



Síntese de antioxidantes para aplicação em Biocombustíveis

Hélon Ricardo da Cruz Falcão¹, Jose Ribeiro dos Santos Junior², Francisco Cardoso Figueiredo², Brandão da Silva³

¹Professor do Instituto Federal do Maranhão – Campus Caxias – IFMA. e-mail: helsonricardo@ifma.edu.br

²Professor da Universidade Federal do Piauí – UFPI. ³Aluno de Doutorado do Programa Renorbio –UFPI.

1. RESUMO: O uso do biodiesel surge como promissor entre os biocombustíveis, sendo derivado de oleaginosas ou gorduras animais, é composto por ésteres alquílicos que pode substituir total ou parcialmente o diesel em motores ciclodiesel. Entretanto, quando derivado de oleaginosas que apresentam em sua composição química uma quantidade significativa de ácidos graxos insaturados, por exemplo, linoléico (C18:2), é susceptível a degradação oxidativa através de reações mediadas por calor e traços de metais, principalmente na presença de oxigênio. O objetivo do trabalho é utilizar compostos fenólicos, (líquido da castanha de caju – LCC) técnico, submetido à reação eletroquímica para testes antioxidantes. A síntese antioxidante foi realizada através de uma reação eletroquímica e utilizaram-se as técnicas de DPPH e FT-IR para caracterizar os antioxidantes. O Biodiesel foi preparado através de uma reação de transesterificação e foi realizada sua caracterização físico-química. O método empregado na preparação do antioxidante é de baixo custo e a atividade antioxidante se mostrou efetiva quando aplicada no biocombustível de acordo com a análise através do Rancimat, estabilidade adequada exigida de acordo com a Norma da ANP.

Palavras-chave: antioxidantes, biodiesel, reação eletrolítica

2. INTRODUÇÃO

Um dos principais métodos encontrados para minimizar a dependência dos combustíveis fósseis é o uso do biodiesel. Combustível renovável, biodegradável e menos agressivo ao meio ambiente. Em sua produção, se bem orquestrada, traz vantagens econômicas, sociais e ambientais. Desde o cultivo da matéria-prima até a sua distribuição, o uso do biodiesel é atrelado a inclusão social e geração de emprego no campo.

A forma mais comum de síntese do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, conhecida como reação de transesterificação em fase homogênea (KNOTHE, VAN GERPEN et al., 2005; PARENTE, 2003; POLAVKA, et al., 2005).

Atualmente mais de 70% dos óleos do mundo são oriundos de 4 espécies vegetais, soja, dendê, girassol e canola (EMBRAPA SOJA, 2011) e a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando o metanol e um catalisador alcalino (CANAKCI, M; VAN GERPEN, J. 2001), porém, todos os óleos vegetais, da categoria de óleos fixos ou triacilgliceróis, podem ser transformados em biodiesel.

Fatores como geografia, clima e a economia definem o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis (FERRARI, et al., 2005). Assim, nos Estados Unidos o óleo de soja é considerado matéria-prima primordial, enquanto nos países tropicais é o óleo de palma. Dentre as matérias-primas incluem-se (soja, dendê, algodão, girassol, canola, babaçu). Na Alemanha a produção de biodiesel utiliza o óleo de colza, enquanto na malásia utiliza-se o óleo de palma (FERRARI et al., 2005).

No Brasil as oleaginosas (óleos vegetais) mais comuns são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma (PENILDO, 1981). Sendo a soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande de óleo, quase 90% de óleo produzido no Brasil provém dessa leguminosa (FERRARI, et al., 2005).

A soja aparece como a oleaginosa preferida para a síntese de biodiesel no Brasil por sua ampla extensão territorial plantada, e por apresentar um cultivo, manejo e industrialização reconhecida mundialmente. Contudo, o óleo de soja apresenta baixa estabilidade oxidativa por apresentar uma alta quantidade de ácidos linoléicos (radicais alquila com 18 carbonos e duas ligações duplas) em sua



composição química, o que torna seus derivados instáveis e favorece sua autooxidação, podendo haver formação de compostos que o degradam, como ácidos, cetonas, aldeídos, peróxidos e alcoóis.

Como o biodiesel é composto por lipídios e existe uma tendência de se adicionar biodiesel ao diesel de petróleo, o problema da autooxidação ou degradação oxidativa toma maiores proporções, aumentando a necessidade de aditivos cada vez mais eficientes. Portanto, a estabilidade do biodiesel depende da natureza dos triacilgliceróis presentes nos óleos utilizados em sua produção, do grau de insaturação dos ésteres que o compõem, do processo de produção adotado, da umidade, temperatura, luz e até da presença de antioxidantes como carotenos (FERRARI; SOUZA, 2009; LUTTERBACH, et al., 2007).

