

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Estabilidade Térmica – Oxidativa do Biodiesel de Girassol Aditivado com BHT por TG, DTA e PDSC

AUTORES:

Amanda D Gondim, Mariana H. O. Albuquerque, Camila G. D. Peixoto, Jilliano B. da Silva, Regina C. O. B. Delgado, Valter J. Fernandes Jr., Antonio S. Araújo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal – RN, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA-OXIDATIVA DO BIODIESEL DE GIRASSOL ADITIVADO COM BHT POR TG, DTA E PDSC

Abstract

The biodiesel is susceptible to oxidation owing to its exposure to oxygen present in the air and high temperature. This happens mainly due to the presence of varying numbers of double bonds in the free fatty acid molecules. This study evaluates the effect of the addition of BHT in the proportions in the range of 400 to 2000 ppm to sunflower biodiesel, by thermal analysis techniques TG, DTA and P-DSC. The determination of methyl esters was performed by gas chromatography in order to confirm the conversion of the carboxylic acids present in the raw material for the methyl esters. The thermal and oxidative stability of sunflower biodiesel, using TG, DTA and P-DSC (mode dynamic) techniques were investigated and was concluded that BHT does not affect the thermal stability (temperature of initial weight loss) of biodiesel, but increases the initial temperature of oxidation (OT).

Introdução

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar e a altas temperaturas. Em função disso, a estabilidade a oxidação tem sido objeto de inúmeras pesquisas¹. A oxidação do biodiesel ocorre, pois os óleos vegetais utilizados como suas matérias-primas contêm compostos insaturados, os quais estão sujeitos a reações de oxidação que se processam a temperatura ambiente². Os produtos da oxidação causam corrosão nas peças do motor e formação de depósitos ocasionando obstrução nos filtros e sistema de injeção. Portanto, quanto menos sujeito à oxidação, melhor a qualidade do biodiesel no decorrer do seu ciclo útil³.

O biodiesel obtido do óleo de girassol é constituído por 98 a 99% de triacilglicerídeos, com elevado teor em ácidos insaturados (cerca de 83%), sendo 72% de ácidos linoléicos, mas um reduzido teor de em ácido linolênico ($\leq 0,4\%$). A presença destes ácidos graxos favorece ao desenvolvimento da oxidação⁴. O principal interesse da produção agrícola do girassol é para a extração do óleo. O teor de óleo na semente pode variar entre 40 e 20% e seu cultivo se adapta ao semi-árido brasileiro o que vem despertando seu interesse na utilização para obtenção de biodiesel.

Para que o biodiesel seja usado como substituto do diesel mineral é necessário garantir que a qualidade e as propriedades deste combustível sejam confiáveis e consistentes com padrões de qualidade exigidos por normas. O ponto de ebulição é uma propriedade importante para o biodiesel, como é para o controle de qualidade da indústria de diesel de petróleo. Além disso, através do ponto de ebulição é possível prever propriedades como pressão de vapor, densidade, calor latente, calor de vaporização, viscosidade e tensão superficial do biodiesel. A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica rápida para medir a pressão de vapor e ponto de ebulição de compostos orgânicos, incluindo triglicerídeos e mostra resultados precisos ($\pm 5\%$)⁵.

Normalmente para avaliar a susceptibilidade a oxidação o biodiesel é submetido a oxidação acelerada em condições controladas e pode ser avaliada através de técnicas de análise térmica usando a calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC)⁶. Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de derivados de ácidos graxos, uma vez que são substâncias capazes de retardar a velocidade da oxidação⁷. Antioxidantes como BHT e TBHQ são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação no biodiesel⁸.

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição de BHT nas proporções de 400, 800, 1200, 1600 e 2000 ppm ao biodiesel metílico de girassol, através das técnicas de análise térmica TG, DTA e P-DSC, gerando assim uma comparação entre estas.

Metodologia

Obtenção do Biodiesel de Girassol

O biodiesel de girassol foi obtido pela reação de transesterificação através da rota metílica. A razão molar óleo/metanol utilizada foi de 1:6, com 1,0 % de KOH como catalisador. Após ser caracterizado o biodiesel foi aditivado (gravimetricamente) com concentrações de 400, 800, 1200, 1600 e 2000 ppm de BHT.

Propriedades Físico-químicas e Composição do Biodiesel de Girassol

A caracterização físico-química do biodiesel de girassol foi realizada tendo como base as seguintes metodologias, especificados pela ANP: o ponto de fulgor (ASTM D 93); massa específica (ASTM D 4052); índice de acidez (ASTM D 664); teor de enxofre (ASTM D5453) e viscosidade cinemática (ASTM D445).

