



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

ESTUDOS ANALÍTICOS DE ESTABILIDADE DO BIODIESEL A PARTIR DO USO DE ANTIOXIDANTES CONVENCIONAIS E CORANTES

Ana Caroline Dias de Souza¹; Magno Aparecido Gonçalves Trindade²

UFGD-FACTE, C. Postal 533, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: anac.ds@hotmail.com

¹Bolsista de Produtividade em Pesquisa da UFGD. ²PIBIT/UFGD

RESUMO

A procura por fontes renováveis de energia a partir de oleaginosas e por técnicas de estocagem destes materiais têm crescido consideravelmente nos últimos anos, decorrente do desenvolvimento acelerado do mercado automobilístico. O biodiesel é um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, obtido por fontes renováveis com potencial para substituir combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. No entanto, diferentemente dos combustíveis derivados do petróleo, que são mais estáveis a temperaturas elevadas, mesmo na presença de oxigênio, o biodiesel é sensível à luz, sendo este sujeito à degradação por fotooxidação, mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete (¹O₂) aos ácidos graxos insaturados. Este processo oxidativo é causado pelo contato com o ar ambiente (autooxidação), exposição à luz, umidade, metais, calor e período de armazenagem. Assim, manter a qualidade do biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem é de suma importância. É possível reduzir o processo degradativo utilizando agentes externos, tais como os antioxidantes. Portanto, neste trabalho objetivou-se estudar a estabilização do biodiesel de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) após a adição do solvente azul 35 (SA-35) como aditivo estabilizante alternativo. Os parâmetros indicativos da degradação do biodiesel, sob condições térmicas, foram determinados por análises físico-químicas (a partir do seu índice de acidez e peróxido) e dienos e trienos conjugados, teste realizado por espectrofotometria no UV, detecção em 232 e 270 nm. Todas as análises realizadas forneceram indícios de que o óleo sofre degradação ao longo do período de

estocagem sob temperatura de 90 graus, no qual este processo degradativo teve maior efeito nas amostras isentas dos aditivos estabilizantes.

Palavras-chaves: Antioxidantes; Biodiesel; Estabilidade; Aditivo alternativo.

INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis tem aumentado linearmente nos últimos anos, seguindo a tendência do crescimento acelerado do mercado de veículos automotores. Nesse sentido, há um grande interesse por fontes alternativas de energia, como por exemplo, o biodiesel, que possui potencial para substituir parcial ou totalmente, o óleo diesel de origem fóssil [ANP, BIODIESEL.COM]. A utilização do biodiesel ou de misturas com o óleo diesel derivado do petróleo é promissora e oferece uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais, além de reduzir a dependência de importação do petróleo [BIODIESEL, 2009].

Com o processo de transesterificação, **Figura 1**, é possível obter o biodiesel a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais [MONYEM, 2001 e COSTA NETO, 2000]. Assim, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalizador, que pode ter caráter ácido, básico, metálico ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol [FERRARI, 2005]. Todo óleo vegetal pode ser convertido em biodiesel, uma vez que, o perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa decorrente da quantidade de ácidos graxos insaturados [ROBEY, 1994].

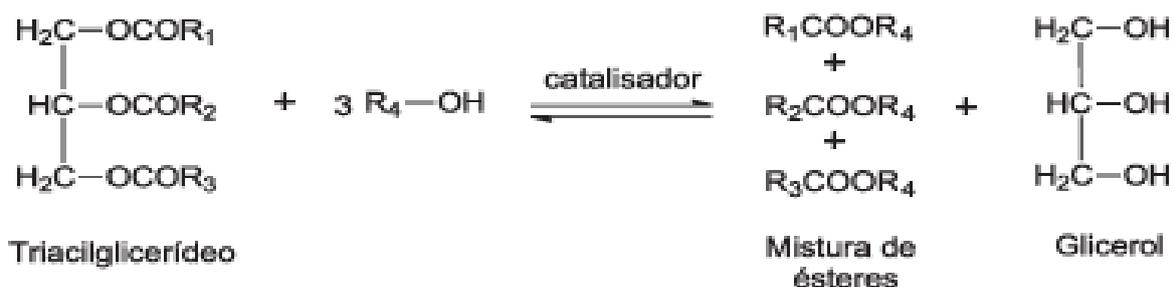


Figura 1: Processo de transesterificação de triacilgliceróis (triacilglicerídeo)