Para difundir o uso do biodiesel como combustível renovável é necessário que haja inovações tecnológicas que aumentem sua resistência frente à oxidação e longos tempos de estocagem.

O fenômeno da oxidação pode ser evitado por vários métodos, incluindo a prevenção do acesso ao oxigênio, controle de baixas temperaturas, inativação de enzimas catalisadores e retirada de traços de metais, redução da pressão de oxigênio e uso de embalagens adequadas. Outro método importante para evitar a oxidação é o uso específico de aditivos que inibem a oxidação. Tais inibidores representam uma classe de substâncias que variam amplamente de estruturas químicas, e apresentam diversos mecanismos de reação (YANISHLIEVA, et al., 2001).

A classe de aditivos ou compostos conhecidos como antioxidantes são utilizados para retardar ou mesmo inibir uma reação de oxidação de moléculas orgânicas com o oxigênio atmosférico. Sendo que a maioria é de origem sintética. Contudo, em pesquisas recentes (ARAUJO, et al., 2010; SILVA, et al., 2006) mostraram que o líquido extraído da castanha de caju pode ser utilizada como antioxidante e/ou lubrificante, pois agregam em sua constituição compostos fenólicos.

Anacardium occidentale L. é o nome científico da planta que dá origem a amêndoa da castanha de caju (ACC), é um aquênio de comprimento e largura variável, casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, repleto de um líquido escuro quase preto, caústico e inflamável, chamado de líquido da castanha de caju – LCC, (MAZZETTO, et al., 2009) conhecido internacionalmente como *Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)*. É um líquido castanho escuro e é uma das fontes mais ricas em fenóis. O LCC é utilizado em diversas indústrias, tais como: fabricação de tintas, vernizes, plastificantes, dentre outras. Por ser rico em constituintes fenólicos o LCC apresenta-se como um potencial antioxidante ainda pouco explorado.

Na busca por inovações tecnológicas para sanar o problema da oxidação do biodiesel, nesse trabalho utilizou-se compostos fenólicos (líquido da castanha de caju - LCC) técnico, submetido a uma reação eletroquímica em diferentes meios eletrolíticos para síntese de antioxidantes e aplicação em biocombustíveis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados para a síntese do antioxidante via eletrólise, os seguintes recursos: O líquido da castanha do caju (LCC – técnico) como precursor, doado pela fábrica de castanha EUROPA – (Altos – PI). Eletrodos de aço inox 304. Como reagentes: álcool metílico, hidróxido de amônio, cloreto de amônio e trietilamina todos da marca VETEC.

Como materiais para a síntese eletrolítica utilizou-se: cuba eletrolítica, fonte de energia, agitador magnético.

Foram utilizados para a síntese do biodiesel via transesterificação alcalina, os seguintes recursos: óleo de soja refinado, metanol, ácido sulfúrico e sulfato de sódio anidro da marca VETEC e hidróxido de sódio da marca MERK.

Como materiais para a síntese do biodiesel utilizou-se: balão de fundo chato 500 mL, agitador magnético com aquecimento.

Os antioxidantes foram preparados através da reação eletrolítica do LCC técnico, dissolvido em álcool metílico na presença de eletrólitos. A reação eletrolítica foi realizada numa cuba eletrolítica com dois eletrodos de aço inoxidável 304, na qual passou uma corrente de 5 ampères pela solução num intervalo de duas horas com agitação constante. Utilizou-se a proporção 10:100:10 (m/m) de LCC técnico, álcool metílico e eletrólitos, respectivamente. Os eletrólitos utilizados foram cloreto de



amônio, hidróxido de amônio, acetato de amônio, oxalato de amônio e trietilamina, e para cada síntese utilizou a proporção desejada com um eletrólito diferente. Ao fim da reação eletrolítica, o produto foi levado a um banho de glicerina e água, com intuito de evaporar o metanol por completo a uma temperatura de 70 °C.

