturados, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Graus de saturação e de insaturação do biodiesel fornecido.

Éster de ácido gordo	Grau de saturação do biodiesel	Grau de insaturação do biodiesel
	Composição (%m/m)	Composição (%m/m)
Miristato de metilo (14:0)	1,02	
Miristoleato de metilo (C14:1)		0,20
Palmitato de metilo (C16:0)	13,60	
Palmitoleato de metilo (C16:1)		0,94
Heptadecenoato de metilo (C17:1)		0,21
Estereato de metilo (C18:0)	8,23	
Oleato de metilo (C18:1)		36,63
Linoleato de metilo (C18:2)		38,19
Linoleneato de metilo (C18:3)		0,50
Escoseneato de metilo (C20:0)	0,28	
Docasenoato de metilo (C20:1)		0,20
Soma	23,13	76,87

O teor em ésteres metílicos de ácidos gordos presentes num biodiesel deve, pela norma NP EN 14214:2009, ter o valor mínimo de 96,5%, o que não se verifica para este biodiesel. O teor em ésteres metílicos obtido foi de 84,1% (m/m).

5.1.5 Teor em éster metílico do ácido linolénico

O teor em éster metílico do ácido linolénico determinado para este biodiesel foi de 0,5% (m/m), situando-se abaixo do limite máximo imposto pela norma NP EN 14214:2009, que é de 12,0% (m/m).

5.1.6 Índice de iodo

O número de iodo determinado, 100,0 g I₂/100 g, encontra-se de acordo com a norma NP EN 14214:2009, que determina o limite máximo para este parâmetro de 120 g I₂/100 g.

5.1.7 Estabilidade à oxidação a 110 °C

Tendo sido realizado o ensaio que determina estabilidade à oxidação a 110 °C, com um fluxo de ar de 10 l/h, verificou-se que o biodiesel, tal como foi recebido, não cumpre o limite mínimo de 6 horas exigido pela norma NP EN 14214:2009. A estabilidade à oxidação deste biodiesel traduziu-se em apenas 0,3 horas.

Em seguida apresenta-se a Tabela 8 com os resultados obtidos nos ensaios realizados para caracterizar o biodiesel.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Tabela 8: Características do biodiesel.

Características do biodiesel	Resultados	Limites estabelecidos pela norma NP EN 14214:2009
Teor em ésteres metílicos de ácidos gordos (% (m/m))	84,1	≥96,5
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	5,5	3,50-5,00
Teor em água (mg/kg)	375	<500
Estabilidade à oxidação a 110 °C (h)	0,3	>6
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,25	<0,50
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	100,0	<120
Éster metílico do ácido linolénico (% (m/m))	0,5	<12,0

5.2 Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel com adição de antioxidantes

Pela análise dos resultados obtidos e apresentados na Tabela 9, verifica-se que apenas o antioxidante PY alcançou o tempo mínimo de 6 horas, requerido pela norma NP EN 14214:2009, com a adição de 1 000 mg/kg.

Nenhum dos antioxidantes atingiu o valor mínimo de 6 horas para 500 mg/kg, e só quando foram adicionados 2 000 mg/kg, no caso dos antioxidantes BHA, TBHQ, PG e antioxidante comercial Baynox Plus, se atingiu as 6 horas necessárias.

Resultou deste trabalho que o período de indução (PI) aumentou com uma maior concentração de antioxidante adicionado ao biodiesel para todos os antioxidantes testados, como se pode ver facilmente na Figura 11. A ordem de eficácia destes antioxidantes para 1 000 mg/kg foi a seguinte:

PY > BHA > PG > Baynox Plus > TBHQ > Kerobit TP 46 > Baynox > BHT > DTBHQ

Estudos já realizados evidenciaram que o efeito de cada antioxidante na estabilidade do biodiesel depende da matéria-prima a partir da qual este foi produzido. O antioxidante PY produz bons resultados com óleos de fritar usados, como foi já referido na análise bibliográfica deste trabalho. Este antioxidante teve no presente biodiesel um comportamento muito superior aos restantes aditivos. O período de indução obtido, foi para quase todas as dosagens de antioxidante adicionado, pelo menos o dobro do obtido com os restantes.

Dos antioxidantes comerciais testados o que melhores resultados apresentou foi o Baynox Plus, o que em virtude da presença de linoleato de metilo (C18:2) num valor de 38,19 % m/m, se encontra em acordo com as informações técnicas dos produtores deste antioxidante. Verificou-se também que o antioxidante Baynox obteve valores muito semelhantes ao BHT, a substância activa do qual é composto.