Estudos relacionados à estabilização de óleos utilizados na produção de biodiesel são relevantes e de suma importância para o desenvolvimento do biocombustível. Isto decorre do fato de que os lipídios são constituídos por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis entre outras substâncias, sendo a maior parte destes constituintes oxidáveis em diferentes graus [BERSET, 1996]. Dentre estes, os ácidos graxos insaturados são os compostos mais susceptíveis ao processo degradativo [COSGROVE,

CHURCH e PRYOR, 1987]. Este processo, bem como outras alterações nas propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, são decorrentes da exposição a luz, ao ar, umidade, metais, calor e período de armazenagem. No entanto, é possível retardado este processo adicionando ao óleo agentes externos, tais como os antioxidantes que, são empregados especialmente para aumentar a estabilidade do óleo.

Os agentes antioxidantes impedem ou dificultam as reações de oxidação, capazes de destruir o radical livre hidroxila ou ânion radical superóxido, responsáveis pelo processos degenerativos [CADENAS et al., 2002]. A ação dos agentes antioxidantes no óleo é capturar espécies radiculares livres formados durante processos oxidativos, interrompendo a reação em cadeia, favorecendo a estabilidade. Estes antioxidantes em geral contem grupos amins ou hidroxilas com elétrons de valência livres que são mais eletroativos que os ácidos graxos insaturados e, desta forma a oxidação ocorre possivelmente pela remoção do elétron de ressonância presentes nesses antioxidantes. Substâncias com características antioxidantes tais como, t-butilhidroquinona (TBHQ), hidróxi-tolueno butilado (BHT), α -tocoferol, entre outras, têm sido empregadas como aditivos para aumentar a estabilidade e, conseqüentemente, prevenir o alto índice de acidez em decorrência desse processo [FERRARI, SOUZA, 2009; MAZZETO et al., 2009; MONTEIRO et al., 2008; FERRARI, SOUZA, 2009; MORETO, FETT, 1998]. A Figura 2 reúne alguns dos compostos antioxidantes tradicionalmente empregados para estabilização, que na grande maioria são utilizados como aditivos conservantes para alimentos, cosméticos, remédios e borracha entre outros.

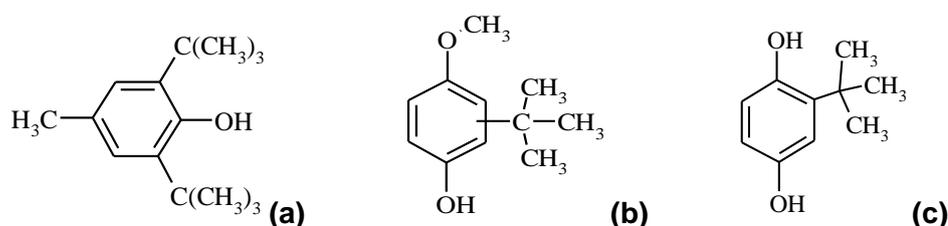


Figura 2: Fórmula estrutural de alguns antioxidantes encontrados na literatura: (a) butil-hidroxitolueno (BHT), (b) butil-hidroxi-anisol (BHA), (c) terc-butil-hidroquinona (TBHQ).

Conforme mencionado anteriormente a oxidação ocorre a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados presentes em óleos vegetais. Além disso, os íons metálicos e a incidência de luz, durante o processo de armazenamento e manuseio, podem atuar como catalisadores e acelerar esse processo oxidativo, constituindo em mais obstáculos a serem contornados. Portanto, o uso de corantes como aditivo estabilizante pode ser avaliado de forma inovadora, uma vez que os corantes são altamente efetivos na absorção da radiação eletromagnética. Entre as diversas classes de corantes existentes no mercado mundial de tinturas

os azocompostos e antraquinonas são os mais empregados [TRINDADE, 2011]. De acordo com a Figura 3, é possível analisar que a estrutura do Solvente Azul 35 (SA-35) é favorável para atuar como antioxidante em função de sua facilidade de se oxidar em atmosfera de oxigênio, além de ser hábil para complexação com metais bem como altamente efetivo na absorção da radiação eletromagnética. Portanto, considerando estes aspectos favoráveis, neste trabalho tem-se como objetivo estudar a estabilidade do biodiesel de Nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) mediante a adição do SA-35 individualmente e juntamente com o antioxidante TBHQ e acompanhar a degradação do mesmo, em estufa, sob temperatura controlada.