Os antioxidantes foram caracterizados de acordo com as seguintes técnicas abaixo:

DPPH

A técnica de atividade sequestrante de radicais DPPH (1,1 – difenil – 1, 2 - picrilhidrazila) foi determinada de acordo com o método (YEN, et al., 2005). A amostra de antioxidante foi diluída em etanol a 0,0125; 0,025; 0,05 e 0,1 g dL⁻¹. Em 4 mL da amostra foi adicionado 1 mL de DPPH. (0,5 mmol.L⁻¹) igualmente diluído em etanol. A mistura foi acondicionada em tubo de ensaio âmbar e agitada. Decorridos 30 min, foi realizada a leitura a 517 nm.

Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise de absorção na região do infravermelho foi realizada em equipamento Vertex 70 – Bruker, através de medidas ATR – attenuated total reflectance.

O biodiesel foi preparado através da reação de transesterificação realizada em um balão de fundo chato (reator) de 500 mL, provido de aquecimento em uma chapa aquecedora e agitação mecânica. O óleo (200 g) foi previamente aquecido a uma temperatura de 45 °C antes de iniciar a reação de transesterificação, paralelamente preparou-se a solução de 44 g de metanol anidro e 1,5 g de hidróxido de sódio, que posteriormente foi transferido para o reator contendo o óleo aquecido, estabelecendo-se o início da reação. Após 60 minutos de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação de 500 mL, onde foi decantada a fase superior (1) composta pelos ésteres (biodiesel) e a fase inferior (2) composta por glicerina, excesso de álcool e catalisador. Posterior a separação, a fase 1 foi lavada de 3 a 4 vezes com porções de 20 mL de água cada. Depois de lavado, a mistura de ésteres metílicos foi aquecida a 100 °C para secagem da água.

O biodiesel foi caracterizado de acordo com as seguintes técnicas abaixo:

Caracterização físico-química

As caracterizações físico-químicas foram realizadas com a finalidade de verificar a síntese e características dos ésteres metílicos produzidos. Viscosidade, teor de água, acidez e glicerina são padrões que confirmam a síntese, além da necessidade de correção para que o biodiesel seja comercializado.

Teste em Rancimat

Para determinação da estabilidade à oxidação do biodiesel obteve-se cinco amostras de biodiesel, sendo que as concentrações de antioxidantes variaram entre 100 e 5000 ppm (LCC eletrolisado, LCC eletrolisado na presença dos seguintes eletrólitos: cloreto de amônio, hidróxido de amônio, acetato de amônio, oxalato de amônio e trietilamina), bem como a amostra controle, ao qual não foi adicionado nenhum antioxidante. As análises foram realizadas no equipamento Rancimat, modelo 617, à temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Os 3 g de amostras utilizados foram pesados nos frascos do Rancimat. A oxidação foi induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante. Os produtos voláteis da reação, os quais estavam difundidos no ar, foram coletados em água destilada e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta. Tais compostos foram expressos através de uma curva na qual o período de indução pode ser calculado pela intersecção de duas linhas: a tangente de inclinação e a outra tangente nivelada à curva.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese de antioxidantes

A Figura 1 mostra como foi realizado a síntese dos antioxidantes, baseados na reação eletrolítica do Líquido da Castanha de Caju (LCC) em meio alcoólico e em presença de eletrólitos: cloreto de amônio, hidróxido de amônio, acetato de amônio, oxalato de amônio e trietilamina, utilizando uma fonte de energia, agitação e uma concentração molar adequada.



Figura 1 – Processo em batelada da síntese de antioxidante através da reação eletrolítica do LCC em meio alcoólico.

Estudo de atividade antioxidante

O antioxidante baseado na reação eletrolítica do LCC técnico em meio alcoólico na presença de trietilamina apresenta uma atividade antioxidante de porte razoável frente ao radical DPPH, Figura 2. Em menos de 5 minutos conseguiu diminuir a degradação do DPPH em quase 25%, o que garante sua cinética rápida e uma atividade considerável.

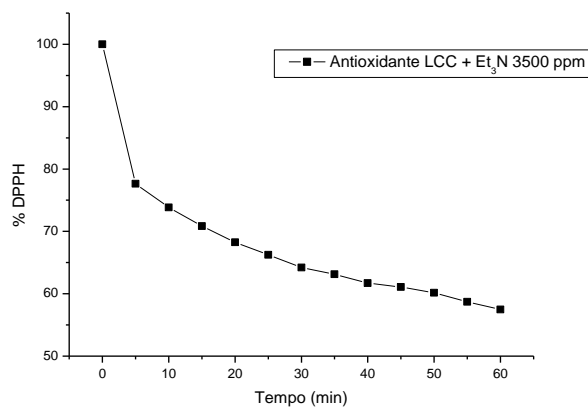


Figura 2 – Estudo de atividade antioxidante LCC técnico em meio alcoólico na presença de trietilamina frente ao radical DPPH.