Na Tabela 10 e na Figura 12 encontram-se os valores dos períodos de indução obtidos individualmente para cada antioxidante e para misturas binárias a 1 000 mg/kg.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Nas Figuras 13 a 19 encontram-se representadas as curvas de condutividade obtidas em alguns dos ensaios realizados.

Tabela 9: Períodos de indução obtidos nos ensaios de estabilidade oxidativa a 110 °C.

Antioxidantes	Período de Indução (h ± desvio padrão)				
	Concentração (mg/kg)				
	0	500	1 000	1 500	2 000
Biodiesel Original	0,3±0,01				
BHA		2,2±0,03	5,0±0,19		7,3±0,04
BHT		0,9±0,05	2,1±0,05	2,5±0,05	3,6±0,04
TBHQ		2,0±0,04	2,7±0,04		6,6±0,07
DTBHQ		0,5±0,01	1,7±0,01		3,0±0,03
PG		2,1±0,01	4,4±0,04		7,1±0,07
PY		5,3±0,06	8,7±0,07		15,5±0,46
Baynox		1,1±0,03	2,5±0,06	3,2±0,01	3,4±0,07
Baynox Plus		1,2±0,01	3,0±0,02	4,5±0,12	6,3±0,10
Kerobit TP 46		1,6±0,09	2,6±0,15	3,2±0,09	3,9±0,06

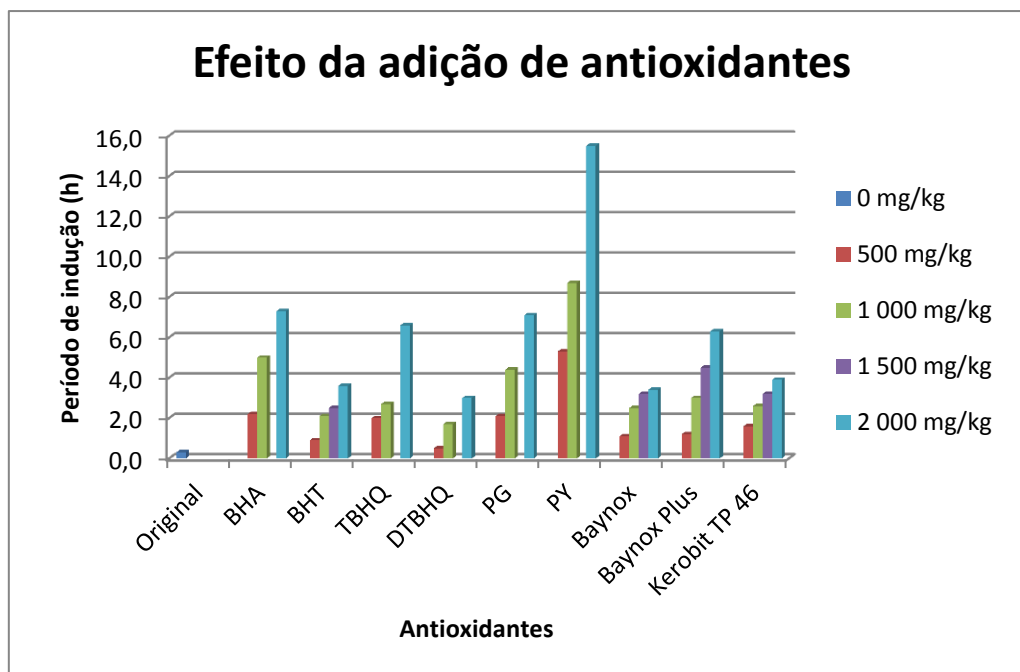


Figura 11 - Resultados obtidos nos ensaios realizados para os diferentes antioxidantes no biodiesel.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Tabela 10: Períodos de indução obtidos individualmente para cada antioxidante e para misturas binárias a 1 000 mg/kg.