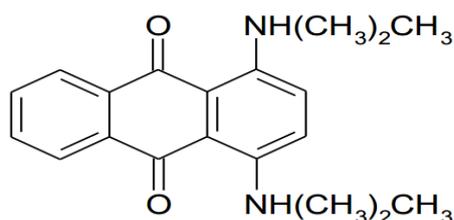


Figura 3: Fórmula estrutural do corante Solvente Azul 35 (SA-35).

MATERIAIS E METODOS

Estudos da Avaliação da Estabilidade Oxidativa

As amostras foram obtidas a partir da extração e transesterificação do óleo de Nabo Forrageiro (NF). Realizou-se a aceleração do processo de oxidação submetendo as amostras em estufa com temperatura controlada de 90 °C por 2.184 horas. Para acompanhamento deste processo, quatro amostras foram preparadas com os aditivos de interesse, cujas amostras e concentrações nas mesmas foram: (Amostra 1) corante SA-35 (10 mg L⁻¹) + TBHQ (50 mg L⁻¹); (Amostra 2) SA-35 10,0 mg L⁻¹; (Amostra 3) TBHQ 500 mg L⁻¹ e (Amostra 4) isenta dos aditivos. Durante este processo oxidativo foram coletadas alíquotas, a cada 168 horas, e determinou-se os parâmetros de estabilidade mediante análises realizadas de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e metodologias reportadas na literatura [FERRARI, SOUZA, 2009; LUTZ, 1985; MORETO, FETT, 1998].

Índice de acidez (IA)

A degradação dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e presença de luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres [LUTZ, 1985].

Logo, com a análise deste parâmetro pode-se obter o estado de conservação do biodiesel, em que se define qual a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres em um grama da amostra. Neste caso, foram pesados cerca de 2,0 g da amostra de biodiesel, em Erlenmeyers, e adicionados, a seguir, solução de solventes apropriados para dissolução e diluição da mesma. Em seguida, as amostras foram tituladas com solução de NaOH ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$) até obter a relação estequiométrica entre os ácidos livres presentes no biodiesel e a solução da base. Para realização desta análise, utilizou-se o método clássico de titulação via indicador fenolftaleína.

Índice de Peróxido (IP)

Nesta análise determina-se o índice de peróxido pela adição de iodeto de potássio saturado a amostra. Os íons iodeto reagem com os peróxidos produzindo I_2 , este na presença de amido, como indicador, ficará azul. Quando empregado a titulação clássica com solução de tiosulfato de sódio, agente oxidante, o iodo é reduzido a I^- , causando a perda da cor [BACCAN et al., 1985]. Assim, a quantidade de titulante consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra [ALMEIDA, 2007]. Para realização de tal análise, pesou-se aproximadamente, 2,50 g da amostra de biodiesel contendo o antioxidante de interesse em frasco Erlenmeyer - dissolveu-se em solvente apropriado e após repouso por um minuto – titulou-se com solução de tiosulfato de sódio ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$) sob agitação constante. Para obter resultados comparativos, o procedimento foi repetido para amostras de óleo isenta dos aditivos estabilizantes de interesse.

Medidas de Absorbância Específica no UV

Além da determinação do índice de peróxido e acidez pelo método titulométrico convencional, também foram quantificados os produtos da oxidação (dienos e trienos) pelo método espectrofotométrico IUPAC, adaptado para este teste [ALMEIDA, 2007 e LUTZ, 1985]. O método permite determinar a absorbância do biodiesel em comprimentos de onda do espectro ultravioleta, cujo resultado fornece indicação de seu grau de oxidação. A oxidação de ácidos graxos poliinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absorvidade na região do espectro ultravioleta, na qual compostos contendo dienos ou trienos apresentam alterações na posição de suas duplas ligações, resultado da isomerização e conjugação [ALMEIDA, 2007 e LUTZ, 1985]. Assim sendo, a formação de dienos e trienos é proporcional à presença de oxigênio e, conseqüentemente, a formação de peróxidos durante os estágios iniciais de degradação. Os produtos da oxidação possuem espectros característicos na região ultravioleta, intensa absorção em aproximadamente 232 e 270 nm.[ALMEIDA, 2007 e LUTZ, 1985].