O biodiesel foi analisado por cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização de chama com o objetivo de determinar a composição e o percentual de conversão de triglicerídeos em ésteres através da reação de transesterificação. O equipamento utilizado foi um cromatografo a gás da THERMO, modelo Thermo Trace GC-FID. A temperatura do detector foi de 250 °C. A temperatura inicial do forno foi de 150°C por 6 minutos, em seguida foi aquecido a uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 210°C por 5 min, e finalmente aquecido a 5°C.min⁻¹ até 240°C por 2 minutos.

Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas simultaneamente em uma termobalança de marca SHIMADZU (TGA-DTA), modelo DTG-60, com a variação de temperatura de 30 a 550 °C e razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL.min⁻¹. Para realizar a análise foi utilizado cadinho de alumina de aproximadamente 900µL e massa da amostra de aproximadamente 10 mg. A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com intuito de estudar a estabilidade térmica e o processo de vaporização e decomposição do biodiesel de girassol. Já através da análise térmica diferencial é possível estudar as transições ou reações entálpicas (endotérmica e exotérmica) que ocorrem devido à mudança de fase com relação à temperatura.

Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC)

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão (PDSC) foram obtidas por NETZSCH, DSC 204 HP, acoplado com uma célula DSC *Pressure Cell* em modo dinâmico. As análises foram realizadas a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a temperatura entre 25 a 550°C em atmosfera de ar sintético e sob pressão de 1100 kPa com intuito de determinar a temperatura inicial e do pico da oxidação das amostras. A análise foi realizada com um cadinho de alumina aberto e massa da amostra de aproximadamente 10 mg.

Resultados e Discussão

O rendimento da reação de transesterificação do óleo de girassol foi de aproximadamente 87,3% m/m, calculado gravimetricamente. A **Tabela 1** apresenta os resultados da caracterização físico-química do biodiesel de girassol metílico. Todos os valores estão dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP No7/2008, para comercialização do produto.

Tabela 1 – Propriedade Físico-Química do Biodiesel de Girassol

Parâmetros	Biodiesel de Girassol (B100)	Limites*
Ponto de Fulgor (°C)	180,0	100 (mín.)
Enxofre Total (mg.kg ⁻¹)	0,87	50
Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹)	0,19	≤ 0.50
Viscosidade Cinemática 40°C (mm ² s ⁻¹)	4,2	3.0 – 6.0
Massa Específica a 20°C (Kg/ m ³)	883.2	850 - 900

* Resolução ANP N°7, 19.03.2008 – DOU 20.03.2008.

A viscosidade cinemática do biodiesel de girassol se apresenta bem inferior ao da matéria prima, o óleo de girassol que apresenta uma viscosidade em torno de 33 mm²s⁻¹. Esta diminuição é um fator positivo, uma vez que altos valores podem gerar problemas com desgaste na parte lubrificada do sistema de injeção, provocando vazamento na bomba de combustível e atomização incorreta na câmara⁹. Esta propriedade funciona como indicativo da conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos. Da mesma forma, também é observado uma redução na massa específica. O ponto de fulgor é influenciado pelo peso molécula e a composição da estrutura do biodiesel, o que lhe confere um alto ponto de fulgor quando comparado ao diesel, que apresenta valores entre 40 e 60 °C.

A determinação dos ésteres metílicos é de fundamental importância, pois através desta pode-se verificar a conversão ocorrida dos ácidos carboxílicos presentes na matéria prima para os ésteres metílicos. A quantificação é essencial para poder conhecer os ésteres majoritários e minoritários, e a partir disto poder explicar pela composição das diferentes características encontradas no biodiesel. Os percentuais relativos (%m/m) dos principais ésteres encontrados através da cromatografia gasosa do biodiesel de girassol estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Composição do Biodiesel de Girassol

Ésteres	Biodiesel de Girassol (% m/m)
Ácido Palmitoléico (C16:1)	6,84
Ácido Oléico (C18:1)	36,0
Ácido Linoléico (C18:2)	45,2
Total de Esteres	97,8
Total de Ésteres Saturados	8,9
Total de Ésteres Insaturados	88,9

O elevado percentual de ésteres insaturados é responsável pela baixa estabilidade apresentada no biodiesel de girassol.

Propriedades como ponto de ebulição ou volatilidade são dependentes da composição dos ácidos graxos, principalmente do comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes¹⁰. Não há evidência de decomposição térmica quando medida o ponto de ebulição e pressão de vapor é realizada por TG a 1 atm^{11,12}. A **Figura 1** apresenta a curva termogravimétrica do biodiesel de girassol sem aditivo e aditivado com BHT de 400 a 2000 ppm e se observa que não há diferença significativa, o que indica que a adição de antioxidante não interfere na estabilidade térmica do biodiesel em estudo.