Período de Indução (h \pm desvio padrão)	
Antioxidantes	Concentração 1 000 mg/kg
BHA	5,0 \pm 0,19
BHT	2,1 \pm 0,05
TBHQ	2,7 \pm 0,04
DTBHQ	1,7 \pm 0,01
PG	4,4 \pm 0,04
PY	8,7 \pm 0,07
TBHQ+BHA (1:1)	5,6 \pm 0,05
TBHQ+BHT (1:1)	1,9 \pm 0,05
TBHQ+DTBHQ (1:1)	2,8 \pm 0,02
TBHQ+PG (1:1)	3,3 \pm 0,07
TBHQ+PY (1:1)	7,8 \pm 0,11
DTBHQ+BHA (1:1)	4,6 \pm 0,03

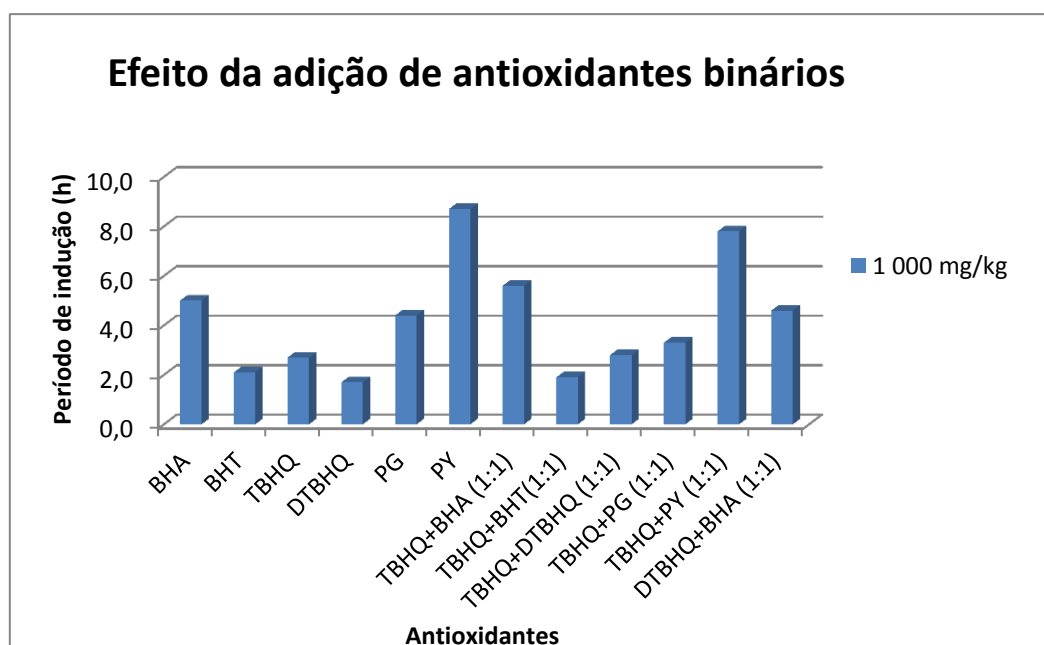


Figura 12 - Resultados obtidos nos ensaios realizados para adições de antioxidantes individuais e para combinações binárias a 1 000 mg/kg.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

Curvas de condutividade obtidas em alguns dos ensaios realizados:

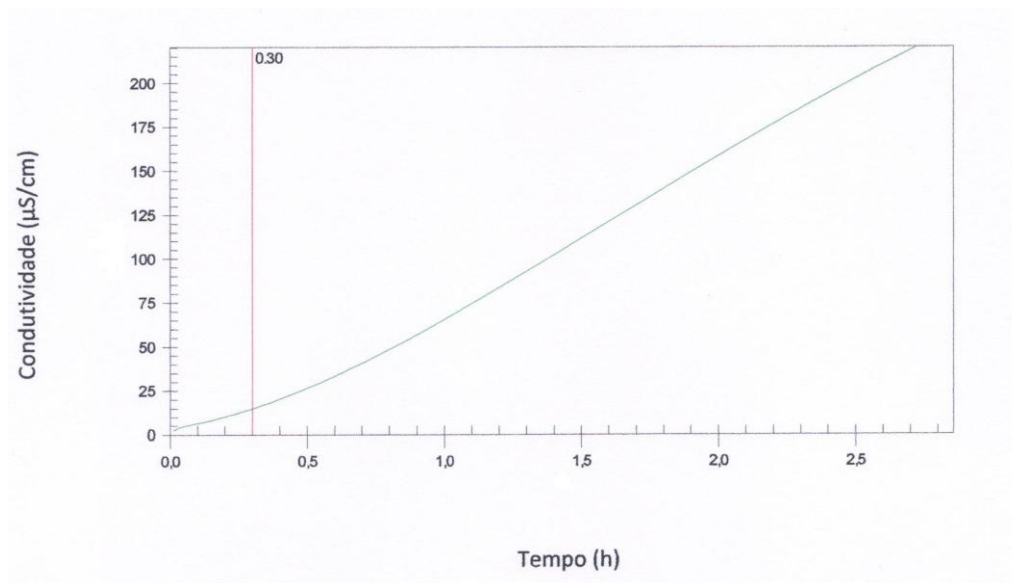


Figura 13 – Curva de condutividade e período de indução do biodiesel inicial.