O antioxidante de LCC técnico mostrou-se eficaz ao reduzir o radical DPPH (difenilpicrilhidrazila). Contudo, a atividade antioxidante varia sobremaneira entre sistemas, podendo o antioxidante ser mediano ou excelente dependendo do sistema em que se encontra, por exemplo, Araújo, et al., (2010) ao utilizar LCC in natura aumentou o tempo de indução significativamente do biodiesel de *Dipterix lacunifera*. No presente trabalho quando foi utilizado LCC técnico como antioxidante para um biodiesel de soja, não foi observado aumento significativo do seu tempo de indução. Contudo, o antioxidante de LCC com trietilamina teve pouca variação após 5 minutos atingindo um máximo de 40% de consumo de DPPH em 60 minutos.

Espectroscopia na região no Infravermelho

A análise foi utilizada para investigar os compostos formados no processo eletroquímico, através do reconhecimento das absorções características dos grupos funcionais.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros, contudo, possui a limitação a identificação de bandas características de grupos funcionais. Então, faz-se necessário utilizar outras técnicas de identificação de sinais com o intuito de elucidação de estruturas.

A Figura 3 ilustra os espectros da região do infravermelho das amostras LCC técnico e antioxidante de LCC técnico em meio alcoólico na presença de trietilamina, que apresentaram bandas muito semelhantes entre si, sendo as principais bandas observadas para todas as amostras foram uma

em 3500 cm^{-1} como consequência dos grupos-OH (fenol) e sinais fortes entre $2850 - 3052\text{ cm}^{-1}$ das deformações axial de CH, CH₂- e CH₃-, deformação axial C-H de aromáticos.

Tabela 1 – Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
699	Deformação C=C do anel
753-815	Deformação angular C-H do anel
1150-1260	Deformação angular de C-O
3052	Estiramento de C-H de aromáticos
1590 1254 1100	Deformação de C=C do anel Deformação angular de C-O-C Deformação angular de C-O-C
2850-3050	Estiramento de CH, CH ₂ e CH ₃
3250	Estiramento de O-H

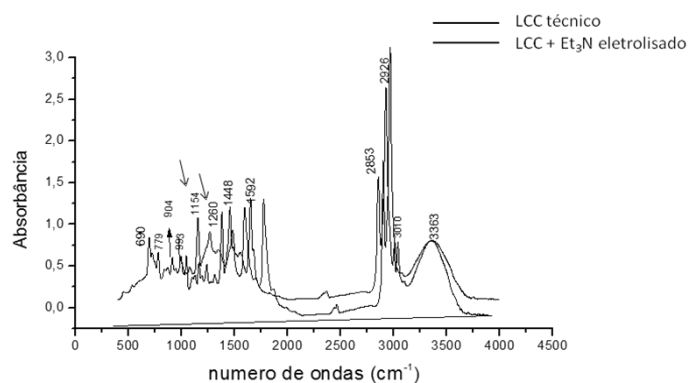


Figura 3 – Espectros na região de infravermelho do LCC técnico e antioxidante de LCC com trietilamina.

O biodiesel foi caracterizado de acordo com a Resolução 042 da ANP de 07/2010 e os resultados sugerem que o biodiesel encontra-se em condições para uso.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos do biodiesel de soja.

PROPRIEDADE ANALISADA	MÉTODO DE ANÁLISE	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO ANP 07/2010	RESULTADO OBTIDO	
				B1	B2
Viscosidade Cinética á 20 °C	ASTMD 445	mm ² s	3,000 á 6,000	4,95	4,99
				7	7
Teor de Ester	EN 14103	% massa	96,5 Mín.	98,1	97,2
Índice de Acidez	ASTMD 664	mg de KOH	0,50 Max.	0,42	0,44
Glicerol Livre	ASTMD 6584	% massa	0,02 Max.	0,01	0,02
Estabilidade à oxidação	EN 14112	Tempo de indução	6h Mín.	4,56	2,30

Avaliação da estabilidade à oxidação

Os antioxidantes foram testados diretamente no biodiesel e avaliados de acordo com a norma EN 14112 da ANP, que utiliza o Rancimat para quantificar a estabilidade oxidativa. A Figura 4 mostra a estabilidade do biodiesel somado ao antioxidante de LCC baseado na reação eletrolítica com trietilamina. Além de apresentar biodiesel somado a LCC técnico e uma amostra branco. O antioxidante possui atividade que varia de acordo com seu tempo de indução. Quanto maior o tempo de indução, maior a atividade antioxidante.

