

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL CONTENDO ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS, NATURAIS E DE SUAS MISTURAS POR TESTE DE RANCIMAT

JOSÉ DILSON FRANCISCO DA SILVA¹; HELENA LEÃO GOUVEIA²; KÁTIA REGINA LEMOS CASTAGNO³; YARA PATRÍCIA DA SILVA;⁴ CLARISSE MARIA SARTORI PIATNICKI⁵; CARLA ROSANE BARBOZA MENDONÇA⁶

¹ *Graduando em Química de Alimentos, UFPel. Bolsista Fapergs 2013/2014 – dilson13@gmail.com*

² *Graduanda em Química de Alimentos, UFPel. Bolsista PIBIC CNPq 2012/2013 – gouveia.helena@hotmail.com*

³ *Professora do Departamento de Química, IFSul - Campi Pelotas – katiarlc@ifsul.edu.br*

⁴ *Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Química, IQ, UFRGS – yara@iq.ufrgs.br*

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

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

1. INTRODUÇÃO

A conscientização dos problemas energéticos e ambientais tem motivado pesquisas sobre a viabilidade do uso de fontes energéticas não convencionais, como é o caso do biodiesel. O seu uso, em detrimento aos combustíveis fósseis, apresenta as seguintes vantagens: resulta na diminuição da emissão de CO₂ e de gases tóxicos (uma vez que é proveniente de fontes renováveis), é biodegradável, contribui para o desenvolvimento econômico e promove a qualidade ambiental e a segurança energética nacional (MILAZZO et al., 2013).

Devido à sua alta concentração em ácidos graxos insaturados, entretanto, o biodiesel apresenta alta susceptibilidade oxidativa. Os produtos derivados das reações de oxidação comprometem sua qualidade, refletindo em problemas tecnológicos, tais como corrosão nos motores e obstrução do filtro e sistemas de injeção. Portanto, a baixa estabilidade implica na redução do seu tempo de vida útil e, conseqüentemente, em perdas econômicas. Frente a isso, a indústria, juntamente com órgãos de pesquisa, tem se esforçado na busca de soluções que visem inibir ou retardar essas reações (PULLEN; SAEED, 2012).

Uma alternativa é a incorporação de compostos antioxidantes ao combustível, sintéticos ou naturais. Dentre os sintéticos que têm sido utilizados, destacam-se o butil-hidroxianisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Esses compostos apresentam estrutura fenólica, tendo, como mecanismo de ação, a estabilização de radicais livres, por meio da doação de prótons, interrompendo-se o processo oxidativo (BORSATO et al., 2012). Os antioxidantes naturais, por sua vez, ocorrem em material de origem biológica, tais como os óleos vegetais. Dentre eles, destacam-se os tocoferóis (SARIN et al., 2010).

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). Sabe-se, por outro lado, que a eficácia de um composto antioxidante é dependente do sistema ao qual ele é aplicado (LIANG et al., 2006). Fato observado em relação ao uso do α -tocoferol em diferentes sistemas lipídicos (BOSTYN et al., 2008). Sabe-se, também, que misturas de diferentes

antioxidantes, em determinadas concentrações e condições físico-químicas, pode resultar em efeitos sinérgicos, podendo a mistura ser mais eficiente que o antioxidante na sua forma isolada (MAIA et al., 2005).

Objetivou-se neste estudo investigar a estabilidade oxidativa de biodiesel (B100) adicionado de diferentes antioxidantes sintéticos, α -tocoferol e suas misturas por meio do teste de Rancimat.

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 Combustíveis (LACOM) do Departamento de Química do IF-Sulri-grandense.

Os antioxidantes testados foram α -tocoferol, BHT, BHA, TBHQ (Merck, Darmstadt, Alemanha), foram 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 submetidas a determinação da estabilidade oxidativa em equipamento Rancimat®, modelo 617, à temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h, seguindo a norma EN ISO14112 (CEN, 2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos (Figura 1) demonstram a eficiência dos antioxidantes (e das respectivas misturas), na redução do processo oxidativo do biodiesel. Exceção se faz ao α -tocoferol quando adicionado na forma isolada, o qual conferiu ao biodiesel estabilidade oxidativa menor que 6 h, abaixo do que é indicado pela legislação vigente (BRASIL, 2012). Provavelmente, os produtos de oxidação do próprio antioxidante tenham contribuído para redução da estabilidade oxidativa, nas condições experimentais empregadas.