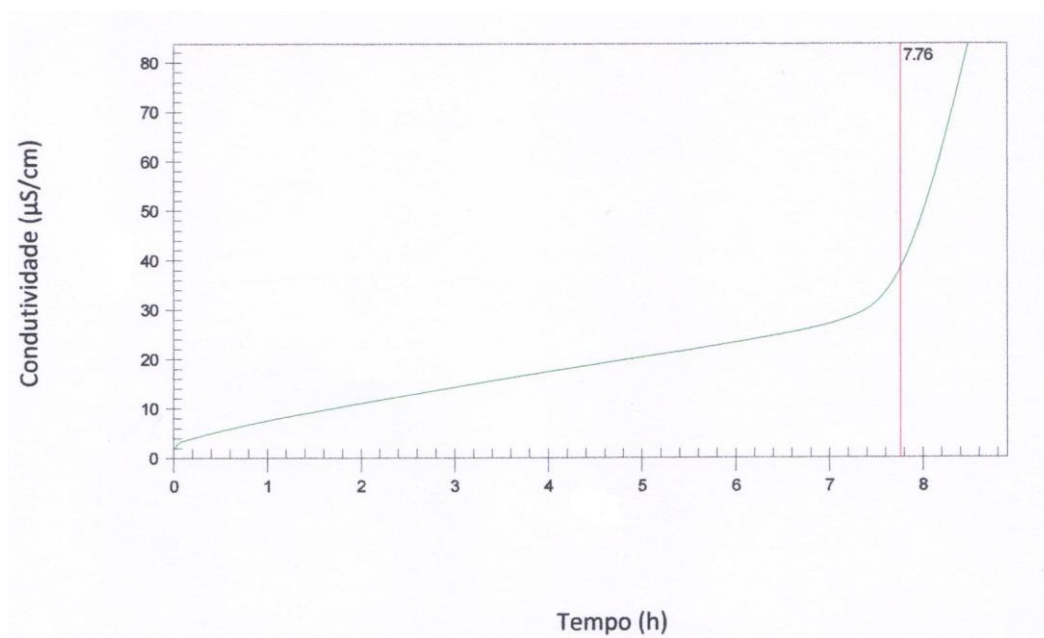


Figura 14 – Curva de condutividade e período de indução para um biodiesel com adição de 1 000 mg/kg do antioxidante binário TBHQ+PY.

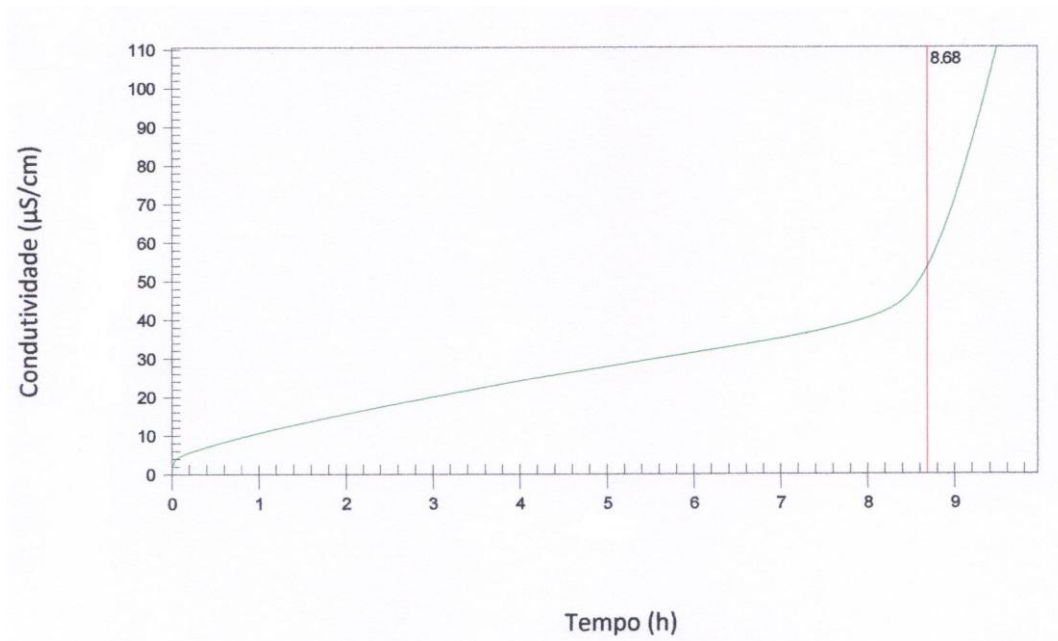


Figura 15 – Curva de condutividade e Período de indução para um biodiesel com adição de 1 000 mg/kg de PY.

