



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa – CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 – Bairro Ininga
Cep: 64049-550 – Teresina-PI – Brasil – Fone (86) 215-5564 – Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.br; pesquisa@ufpi.edu.br

ESTUDO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE COMPOSTOS DERIVADOS DA BIOMASSA (LCC, 3-*n*-PDF E CARDOL HIDROGENADO) PARA APLICAÇÃO DIRETA NA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL

Layane Rodrigues de Almeida (Bolsista do PIBIC/UFPI), Alberto Angel Hidalgo (colaborador, DF - UFPI), Maria Letícia Vega (colaboradora, DF - UFPI), Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora, Depto de Química - UFPI)

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel (B100) para ser inserido de forma mais efetiva no setor de biocombustíveis, precisa atender a algumas especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), dentre as quais, podem ser citadas a estabilidade a oxidação a 110°C (EN 14112), índice de acidez (ASTM D 664) e massa específica (ASTM D 4052), podendo ser comprometidas em decorrência da presença de ácidos graxos livres, bem como de insaturações susceptíveis a oxidação lipídica, uma vez que tal biocombustível é obtido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais ^[1,2].

Neste contexto, o Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC) e seus derivados, surgem como fontes alternativas no controle da oxidação do B100, ocasionada principalmente por intempéries como luz, umidade e calor ^[3,4]. Por apresentarem estruturas fenólicas, estes biocompostos agem como doadores de hidrogênio, reduzindo assim a propagação oxidativa dos materiais aos quais são adicionados ^[5,6].

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo analisar a eficiência do LCC técnico, do 3-*n*-PDF e do cardol hidrogenado quando inseridos nas formulações B100/antioxidante, no que diz respeito ao retardo dos processos oxidativos (“Schaal Oven Storage Stability Test”) ^[7], aos quais os biodieseis derivados do óleo de soja e do óleo de canola foram submetidos. A evolução dos processos oxidativos foi acompanhada por meio da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta, além das análises de parâmetros como: massa específica e índice de acidez.

2 METODOLOGIA

Os biodieseis de soja e de canola foram obtidos através de método convencional partindo-se da reação de transesterificação dos respectivos óleos, na qual utilizou-se KOH como catalisador a uma temperatura de 45 °C (± 0,05 °C) ^[8]. Ao término das reações os produtos obtidos foram submetidos à etapa de lavagem iniciando com uma solução de HCl a 0,5 % e em seguida água destilada. Ambos os biodieseis foram secos com sulfato de sódio anidro.

Os aditivos antioxidantes (LCC técnico, 3-*n*-PDF e cardol hidrogenado) foram incorporados aos biodieseis através de misturas simples. Posteriormente, as amostras de B100 e formulações B100/antioxidante foram submetidas ao ensaio de oxidação acelerada com base no teste de oxidação acelerada em estufa (“Schaal Oven Storage Stability Test”) ^[7], durante um período de 90 dias a uma temperatura de 60°C (± 0,05 °C).

As verificações da massa específica foram realizadas em um Densímetro Automático modelo DMA 4500 Density Meter, nas temperaturas de 15 e 20 °C, e os índices de acidez foram realizados a partir da titulação volumétrica utilizando NaOH como agente titulante e fenolftaleína como indicador.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos mostraram que as primeiras mudanças químicas ocorridas no período inicial do processo oxidativo podem ser analisadas por meio do aumento da absorvidade na faixa do ultravioleta [9]; a qual corresponde principalmente aos produtos secundários, sugerindo em particular os aldeídos cetônicos α , β etilênico em torno de 245 nm. As formulações B100/LCC 30.000 ppm (Figura 1) revelaram resistência oxidativa considerável quando submetidas ao processo de oxidação acelerada em estufa [7]. O 3-*n*-PDF (cardanol) também proporcionou uma redução de aproximadamente 10% quando adicionado ao B100 de soja, em proporção de 30.000 ppm (Figura 2). De acordo com os resultados obtidos, pode-se evidenciar que a formação de dienos e trienos está proporcionalmente ligada ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais da degradação oxidativa.

Quanto às amostras do biodiesel de canola também foi verificado a presença de produtos secundários como os aldeídos cetônicos α , β etilênico onde ocorreu intensa absorção na região de 243,5 nm. Os bioaditivos apresentaram a seguinte ordem quanto à eficiência no retardo da evolução oxidativa: cardol hidrogenado > 3-*n*-PDF > LCC, ressaltando que nas proporções de 500 ppm o LCC técnico e o 3-*n*-PDF reduziram em aproximadamente 20% o processo de oxidação (Figura 3) e o cardol possibilitou a diminuição em 30% (Figura 4).