RESULTADO E DISCUSÃO

Observou-se que na análise do Índice de peróxido, houve um aumento significativo para a amostra de biodiesel isenta dos aditivos na primeira etapa de análise, abaixo de 800 horas, indicando que a formação de peróxidos ocorreu rapidamente após o período de armazenamento sob temperatura de 90 °C (Fig. 4). Para a amostra de biodiesel acrescido da mistura do corante SA-35 (10 mg L⁻¹) e do TBHQ (50 mg L⁻¹), verificou-se que houve desempenho degradativo semelhante a da amostra acrescida apenas do corante SA-35 (em concentração de 10 mg L⁻¹) e da amostra contendo apenas o TBHQ (500 mg L⁻¹). Entretanto, cabe salientar que, após o período inicial de degradação todas as amostras apresentaram resultados semelhantes, indicando que as mesmas sofreram uma rápida degradação sobre 90 °C. Além disso, destaca-se que estes resultados são indicativos de que a temperatura de exposição das amostras juntamente com o intervalo longo entre cada análise, foram parâmetros que contribuiriam negativamente neste estudo.

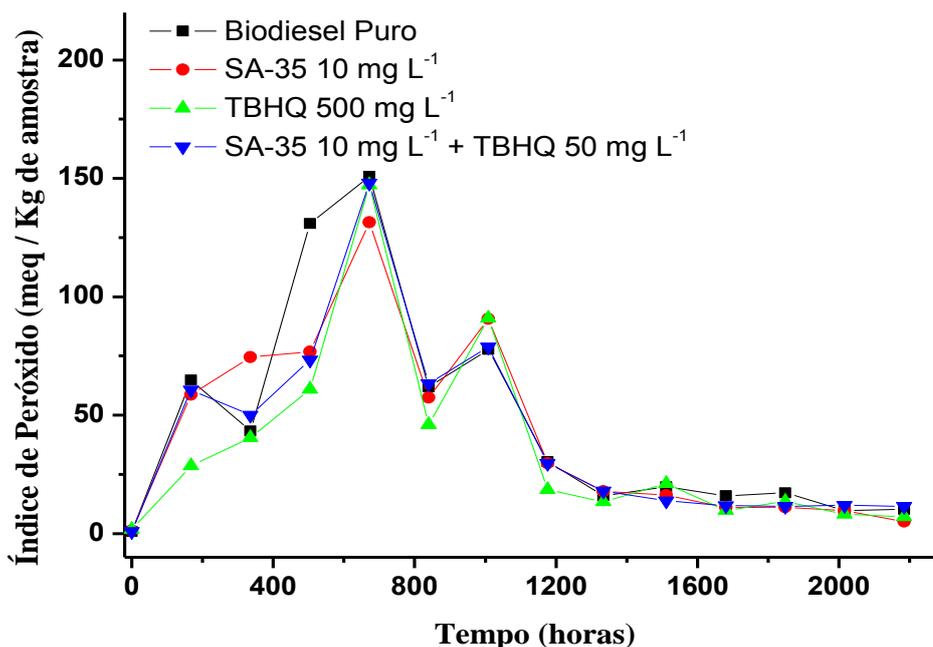


Figura 4. Variação do índice de peróxido ao decorrer do tempo de estocagem, em estufa, sob temperatura controlada de 90 °C para degradação do biodiesel de Nabo Forrageiro puro, contendo antioxidante TBHQ 500 mg L⁻¹, contendo antioxidante TBHQ 50 mg L⁻¹, contendo SA-35 10 mg L⁻¹ e o sinergismo do SA-35 10 mg L⁻¹ e TBHQ 50 mg L⁻¹ após um período de 2.352 horas (98 dias).

O aumento de peróxidos faz com que o índice de acidez aumente. Isto provém do fato de que os ésteres são oxidados para formação de peróxidos que, conseqüentemente, influenciam

nas reações de oxidação durante a formação de ácidos via aldeídos. Na amostra isenta de aditivos, observou-se que a degradação ocorreu com maior rapidez que aquela contendo corante SA-35 10,0 mg L⁻¹ (**Fig. 5**) na etapa inicial de degradação, cujo índice de acidez aumenta devido a degradação oxidativa e demonstrando a suscetibilidade à oxidação quando submetido ao aquecimento sob temperatura de 90 °C. Entretanto, as amostras de biodiesel acrescido do corante SA-35 10,0 mg L⁻¹ e antioxidante sintético TBHQ 50,0 mg L⁻¹, apresentou um comportamento semelhante ao da amostra contendo o TBHQ 500,0 mg L⁻¹ na etapa inicial de degradação, indicando eficiência satisfatória quando comparado ao óleo isento de aditivos.