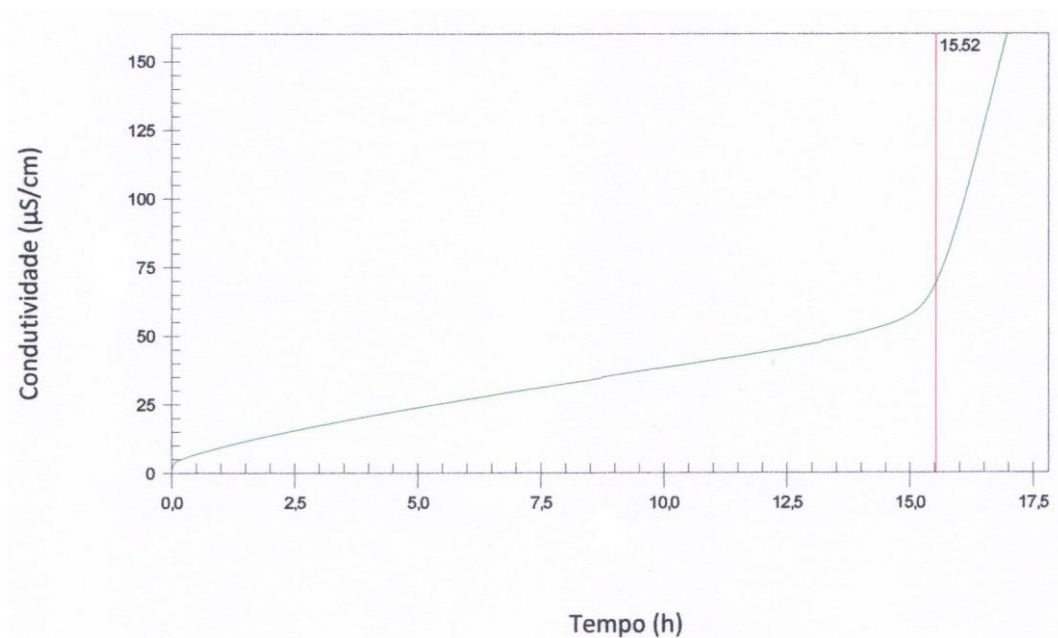


Figura 16 – Curva de condutividade e Período de indução para um biodiesel com adição de 2 000 mg/kg de PY.