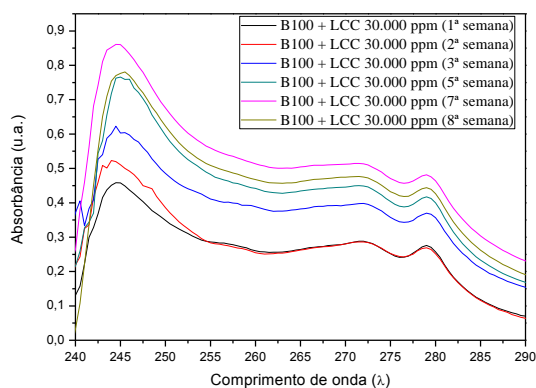


Figura 1. Espectros UV-vis para o B100 (soja) + LCC 30.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

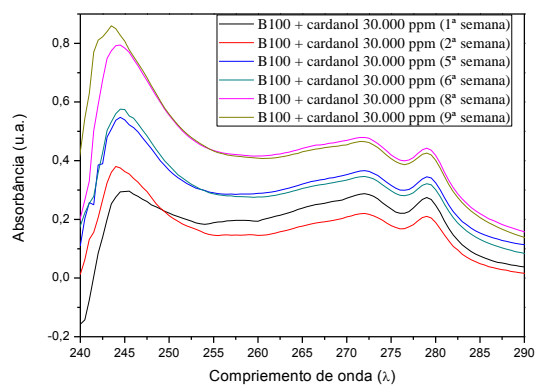


Figura 2. Espectros UV-vis para o B100 (soja) + 3-*n*-PDF 30.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

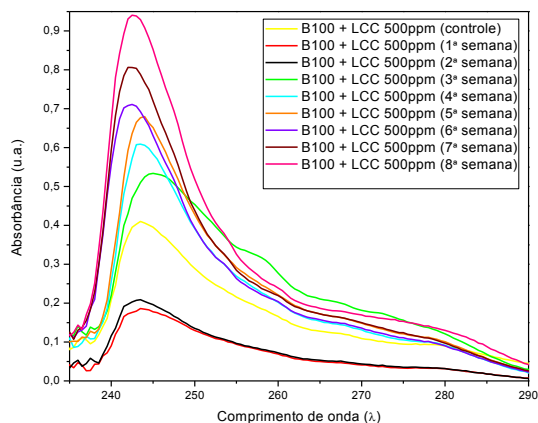


Figura 3. Espectros UV-vis para o B100 (canola) + LCC 500 ppm em diferentes estados de oxidação.

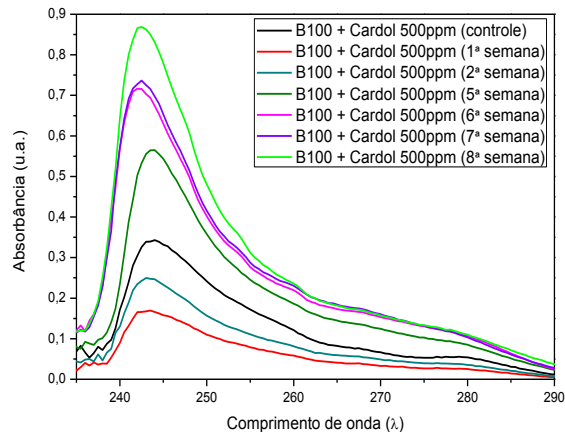


Figura 4. Espectros UV-vis para o B100 (canola) + cardol 500 ppm em diferentes estados de oxidação.

Os resultados referentes ao índice de acidez, método que monitora a quantidade de ácidos graxos livres, bem como o grau de oxidação do B100 e BX, revelaram que as amostras de B100 (soja) + LCC 5.000 ppm (Figura 5) e 3-*n*-PDF 30.000 ppm (Figura 6) apresentaram os melhores resultados supondo a proporcionalidade de atuação de ambos os antioxidantes frente ao processo de oxidação.

