

ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL: EFEITO DE ANTIOXIDANTES

HELENA LEÃO GOUVEIA¹; CHARLENE CARVALHO DA CUNHA²; YARA PATRÍCIA DA SILVA³; KÁTIA REGINA LEMOS CASTAGNO⁴; CLARISSE MARIA SARTORI PIATNICKI⁵; CARLA ROSANE BARBOZA MENDONÇA⁶

¹Graduanda em Alimentos, UFPel. Bolsista PIBIC CNPQ 2013/2014 –
gouveia.helena@hotmail.com

²Graduanda em Química de Alimentos, UFPel. Bolsista PROBIC Fapergs 2013/2014 –
cha.cunha@hotmail.com

³Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Química, IQ, UFRGS – yara@iq.ufrgs.br

⁴Professora do Departamento de Química, IFSul – Campi Pelotas – katiarlc@ifsul.edu.br

⁵Professora do Instituto de Química, UFRGS – clarisse@iq.ufrgs.br

⁶Professora do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, UFPel –
sidcar@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Desde séculos passados, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. No entanto, previsões de que esse recurso deva chegar ao fim, somada com as preocupações com o meio ambiente, têm provocado a busca de fontes de energia renovável. Nesse contexto temos o biodiesel, um combustível alternativo, competitivo economicamente, ambientalmente saudável e de fácil disponibilidade (MEHER et al., 2006).

O biodiesel é um combustível composto de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos pós-fritura e óleo das vísceras de peixe, obtidos mais comumente pelas reações de transesterificação e esterificação com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) (BONOMI, 2004).

Todavia, ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada rapidamente com o tempo e pode se alterar devido às ações do ar, luz, temperatura e umidade (BORSATO et al., 2010).

No controle de qualidade do biodiesel, a elevada tendência à oxidação é um fator preocupante. Nesse processo são gerados vários compostos como aldeídos, cetonas, ácidos, peróxidos, polímeros, que modificam as propriedades do combustível afetando assim o funcionamento do motor. Deste modo a estabilidade oxidativa, deve ser entendida como um parâmetro essencial no controle da propriedade do biodiesel (DANTAS et al., 2011).

Diante disso, os compostos de ação antioxidante vêm ganhando atenção no mercado. Os antioxidantes apresentam-se como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de derivados de ácidos graxos, uma vez que são substâncias capazes de retardar ou reduzir a velocidade da oxidação e podem ser classificados, de maneira geral, como naturais e sintéticos (LOH et al., 2006).

Os antioxidantes sintéticos são compostos de estrutura fenólica que permitem a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação. Dentre os diversos antioxidantes sintéticos, os mais utilizados na indústria são: 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT); 2 e 3-t-butil-4-

metil-metoxifenol (BHA); propil galato (PG) e t-butil-hidroquinona (TBHQ) (RAMALHO, 2006).

Entre os antioxidantes naturais, encontram-se os tocoferóis, que são antioxidantes monofenólicos que ajudam a estabilizar a maioria dos óleos vegetais. Porém, pesquisas que contemplam o uso de antioxidantes naturais em biodiesel são recentes, comparadamente aos antioxidantes sintéticos. A sua substituição por estes vem ao encontro das políticas de gestão ambiental, já que a sua produção se traduz em menor impacto ambiental, comparativamente aos sintéticos. No entanto, tem-se revelado que esses apresentam menor eficácia que os sintéticos (SARIN et al., 2010).

Portanto, objetivou-se com este estudo avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel (B100) adicionado dos antioxidantes BHA, BHT, TBHQ, α -tocoferol e suas misturas, através do acompanhamento do grau de oxidação ao longo de 2 meses.

2. METODOLOGIA

O biodiesel (B100) utilizado nesse trabalho foi obtido a partir de óleo de fritura pelo processo de transesterificação, utilizando metanol na proporção molar de 4,8 (metanol/óleo) e hidróxido de sódio a 1 % como catalisador, na faixa de temperatura de 40 a 70 °C. A síntese ocorreu no Laboratório de Análises Físico-Químicas de Alimentos no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas.