É importante destacar que o corante SA-35 usado individualmente e na mistura com o TBHQ apresentou uma significativa diminuição da degradação, mesmo em baixíssima concentração. Isso pode ser verificado nos estágios iniciais de degradação com tempo de estocagem, em estufa, abaixo de 800 horas. No entanto, após esta etapa inicial verificou-se que os parâmetros de degradação permaneceram equivalentes em todas as amostras. O fato das amostras se encontrarem armazenadas em frascos que possibilitou a rápida degradação sob temperatura elevada de 90 °C pode ser considerado ponto crucial para explicação de tais resultados obtidos. Portanto, os estudos iniciais evidenciaram que a combinação de um potente agente antioxidante (TBHQ) com um agente quelante eficaz (SA-35) aliada a sua alta capacidade de absorção da luz, pode ser uma alternativa altamente eficaz para impulsionar a estabilização do biodiesel e garantir um maior tempo de armazenamento. Contudo, se faz necessário realizar determinadas adaptações na metodologia aplicada para determinação dos parâmetros degradativos.

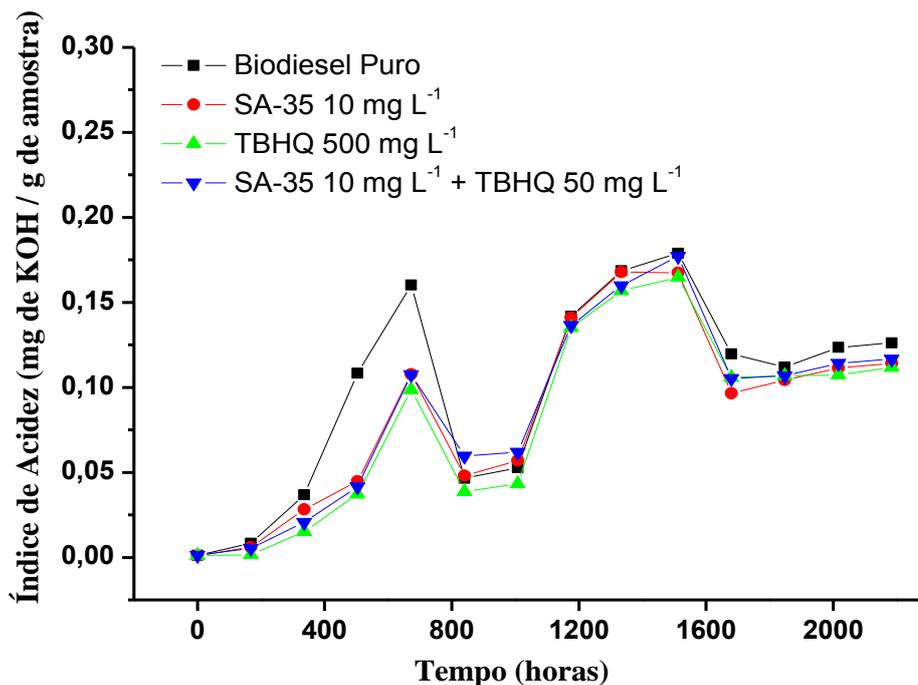


Figura 5. Variação do índice de acidez ao decorrer do tempo de estocagem, em estufa, sob temperatura controlada de 90 °C para degradação do biodiesel de Nabo Forrageiro puro, contendo antioxidante TBHQ 500 mg L⁻¹, contendo antioxidante TBHQ 50 mg L⁻¹, contendo SA-35 10 mg L⁻¹ e o sinergismo do SA-35 10 mg L⁻¹ e TBHQ 50 mg L⁻¹ após 2.352 horas (98 dias).

A resistência à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de estocagem do biodiesel, uma vez que o biodiesel contendo ésteres de ácidos graxos insaturados (linoléico e linolênico) são suscetíveis à oxidação. Esses ésteres, sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, induzem o biodiesel ao processo oxidativo (formação de radicais livres, combinação com oxigênio, formação e clivagem de peróxidos nas insaturações, liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos e polímeros). Esses produtos causam corrosão no motor e obstrução nos filtros e sistema de injeção, portanto o biodiesel durante o armazenamento fica susceptível a degradação de alguns dos seus constituintes comprometendo a sua qualidade. De acordo com a **Tabela 1**, pode-se verificar que a amostra controle (amostra A) isenta do aditivo de interesse sofreu um processo degradativo maior comparado às demais amostras, indicando a formação de produtos que aumentaram a absorvância do biodiesel, decorrente das conjugações de insaturações. As amostras contendo os aditivos de interesse forneceram indícios de degradação inferior compara a amostra controle. Portanto, o corante solvente (SA-35) pode ser considerado como alternativa viável na estabilização do biodiesel, uma vez que a amostra contendo apenas o corante obteve um valor inferior à amostra A.