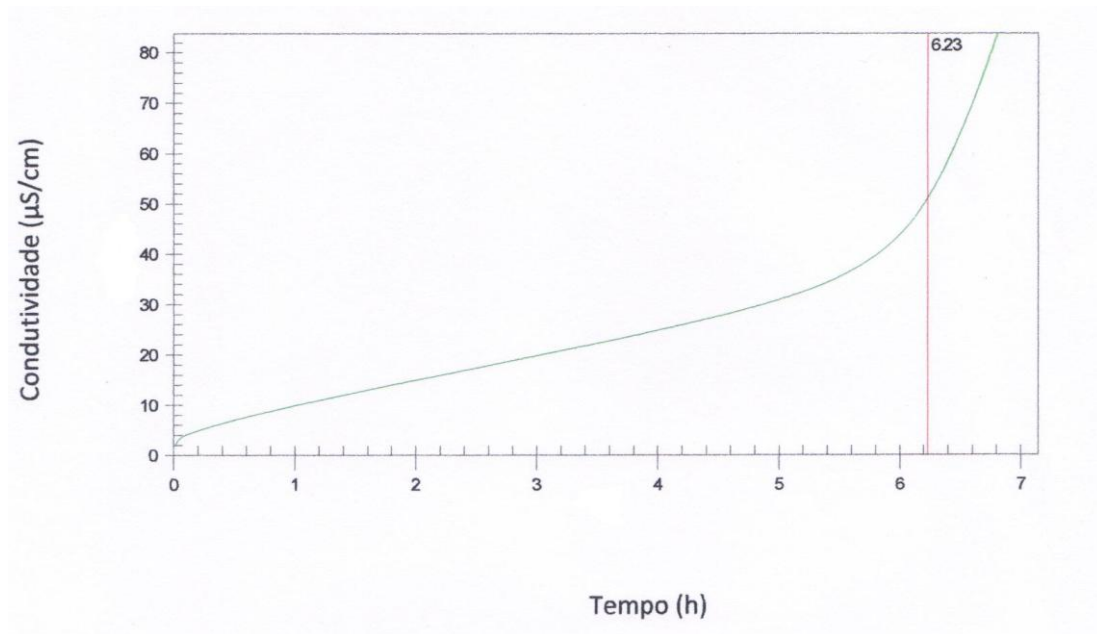


Figura 17 – Curva de condutividade e Período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de Baynox plus.

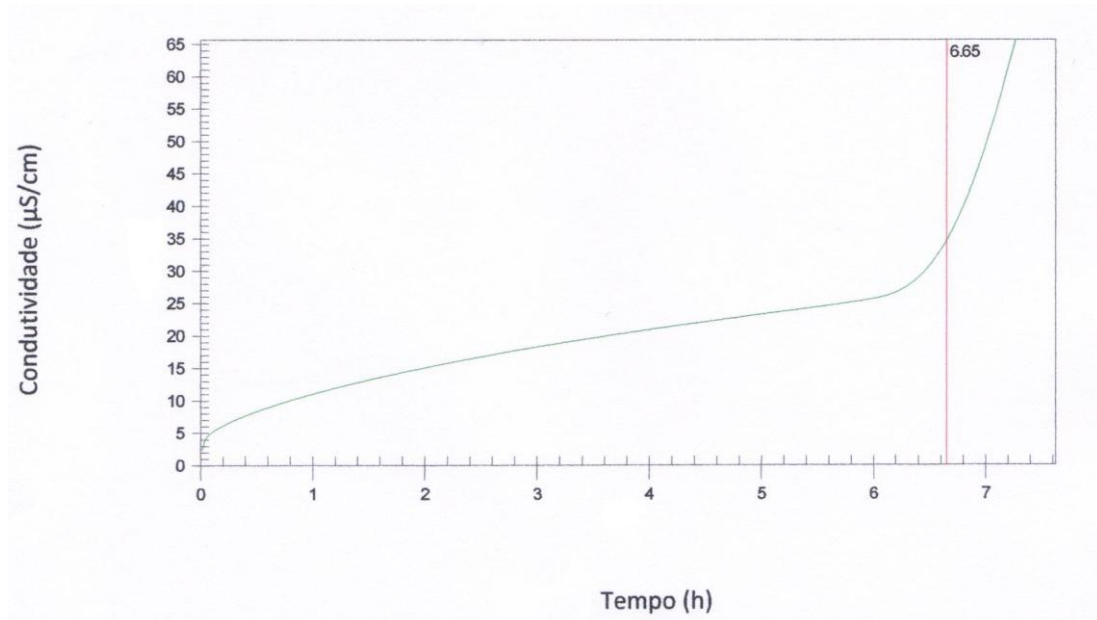


Figura 18 – Curva de condutividade e Período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de TBHQ.