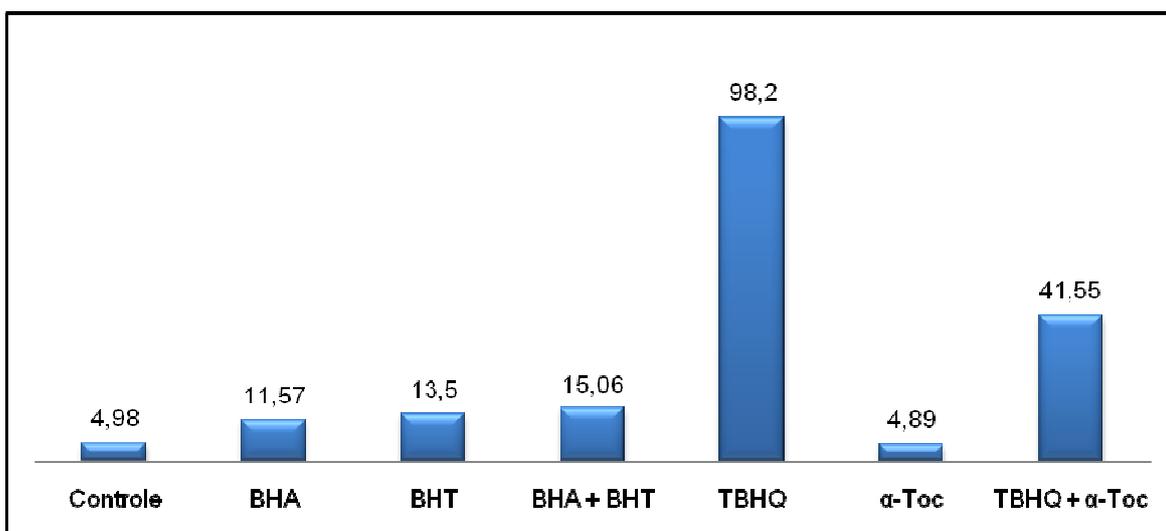


Figura 1. Estabilidade oxidativa (h) do biodiesel B100 adicionado de diferentes antioxidantes sintéticos, naturais e suas misturas.

BHA 0,5 %; BHT 0,5 %; TBHQ 0,5 %; α -Toc = α -Tocoferol 0,5 %; BHA+BHT 0,25 % cada; TBHQ + α -Toc 0,25 % cada.

Em um estudo de estabilidade oxidativa do óleo de girassol adicionado dos antioxidantes α -tocoferol, BHT e orizanol, na concentração de 0,02 %, observou-se efeito distinto ao do biodiesel, pois α -tocoferol foi o antioxidante que mostrou o melhor efeito protetor da oxidação (TEIXEIRA et al., 2012). Cabe considerar a influência da matriz e da concentração do antioxidante.

Quando o α -tocoferol foi adicionado em mistura com o TBHQ, a estabilidade oxidativa do biodiesel subiu para 41,55 h. Entretanto, o TBHQ, quando na forma isolada, apresentou maior eficiência, dentre os antioxidantes estudados (98,2 h). Esse maior poder antioxidante pode ser fundamentado com base na sua estrutura molecular dos antioxidantes em estudo, o TBHQ possui dois grupos hidroxila ligados ao anel aromático; sendo assim oferece mais locais para formar complexos com os radicais livres (SERIN et al., 2010). Assim sendo, não se pode afirmar que houve um efeito sinérgico da mistura de α -tocoferol com TBHQ.

Por outro lado, observou-se efeito sinérgico na mistura de BHT e BHA, considerando que o poder antioxidante dessa mistura, foi maior que o observado para os respectivos antioxidantes aplicados isoladamente. Essa mesma observação foi reportada por Maia et al. (2011). Esse efeito sinérgico está relacionado à capacidade de o BHT atuar regenerando os radicais do BHA, resultantes da ação deste contra os radicais livres (MAIA et al., 2011).

4. CONCLUSÕES

Observou-se através de testes de Rancimat que somente o α -tocoferol, aplicado isoladamente, não aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os demais antioxidantes testados proporcionaram maior estabilidade, sendo que o efeito mais pronunciado foi evidenciado pelo TBHQ.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão das bolsas de Iniciação Científica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012**. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mai. 2012. Acessado em 05 out. 2013. Online. Disponível em: <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=18/05/2012&jornal=1&pagina=79&totalArquivos=304>

BORSATO, D.; MAIA, E. C. R., DALL'ANTONIA, L. H., SILVA, H. C; PEREIRA, J. L. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 733-737, 2012.

BOSTYN, S.; DUVAL-ONEN, F.; PORTE, C.; COÏC, J.; FAUDUET, H. Kinetic modelling of the degradation of the α -tocopherol in biodiesel-rape methyl ester. **Bioresource Technology**, Philadelphia, v. 99, p. 6439–6445, 2008.

CEN – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of Oxidative Stability (Accelerated Oxidation Test), **EN 14112: 2003**; European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium, 2003.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, Philadelphia, v. 85, p. 867–870, 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**, Philadelphia, v. 92, p. 1750–1755, 2011.

MILAZZO, M.F.; SPINA, F.; PRIMERANO P.; BART J.C.J. Soy biodiesel pathways: Global prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Philadelphia, v. 26, p. 579-624, 2013.

PULLEN, J. ; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Philadelphia, v. 16, p. 5924–5950, 2012.

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**, Philadelphia, V. 35, p. 4645-4648, 2010.

TEIXEIRA, A.M.; PINTO, E.P.; SILVA, Y.P.; PIATNICKI, C.M.S.; MENDONÇA, C.R.B.. Estabilidade oxidativa de óleo de Girassol adicionado de antioxidantes por Teste de Rancimat. In: 4º Simpósio de Segurança Alimentar, 2012, Gramado. **Anais do 4º Simpósio de Segurança Alimentar**. Porto Alegre: UFRGS, 2012.