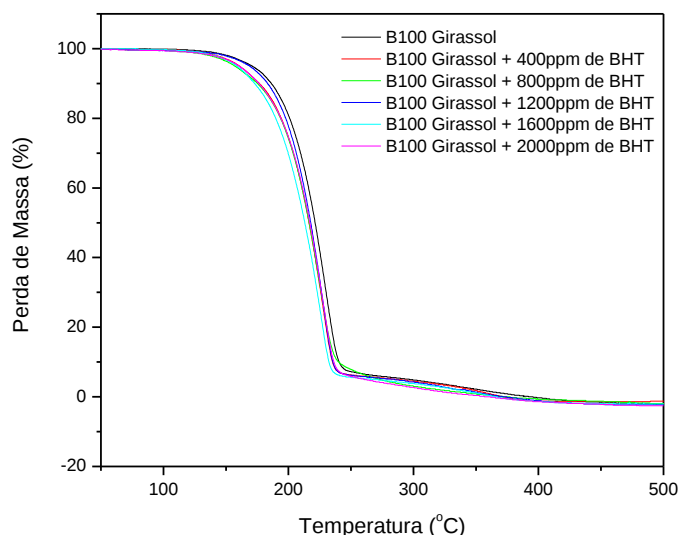


Figura 1: Curva TG do Biodiesel de Girassol aditivado com BHT

As curvas TG do biodiesel de girassol com e sem adição de BHT (**Figura 1**), apresentaram duas perdas de massa, a primeira etapa ocorreu com temperatura entre 120 e 260 °C e perda de massa em torno de 93% e a segunda etapa ocorreu entre 240 e 430 °C e perda de massa de 7%. Na temperatura de 500 °C a perda de massa foi total não apresentando valor de resíduo significativo. A primeira perda de massa se referente à volatilização/evaporação dos ésteres metílicos e insaturados e parte dos saturados, enquanto que a segunda corresponde aos ésteres saturados e triglicerídeos que não foram convertidos em ésteres.

A **Figura 2** apresenta a curva DTA do biodiesel de girassol com e sem aditivo. Através das análise térmica diferenciada (DTA) podemos estudar as transições ou reações entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas) do biodiesel, devido à mudança de fase, com relação à referência em função da temperatura.

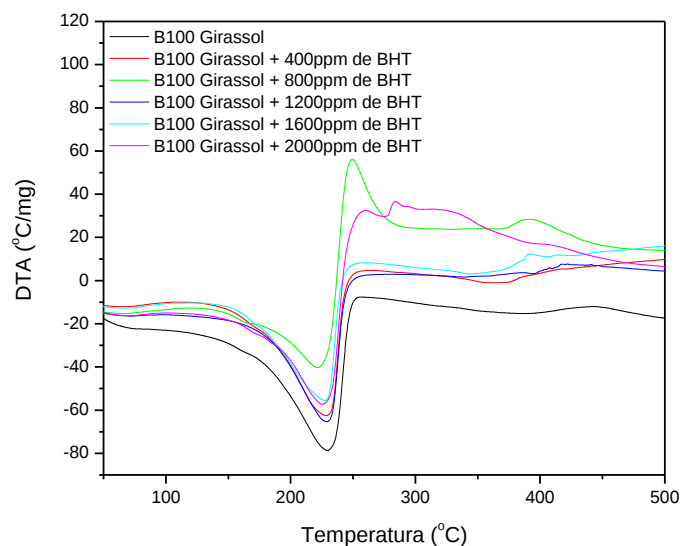


Figura 2: Curva DTA do biodiesel de Girassol aditivado com BHT

Observando a **Figura 2**, verificamos que os biodieseis com e sem aditivos apresentam perfil de curva semelhante, e possui duas transições principais sendo a primeira endotérmica que pode ser atribuída à evaporação e que ocorre a em torno do 225°C e a segunda exotérmica atribuída a provável combustão, a cerca de 255 °C. O biodiesel aditivado com 800 ppm apresentam uma menor volatilização (evento endotérmico) e uma maior combustão (evento exotérmico).

As curvas PDSC dinâmica do biodiesel de girassol aditivado com BHT estão apresentadas na Figura 3.