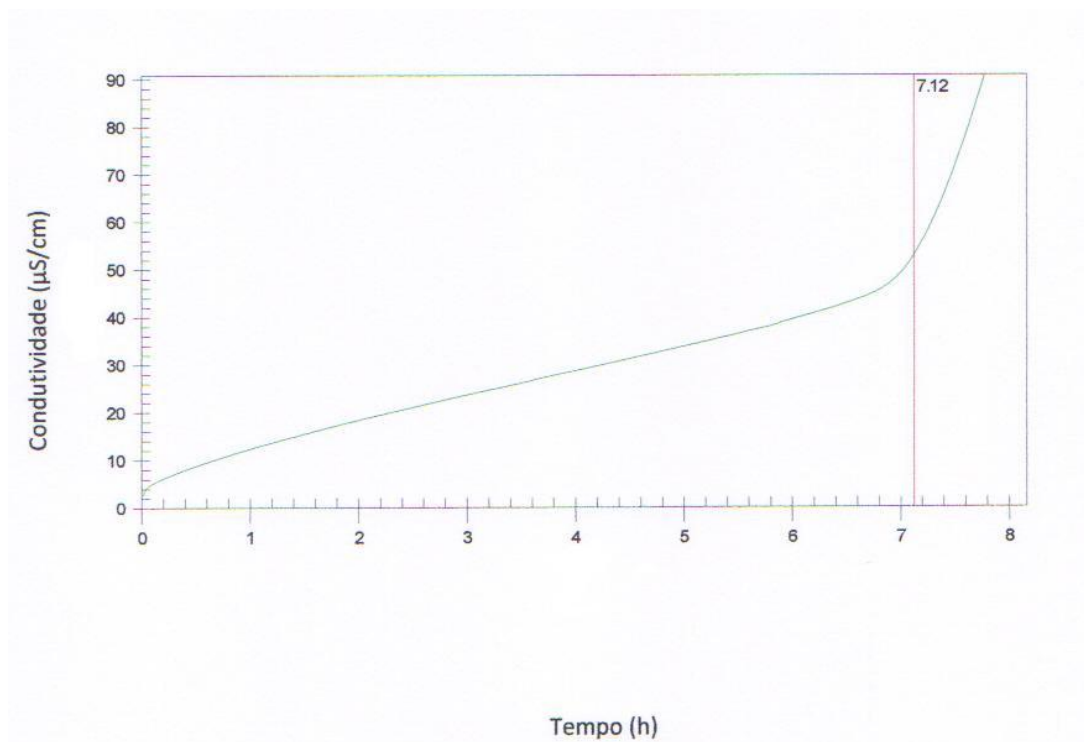


Figura 19 – Curva de condutividade e Período de indução para um biodiesel com adição 2 000 mg/kg de PG.

6 Conclusão

Este trabalho fez uma revisão dos conceitos e das substâncias usadas para aumentar a protecção contra a oxidação do biodiesel, aspecto muito relevante na sua utilização pelas consequências a que dá origem, fundamentalmente a diminuição da sua disponibilidade e o entupimento dos sistemas de alimentação aos motores.

Na abordagem experimental realizada foi utilizado um biodiesel de fraca estabilidade oxidativa que apresentava um período de indução muito baixo, somente de 0,3 horas.

Os antioxidantes testados foram propilgalato (PG), butil-hidroxianisolo (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (DTBHQ), *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) e pirogalol (PY), assim como os comerciais Baynox, Baynox Plus e Kerobit TP 46. As dosagens utilizadas variaram entre 500 mg/kg e 2 000 mg/kg.

Dos testes efectuados, pode concluir-se que o pirogalol (PY) se apresentou como o mais eficiente, pois permitiu obter 8,7 horas de período de indução com uma dose de 1 000 mg/kg. Sendo o valor mínimo exigido pela norma NP EN 14214:2009 de 6 horas. Mesmo com 500 mg/kg já originou 5,3 horas, valor muito próximo do mínimo exigido.

No biodiesel testado a ordem de eficácia dos antioxidantes na dose de 1 000 mg/kg, apresentou-se como se segue:

PY > BHA > PG > Baynox Plus > TBHQ > Kerobit TP 46 > Baynox > BHT > DTBHQ

Para que outros antioxidantes atingissem o limite imposto pela norma, foram necessárias dosagens de 2 000 mg/kg, o valor máximo testado. Assim, nesta dose, o butil-hidroxianisolo (BHA) originou o PI de 7,3 h, o propilgalato (PG) 7,1 h, o *terc*-butilhidroquinona (TBHQ) 6,6 h e o Baynox plus 6,3 h, todos valores de dosagens bastante superiores aos de biodiesel obtido a partir de matérias – primas virgens.

Antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel

O butil-hidroxitolueno (BHT), a 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona (DTBHQ), o Baynox e o Kerobit TP 46 não atingiram o limite mínimo de 6 horas de PI em nenhuma das doses testadas.

Os testes realizados com combinações binárias não deram indicações satisfatórias, excepto no caso da combinação TBHQ+BHA (1:1) da qual resultou um ligeiro acréscimo no período de indução, pelo que se pode dizer ter ocorrido um efeito sinérgico.

Concluiu-se, assim, deste estudo, que os antioxidantes são um meio efectivo de aumentar a protecção à oxidação de um biodiesel, mesmo que apresente muito baixa estabilidade à oxidação. A adição de um antioxidante, a um biodiesel de origem desconhecida, deve ser precedida de um estudo da composição deste e de um estudo idêntico ao efectuado, para que a escolha do tipo e da dosagem seja a mais apropriada.