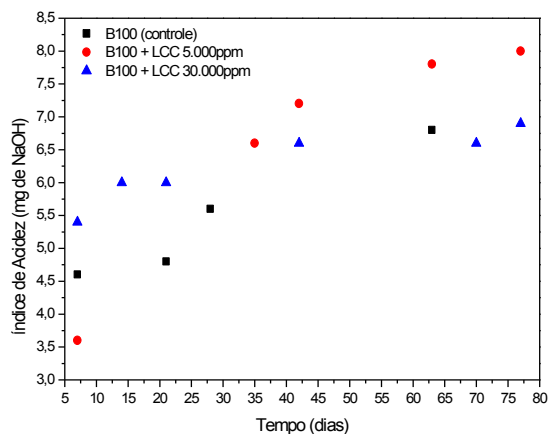


Figura 5. Índice de acidez do B100 aditivado com LCC 5.000 ppm e LCC 30.000 ppm em diferentes estágios de oxidação.

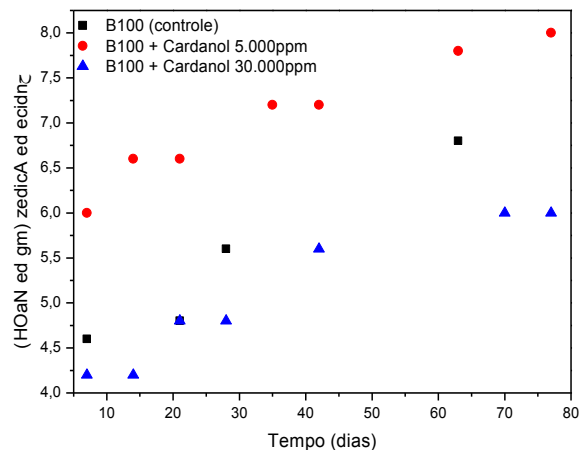


Figura 6. Índice de acidez do B100 aditivado com LCC 5.000 ppm e LCC 30.000 ppm em diferentes estágios de oxidação.

Com relação aos dados obtidos para o B100 (canola) foi verificada a mesma ordem decrescente obtida nos espectros na região do ultravioleta (UV), entretanto o LCC ao contrário do 3-*n*-PDF e do cardol hidrogenado não apresentou considerável estabilidade no índice de acidez na proporção de 500 ppm, mas sim nas proporções correspondentes a 3.000 ppm. Na determinação da massa específica, todas as amostras apresentaram conformidade aos valores exigidos pela ANP.

4 CONCLUSÃO

Mediante os resultados obtidos, pode-se observar que os biocompostos derivados da biomassa: LCC técnico, 3-*n*-PDF e cardol hidrogenado mostraram-se eficazes quanto ao retardo dos processos oxidativos aos quais os biodiesel de soja e de canola foram submetidos, sendo possível evidenciar sua atividade antioxidante de forma expressiva como também sua viabilidade auto-sustentável para a indústria de química fina brasileira, bem como para a indústria de biocombustíveis, atuando na minimização do uso de derivados do petróleo e conseqüentemente na preservação do meio ambiente.

Palavras-chave: Schal Oven Test. LCC. 3n-PDF. Cardol. UV-visível.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do Grupo de Materiais e Bionanotecnologia/DF/UFPI como também ao Laboratório de Análises de Combustíveis (LAPETRO)/UFPI e ao PIBIC/UFPI pela bolsa concedida.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 <<http://nxt.anp.gov.br>>, acessado em 25 de fevereiro de 2010.

2 SILVA, A. L., ALMEIDA, L. A., ARAÚJO JR, E. A., VEJA, M. L., HIDALGO, À. A., CUNHA, H. N., RIOS, M. A. S. Estudo da potencialidade antioxidante do cardanol no B100 por espectroscopia UV-vis. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL, 3., 2009, Brasília. Resumos. RBTB, 2009.

3 DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química nova**, Ribeirão Preto, v. 32, n. 3, p. 776-792, abril. 2009.

4 SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A L. F., RODRIGUES, J. P., ALVES M. B. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 768-775, março. 2009.

5 CHAVES, M. H., CITÓ A. M. G. L., LOPES, J. A. D., COSTA, Danielly Albuquerque da ; Oliveira, Carlos Antônio A. de ; Costa, Ana Flávia ; Brito Júnior, Francisco Eleodoro M. Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de *Anacardium occidentale* L., Anacardiaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, p. 106-112, 2010.

6 FAÇANHA, M. A. R. **Síntese e aplicabilidade de antioxidantes derivados do cardanol hidrogenado**. 2008. 219 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.

7 ZÁCARI, C. Z. **Estabilidade oxidativa de óleo extra-virgem de castanha do Pará com ervas aromáticas antioxidantes** 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Escola Superior de Agricultura Luís de Queiróz, Piracicaba. 2008.

8 MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, março. 2009.

9 LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Salvador, v.32, n.6, p. 1596-1608, julho. 2009.