Os antioxidantes testados foram α -tocoferol, BHT, BHA, TBHQ (Merck, Darmstadt, Alemanha), sendo empregados isoladamente na concentração de 0,5 %, e também em combinação (BHA+BHT, α -tocoferol+TBHQ), para avaliar o efeito sinérgico, na concentração de 0,25 % de cada.

As amostras, incluindo uma sem a adição de antioxidante, foram armazenadas em temperatura ambiente, ao abrigo da luz, ao longo de 60 dias. O acompanhamento da estabilidade oxidativa foi feito através da determinação do índice de peróxido (I.P.), determinado nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 dias de armazenamento.

O experimento foi realizado em duplicata e as análises seguiram metodologia da American Oil Chemists Society (1989). Os resultados foram avaliados estatisticamente por Teste de Tukey ao nível de significância de 5 %, utilizando-se o programa Statistix 10, além de regressão polinomial para verificar o efeito do tempo de armazenamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 podem ser visualizados os resultados da estabilidade oxidativa das amostras de B100 na ausência e na presença dos antioxidantes.

O índice de peróxido da amostra controle (sem adição de antioxidante) variou significativamente, ao longo dos 60 dias de armazenamento, mostrando valores entre $11,15 \pm 0,35$ e $16,90 \pm 0,92$ meq.O₂.kg⁻¹.

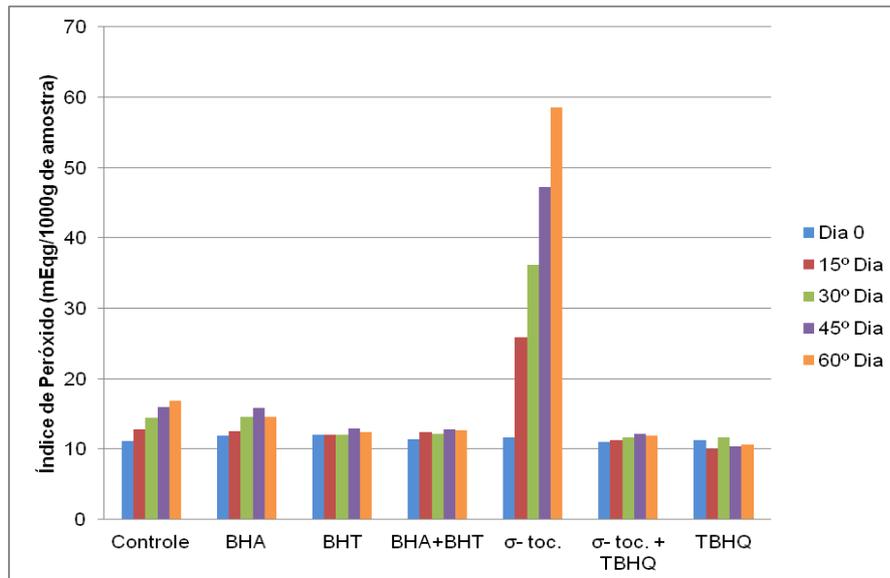


Figura 1. Índices de peróxido do Biodiesel (B100), na ausência e presença de antioxidantes, ao longo de 60 dias.

Observou-se que as amostras de biodiesel contendo BHT, BHA+BHT, α -tocoferol+TBHQ e TBHQ apresentaram, no geral, I.P. menores do que o controle durante o processo, sendo que grau de oxidação destas amostras não se alterou significativamente ao longo do armazenamento de 60 dias.

A amostra contendo BHA isoladamente, produziu resultados similares aos do controle ao longo dos 60 dias, variando o IP entre $11,88 \pm 0,3$ e $14,5 \pm 2,33$ meq.O₂.kg⁻¹.