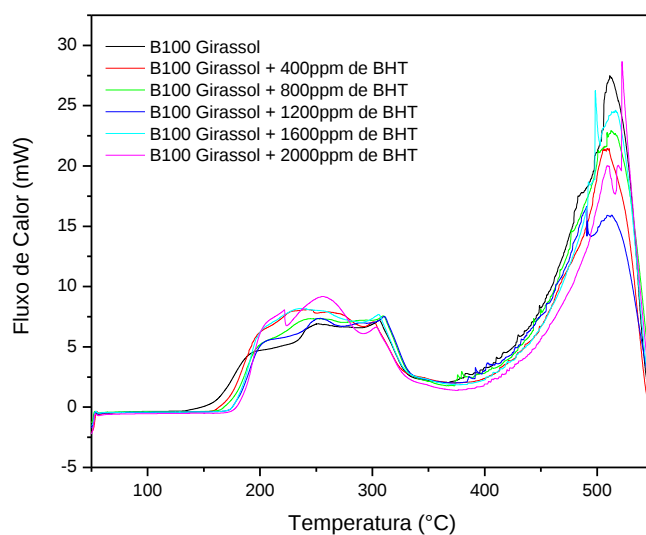


Figura 3: Curva PDSC dinâmica do biodiesel de girassol aditivado com BHT

Tabela3 - Temperatura inicial do pico da oxidação obtida por PDSC dinâmico do biodiesel de girassol aditivado por BHT

Amostra	Temperatura Inicial (°C)
B100 de Girassol	139
B100 de Girassol + 400ppm de BHT	156
B100 de Girassol + 800ppm de BHT	163
B100 de Girassol + 1200ppm de BHT	163
B100 de Girassol + 1600ppm de BHT	169
B100 de Girassol + 2000ppm de BHT	169

Através do PDSC dinâmico determinou-se a temperatura inicial do processo de oxidação. De acordo com a **Figura 3** e a **Tabela 3**, observando-se uma maior variação de temperatura inicial entre o biodiesel sem aditivo e o com aditivo, em torno de 20°C. Entre os biodieseis aditivados com BHT a variação não ultrapassa 14°C.

Conclusões

O biodiesel de girassol foi obtido por reação de transesterificação homogênea na presença de KOH e metanol e através da cromatografia a gás foi confirmado a presença de 97,8% de ésteres, sendo cerca de 90% de ésteres insaturados. A transesterificação também foi confirmada pela drástica redução da viscosidade cinemática. As curvas TG do biodiesel de girassol sem e com BHT apresentou duas perdas de massa bem distintas, sendo a primeira perda de massa se referente à volatilização/evaporação dos ésteres metílicos insaturados, confirmado pelo DTA que apresenta evento endotérmico na mesma faixa de temperatura, enquanto que a segunda corresponde aos ésteres saturados e triglicerídeos que não foram convertidos em ésteres. Também foi observado que a adição de BHT não modificou a temperatura inicial de termodecomposição, ou seja, o BHT não interfere na estabilidade térmica do biodiesel de girassol. No entanto, através da PDSC observou-se um aumento da temperatura de início da oxidação (OT).

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

Referências Bibliográficas

- ¹ KNOTHE, G; GERPEN, JV.; KRAHL, J; RAMOS LP; Estabilidade à oxidação do Biodiesel. Manual do Biodiesel. Tradução: Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
- ² GONDIM, AD. Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Tese de Doutorado, 2009.

- ³ MELO, MAR. Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2009.
- ⁴ TAVARES MLA., et al. Uso da Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada na Avaliação Termo-Oxidativa do Biodiesel Etílico de Girassol Aditivado. VII CBRATEC, 2010. São Pedro, SP.
- ⁵ YUAN W, HANSEN A C, ZHANG Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 2005; 84(7-8): 943—950.
- ⁶ GALVÃO, L., P., F., C., et al. Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011, DOI 10.1007/s10973-011-1411-2.
- ⁷ POLAVKA, J, et al. Oxidation Stability of Methyl Esters Studied By Differential Thermal Analysis and Rancimat. *Journal Of The American Oil Chemists Society*. Vol. 82, n. 7, p. 519-524, 2005.
- ⁸ FERRARI, RA; SOUZA, WL. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes. *Química Nova*, vol. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- ⁹ Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, MA; McLean, DD. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 30, n.3,p. 267-272, 2006.
- ¹⁰ GOODRUM, J.W., Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, p. 205–211, 2002.
- ¹¹ GOODRUM, J. W.; Geller, D. P.; Lee, S. A. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA method. *Thermochimica Acta*, Vol. 311, p. 71-79, 1998.
- ¹² GOODRUM, J. W.; Rapid measurements of boiling point and vapor pressure of short-chain triglycerides by thermogravimetric analysis. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Vol. 74, p. 947-950, 1997.