Tabela 1. Determinação dos parâmetros indicativos da degradação do biodiesel de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), sob temperatura controlada de 90 °C durante 1.680 horas (70 dias), por meio da quantificação dos dienos e trienos conjugados, teste realizado por espectrofotometria no UV, detecção em 232 e 270 nm. Amostra A: controle (ausência da combinação), Amostra B: presença de 10 mg L⁻¹ de SA-35, Amostra C: 500 mg L⁻¹ de TBHQ e Amostra D: 10 mg L⁻¹ de SA-35 + 50 mg L⁻¹ de TBHQ.

Tempo / h	Absorbância (270 nm)				Absorbância (232 nm)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
0	0,009	0,002	0,005	0,002	0,028	0,020	0,029	0,011
168	0,012	0,008	0,004	0,006	0,057	0,037	0,016	0,035
336	0,031	0,030	0,030	0,028	0,108	0,104	0,106	0,125
504	0,032	0,027	0,030	0,029	0,139	0,108	0,146	0,115
672	0,027	0,028	0,024	0,029	0,139	0,178	0,119	0,149
840	0,027	0,022	0,023	0,024	0,113	0,104	0,118	0,096
1.008	0,018	0,018	0,021	0,021	0,076	0,087	0,090	0,079
1.176	0,027	0,021	0,024	0,026	0,107	0,090	0,100	0,109
1.344	0,026	0,027	0,028	0,026	0,090	0,103	0,115	0,096
1.512	0,047	0,037	0,032	0,037	0,136	0,112	0,104	0,160
1.680	0,009	0,002	0,005	0,002	0,028	0,020	0,021	0,011

CONCLUSÕES

As amostras contendo a mistura SA-35 (10 mg L⁻¹) + TBHQ (50 mg L⁻¹) apresentaram resultados promissores e pode ser uma alternativa viável na estabilização do biodiesel de Nabo forrageiro (*Raphanus sativus L*). Isto, pode ser visualizado avaliando as amostras contendo o corante (SA-35), as quais possuíram baixo índice de acidez e peróxido no inicial da etapa de degradação, indicando uma menor susceptibilidade ao processo degradativo frente às condições de estocagem e formação de peróxidos. Entretanto, estudos complementares serão necessários para complementar tais resultados e para desenvolvimento de uma metodologia adequada com a finalidade de solucionar problemas encontrados neste trabalho. No entanto, é possível observar que os resultados preliminares fornecem indícios de que o corante (SA-35) poderá ser utilizado para auxiliar na conservação do biodiesel durante processo de manipulação e armazenagem, mesmo em condições de temperatura superior a 90 °C.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, CAPES, FUNDECT e UFGD.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P2482000.pdf>. Acesso: Ago. 2009.

ALMEIDA, A.A.FA. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. p. 76, 2007.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. et al. Práticas de laboratório. In: BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. et al. química analítica qualitativa elementar. Campinas: Ed. Unicamp. Cap. 8, p. 154-212, 1985.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E.; Sciences des aliments. vol. 16, p. 219, 1996.

BIODIESEL. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso: Ago. 2009.

BIODIESELBR.COM. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>. Acesso: Ago. 2009.

CADENAS, E.; PACKER, L. Handbook of Antioxidants, 2nd ed., New Work: Marcel Dekker. p.707, 2002.

COSGROVE, J. P.; CHURCH, D. F.; PRYOR, W. A.; Lipids. vol. 22, p. 299, 1987.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F.; Quím. Nova. vol. 23, p. 531, 2000.

FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. Quím. Nova. vol. 32, p. 106-111, 2009.

LUTZ, A. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3ª ed., São Paulo. p. 595-603, 1985.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de Biodiesel, 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006

MAZZETO, S.E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Quím. Nova. v. 32, p. 732-741, 2009.

MONTEIRO, M.R. et al. Talanta. vol. 77, p. 593-605, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Varela. p. 150, 1998.

ROBEY, W.; SHERMER, W.; Feed Mix. vol. 2, p. 22, 1994.

STAVINOHA, L. L.; HOWELLI, S. Em Potential Analytical Methods for Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends, em Soc. Automot. Eng. Spec. Publ. SP - 1482, Alternative Fuels; 1999, Society of Automotive Engineers: Warrendale, p.79-83, 1999.

TRINDADE, M.A.G.; STRADIOTTO, N.R.; ZANONI, M.V.B. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. Quím. Nova. vol. 34, p. 1683-1691, 2011.