O α -tocoferol, quando adicionado isoladamente, não se mostrou eficiente para retardar a oxidação do biodiesel, apresentando alteração significativa do I.P., sendo os valores maiores que o controle durante o período avaliado ($11,62 \pm 0,02$ a $58,54 \pm 1,31$ meq.O₂.kg⁻¹, provavelmente, em função deste composto ter se auto-oxidado, gerando produtos primários que aceleraram a oxidação do biodiesel. Quando o α -tocoferol foi adicionado em combinação com TBHQ, verificou-se melhor efetividade no aumento da estabilidade do biodiesel. O mesmo fato observou-se na mistura BHA+BHT, ou seja, menor grau de oxidação, em relação ao BHA isoladamente. Segundo MAIA et al. (2011), as misturas de diferentes antioxidantes, em determinadas concentrações e condições físico-químicas, podem resultar em efeitos sinérgicos, podendo a mistura ser mais eficiente que o antioxidante na sua forma isolada. Neste estudo não se observou efeito sinérgico positivo.

O IP da amostra com TBHQ foi o que mais oscilou durante o processo, porém, nesta amostra, no global, se observou menor oxidação (IP entre $11,31 \pm 0,15$ e $10,61 \pm 0,49$ meq.O₂.kg⁻¹). Para DZIEZAK (1989), o TBHQ é considerado o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados.

Em outros estudos deste grupo (AMARAL; OLIVEIRA; GOUVEIA, 2012), avaliou-se a estabilidade por processo de indução oxidativa em estufa na temperatura de 60 °C, ao longo de 29 dias, sendo a estabilidade oxidativa também acompanhada por meio da determinação do índice de peróxido (I.P.), nos tempos 1, 3, 5, 8, 10, 15, 19, 24, 29 dias de aquecimento. Entretanto, verificou-se que os estudos acelerados apresentaram comportamento distinto dos resultados deste estudo, uma vez que no processo com elevadas temperaturas os melhores resultados foram produzidos pela mistura de BHA+BHT.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos verifica-se que, comparativamente ao controle, as amostras com antioxidantes, exceto aquela com a-tocoferol, apresentaram menor oxidação. Sendo os menores valores de IP encontrados na amostra adicionada de 0,5 % de TBHQ.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, E. J.; OLIVEIRA, C. S.; SILVA, F. S.; MENDONÇA, C. R. B.; PIATNICKI, C. M. S.; CASTAGNO, K. R. L. Efeito de antioxidantes sintéticos isolados e em combinação sobre estabilidade oxidativa de misturas de diesel com biodiesel. In: **JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 5., Sapucaia do Sul, 2012. **Anais...** Sapucaia do Sul: IFSul - Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Pós-Graduação, 2012. v.1. p.91.

BONOMI, A. **Biocombustíveis: A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável**. Salvador: AEA, 2004.

BORSATO, D. ;DALL'ANTONIA, H.L.; GUEDES, L, C .; MAIA, E.C.; FREITAS, R.H.; MOREIRA, I.; SPACINO, R.K. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.8, p.1726-1731, 2010.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 773-778, 2011.

DZIEZAK, J. D. Fats, oils and fat substitutes. **Food Technol.**, v. 43, n. 66, 1989.

GOUVEIA, H. L.; OLIVEIRA, C. S.; AMARAL, E. J.; CASTAGNO, K. R. L.; PIATNICKI, C. M. S.; MENDONÇA, C. R. B. Avaliação do efeito sinérgico de antioxidantes em biodiesel. In: **ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL**, 19., Tubarão, 2012. **Anais...** Tubarão: Sociedade Brasileira de Química, 2012. v.19. p.2037.

LOH, S. K.; CHEW S. M.; CHOO Y. M. Oxidative stability and storage behaviour of fatty acid methyl esters derived from used palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, n.11, p. 947-952, 2006.

MAIA, E. C. R.; BORSATO, D.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L. Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1750–1755, 2011.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renew Sustain Energy Rev**, 10, p. 248-268, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p. 755-760, 2006.

SARIN, A.; SINGH, N.P.; SARIN, R.; MALHOTRA, R. K. Natural and synthetic antioxidants: Influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. **Energy**, v.35, p. 4645-4648, 2010.