A esta preocupação deve também associar-se a do respectivo custo/eficiência, aspecto aqui não abordado por indisponibilidade de todos os preços respectivos.

7 Sugestões para trabalhos futuros

As vantagens do uso de resíduos animais ou vegetais na produção de biodiesel, torna também interessante associar-lhe um estudo aprofundado sobre a aplicação de antioxidantes na protecção à oxidação do biodiesel, de maneira a permitir longos períodos de armazenamento. E, neste aspecto, dever-se-iam privilegiar os antioxidantes mais baratos, eventualmente procurando fontes residuais para os obter.

O estudo de antioxidantes não fenólicos pode ser também objecto de interesse em trabalhos futuros, particularmente o teste de antioxidantes utilizados na indústria alimentar, que têm a vantagem da sua baixa perigosidade, embora sejam normalmente mais dispendiosos.

Outro caminho a ter em atenção em trabalhos futuros é a análise da introdução de diesel mineral no biodiesel, estudando as variações na estabilidade oxidativa deste, um vez que o diesel mineral é mais resistente à oxidação que o biodiesel. O momento em que o diesel deve ser adicionado ao biodiesel, ao longo do processo de fabrico, deve também ser avaliado.

Bibliografia

- [1] Biodiesel Handling and use Guide. NREL (2009)
- [2] Knothe G, Gerpen JV, Krahl J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Illinois 2005
- [3] Gerpen JV, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel production technology. National Renewable Energy Laboratory, Colorado 2004
- [4] Schober S, Mittelbach M. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, Eur. J. Lipid Sci. Technol 2004; 106: 382-389
- [5] Moser BR. Biodiesel production, properties and feedstocks. In vitro Cell. Dev. Biol. Plant 2009; 45: 229-266
- [6] European Biodiesel Board – July 22nd, 2010 - Press release. <http://www.ebb-eu.org>.
Acedido em 8 de Julho de 2011
- [7] Estratégia Nacional para a Energia – ENE2020. Lisboa 2010.
http://213.58.220.193/mei/Document/ENE2020_PT.pdf Acedido em 8 de Julho de 2011
- [8] Decreto-Lei n.º 117/2010 de 25 de Outubro
- [9] <http://www.min-economia.pt/> -Acedido em 8 de Julho de 2011
- [10] Tang H, Guzman RCD, Wang A, Salley SO, Ng KYS. The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. Lipid technology November 2008; vol. 20, Nº 11: 249-252
- [11] Teixeira GAA, Maia AS, Rosenhaim R, Santos IMG, Souza AL, Souza AG, Queiroz N,
- [12] Tang H, Wang A, Salley SO, Ng KYS. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. J Am Oil Chem Soc 2008; 85: 373-382
- [13] EN 14112 (2003) – Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).
- [14] Dunn RO. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. Biofuels, Bioprod. Bioref 2008; 2:304-318

- [15] Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF. Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality. *Energy Fuels* 2008; 22: 3889-3893
- [16] Mittelbach M, Schober S. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, *JAOCS* 2003; 80: 817-823
- [17] Lin CY, Chiu CC. Effects of Oxidation during Long-Term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-Based Biodiesel. *Energy and Fuels* 2009, 23: 3285-3289
- [18] Waynick JA. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. National Renewable Energy Laboratory, Colorado 2005;
- [19] Castro AG. A química e a reologia no processamento dos alimentos. Instituto Piaget -Divisão editorial, Lisboa 2002; 75-83
- [20] Rodrigues PO, Morais MG. Bioquímica Humana – Química Orgânica e Física. McGraw-Hill Portugal, Lisboa 2002
- [21] McCornick RL, Westbrook SR. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy Fuels* 2010; 24: 690-698
- [22] Jain S, Sharma MP. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010; 14: 667-678
- [23] Lidon F, Silvestre MM. *Indústrias Alimentares – Aditivos e Tecnologias*. Escolar editora 2007
- [24] Ingendoh A. Protection of biodiesel against oxidation. *Lipid technology* April 2010; vol. 22, Nº 4: 83-86
- [25] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html> -
Acedido em 7 de Maio de 2011
- [26] Tang H, Guzman RCD, Ng KYS, Salley SO. Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel. *Energy Fuels* 2010; 24: 2028-2033
- [27] Ryu K. Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine. *Journal of Mechanical Science and Technology* (2009); 23:3105-3113