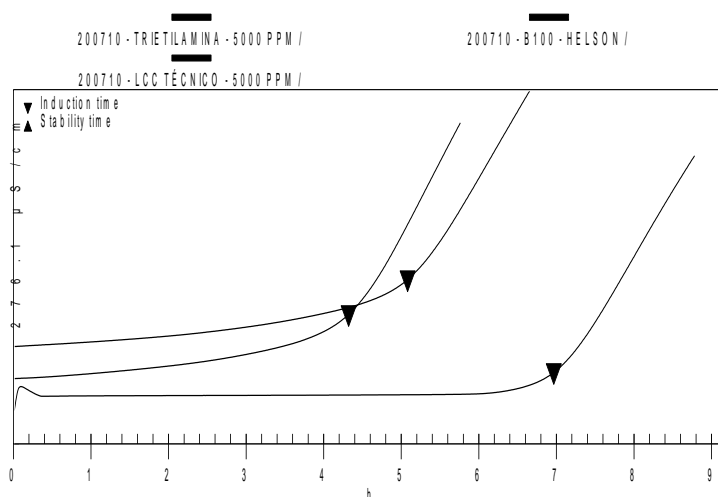




Figura 4 – Estabilidade à oxidação do biodiesel sem aditivos, biodiesel com LCC técnico e biodiesel com antioxidante de LCC com trietilamina.

6. CONCLUSÕES

A reação eletrolítica foi eficiente, pois, se bem orquestrada em sua utilização para síntese de antioxidantes, traz vantagens para o meio ambiente, diminui a quantidade de resíduos fenólicos no meio, habilita a cultura do caju e gera lucros.

A reação eletrolítica se mostrou eficiente por ser inovadora, por não necessitar de purificação, por aumentar a atividade antioxidante do LCC técnico na presença de trietilamina ao modificar a composição química do LCC técnico, além da síntese de ésteres metílicos, facilitando a solubilização do antioxidante ao biodiesel.

A síntese é de baixo custo e apresenta um procedimento simples, possuindo aplicação imediata e com eficiência nos resultados.

A metodologia para síntese mais adequada é possuir concentração entre LCC técnico, álcool metílico e trietilamina na proporção de 1:10:1, numa temperatura de 30 °C, a pressão atmosférica, com tempo reacional de 2 horas, agitação constante e energia cedida de 5 ampères (5A).

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H., **Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: Preparação, caracterização, e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação.** Química Nova, v.33, n.8, p.1671-1676, 2010.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Transactions of the ASABE**, v.44, n.6, p.1429-1436, 2001.
- EMBRAPA SOJA, 2011. www.cnpso.embrapa.br, em janeiro de 2011.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., **Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L., **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes.** Química Nova, v.32, n.1, p.106-111, 2009.
- KNOTHE, G., J. VAN GERPEN, **The biodiesel handbook**, AOCS press Champaign, 2005.
- LUTTERBACH, M.; BARRETO, A.; TOMACHUK, C. R.; FERRAZ, O. B.; CAVALCANTI, E., Avaliação da tendência a biocorrosão e da estabilidade a oxidação de biodiesel metílico de soja e mistura B5. **Biodiesel: o novo combustível do Brasil.** p.201-206, 2007.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G., Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v.32, n.3, 2009.
- PARENTE, E. J. S., **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Fortaleza, Brasil: Unigráfica, 2003.
- PENILDO, P. F. **O álcool combustível: obtenção e aplicação nos motores**, Ed. Nobel: São Paulo, 1981.
- POLAVKA, J.; PALIGOVÁ, J.; CVENGROS, J.; SIMON P., Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.82, n.7, p.519-524, 2005.



SILVA, M. C. D.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, JR., V. J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G., Avaliação do efeito antioxidante do líquido da castanha de caju (LCC) em óleo e biodiesel de mamona. **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, v.1, p.192-195, 2006.

YANISHLIEVA, N.; POKORNY, J., **Antioxidants in food: practical applications**, CRC Press, 2001.

YEN, W. J.; CHANG, L. W.; DUN, P. D., Antioxidant activity of peanut seed testa and its antioxidative component, ethyl protocatechuate, **Food Science and Technology**, v.38, n. 3, p.193-200, 2005.