

ESTUDO DO EFEITO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA.

Fernando Henrique Nepomuceno Souza (Bolsista do PIBIC/CNPq), Maria Alexandra de Sousa Rios (Orientadora, Depto de Química - UFPI)

Introdução

Os inibidores oxidativos (antioxidantes) prestam um papel vital no retardo da oxidação lipídica de óleos, lubrificantes, gorduras e alimentos gordurosos (JORGE, 2006). Em indústrias como a de alimentos, os antioxidantes de maior destaque são os sintéticos 2-*terc*-butil-4-hidroxianisol (BHA), 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) e *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ) (JORGE, 2006). Entre os compostos antioxidantes naturais, pode-se citar os tocoferóis e o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), uma importante fonte de biomassa da região nordeste. O mecanismo de ação dessas moléculas ocorre de acordo com sua classificação, primária ou secundária, por meio de doação de elétrons ou hidrogênio radicalar e por distintos mecanismos tais como seqüestros de oxigênio e outros (FAÇANHA, 2008). Diante do exposto, a eficácia dos antioxidantes nos diversos setores industriais, tendo como exemplo, a cadeia produtiva do biodiesel, torna-se promissora.

O biodiesel é um combustível alternativo de origem e natureza lipídica, que o torna susceptibilidade a alterações na suas propriedades químicas alterando sua qualidade (MAIA et al, 2011). Nesta ótica, o presente trabalho avaliou a capacidade antioxidante dos produtos comerciais Ionol (AO1), BHA (AO2), BHT (AO3) e Dorf (AO4) e sintéticos oriundos do LCC: (2-*terc*-amil-5-(n-pentadeca-8-enil)fenol + 2-*terc*-amil-5-(n-pentadeca-8,11-dienil)fenol + 2-*terc*-amil-5-(n-pentadeca-8,11,14-trienil)fenol + cardanol insaturado) (AO5), (2-*terc*-amil-5-n-pentadecilfenol + cardanol hidrogenado) (AO6), LCC alquilado (AO7) e (2-*terc*-amil-5-n-pentadecilfenol (AO8) no biodiesel de soja e algodão.

Metodologia

Os biodieseis de soja e algodão foram sintetizados a partir da reação de transesterificação via rota metálica, utilizando-se hidróxido de potássio como catalisador ($T = 45 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$). Posteriormente, o produto foi lavado com HCl 0,5 % e em sequência com água destilada. Os biodieseis foram secos com sulfato de sódio anidro.

Na etapa seguinte, os B100 de soja e algodão foram aditivados por meio de misturas simples, na proporção de 1000 ppm. Após a aditivação, as amostras foram submetidas ao ensaio de oxidação acelerada de acordo com a seguinte metodologia: Banho térmico utilizando-se como fluido de aquecimento um óleo mineral, a uma temperatura de $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($\pm 10 \text{ } ^\circ\text{C}$); Massa amostra de 30,0000 g ($\pm 0,0001 \text{ g}$); Fluxo de ar de 4 L/min ($\pm 1 \text{ L/min}$); Tempo de oxidação acelerada de 6 h. Alíquotas foram retiradas para análise de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-visível. As amostras foram submetidas à oxidação por meio do método Rancimat no intuito de comparar a um método normatizado.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as razões de absorvância (Biodiesel+Antioxidante/Biodiesel) das amostras de B100 de soja no comprimento específico de 244 nm (após as 6 horas de teste oxidativo).

Tabela 1. Razões de absorvância após 6 horas de teste oxidativo.

Amostra	Razão de absorvância
B100	1,0000
AO1/1000 ppm	0,8050
AO2/1000 ppm	0,8561
AO3/1000 ppm	0,9438
AO4/1000 ppm	0,1712
AO5/1000 ppm	1,3476
AO6/1000 ppm	1,1238
AO7/1000 ppm	0,9333
AO8/1000 ppm	0,8810

A ordem de grandeza para eficiência dos antioxidantes pode ser definida por meio da razão de absorvância. Na concentração de 1000 ppm a eficiência antioxidante seguiu a seguinte sequência:

$$AO4 > AO1 > AO2 > AO8 > AO7 > AO3 > AO6 > AO5$$

A redução em termos percentuais do grau de absorção indica satisfatória atividade inibidora do antioxidante AO4, diminuindo 82,88 % a 1000 ppm. A baixa eficácia dos aditivos comerciais AO2 e AO3 (BHA e BHT, respectivamente) é justificada em óleos insaturados de vegetais e ácidos graxos de cadeia longa como o óleo de soja, uma vez que o impedimento molecular provocado pela cadeia lateral dos referidos antioxidantes dificulta a reação destes com os radicais peróxil (JORGE, 2006).

No intuito de verificar a correlação entre os tempos de indução do B100, foi utilizada a seguinte relação:

$$Relação = \frac{\text{Tempo de indução do B100}}{\text{Tempo de indução do B100 aditivado}}$$

A tabela 2 e 3 expõe os dados referentes aos cálculos segundo a relação supracitada.

Tabela 2. Dados referentes aos cálculos com a relação B100 de soja/B100 de soja aditivado.

Amostra	Resultado da correlação	Tempo de Indução (h)
B100	1,00	4,66
AO1	0,74	6,28
AO2	0,67	6,91
AO3	0,62	7,51
AO4	0,29	16,22
AO5	1,01	4,62
AO6	1,01	4,61
AO7	0,97	4,79
AO8	0,96	4,84

Tabela 3. Dados referentes aos cálculos com a relação B100 de algodão/B100 de algodão aditivado.

Amostra	Resultado da correlação	Tempo de Indução (h)
B100	1,00	4,35
AO3	0,71	6,10
AO4	0,28	15,23
AO5	1,42	3,07
AO6	1,77	2,46
AO7	1,01	4,30
AO8	1,17	3,73

Os resultados dos cálculos da correlação na tabela 2. indica eficácia antioxidante dos compostos avaliados seguindo a seguinte sequência:

AO4 > AO3 > AO2 > AO1 > AO8 > AO7 > AO5 > AO6

A correlação exposta na tabela 3. indica a seguinte sequência de eficácia antioxidante dos compostos avaliados:

AO4 > AO3 > AO7 > AO8 > AO5 > AO7

Os resultados alcançados via método Rancimat demonstraram a mesma ordem de eficiência entre os antioxidantes comerciais e de origem da biomassa no biodiesel de soja e algodão, fato justificado pela presença igual e majoritária dos mesmo ésteres de ácidos graxos, o ácido linoleico e oleico.

Conclusão

Ficou evidenciado um aumento da estabilidade oxidativa do B100 para as formulações biodiesel/antioxidante, na proporção de 1000 ppm com aditivos antioxidantes AO1 (IONOL) e AO4 (DORF). Nos B100 de Soja e Algodão, o método Rancimat indicou que os fenólicos AO2 (BHA) e AO3 (BHT) e os sintéticos AO5, AO6, AO7 e AO8 não apresentaram bom desempenho quando comparados aos dois compostos supracitados e ao controle, B100.

Apoio: Laboratório de Combustíveis – LAPETRO, UFPI e PIBIC/CNPq/UFPI.

Referências Bibliográficas

- 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.
- JORGE, N.; RAMALHO, V. C. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. *Química. Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 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, n. 9, p. 1750–1755, 2011.

Palavras-chave: Antioxidante. Biodiesel. LCC.