ESTUDO DO EFEITO ANTIOXIDANTE DA FOLHA DE ACEROLA (*Malpighia glabra*) NA ESTABILIDADE TERMO OXIDATIVA DO BIODIESEL DE SOJA

N. F. Neuana¹, J.C.S. Barbosa¹ E.P. dos Santos², M.L.C.P. da Silva^{1*}

¹Escola de Engenharia de Lorena- USP, Departamento de Engenharia Química

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE. Laboratório Associado de Sensores e Materiais, LAS

*mlcaetano@dequi.eel.usp.br

Aceito em: 20/10/2017 Publicado em: 15/12/2017

Resumo: O biodiesel é suscetível ao processo de oxidação em relação ao diesel mineral durante a estocagem alterando suas propriedades como índice de peróxidos, viscosidade e índice de acidez, causando problemas ao motor. Sendo assim, faz-se necessária a adição de antioxidantes. Certos compostos naturais apresentam substâncias fitoquímicas (como flavonoides, vitamina C, carotenoides e polifenóis) com a capacidade de inibir o processo de degradação, aumentando assim o tempo útil dos biocombustíveis. A acerola, planta fartamente abundante no Brasil, exibe em sua composição diversas substâncias com ação antioxidante. Sabendo-se que os antioxidantes sintéticos são eficientes, porém tóxicos e não biodegradáveis e, aliado a isso pensando na sustentabilidade do homem no campo e a proteção do meio ambiente, é que se estudou a estabilidade do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola como agente antioxidante, em substituição ao antioxidante sintético. As amostras foram expostas a ação da luz ambiente e da temperatura de 60 °C, no tempo zero, 168, 504, 1176 e 1848 h, avaliando seu tempo de estocagem. Observou-se que o biodiesel aditivado com 0,015 g da folha, exposto por 1176 h à luz ambiente manteve o índice de acidez dentro das normas nacionais e internacionais, assim como após 168 h à 60°C de exposição. Resultados de termogravimetria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e de índice de acidez das amostras de biodiesel de soja puro e aditivados mostram-se concordantes e indicam que as folhas de acerola se prestam como aditivo antioxidante nas condições estudadas.

Keywords: biodiesel, estabilidade termo oxidativa, antioxidantes naturais, acerola

Introdução

A produção do biodiesel está sendo incentivada atualmente para substituir o combustível fóssil, visando a melhora do meio ambiente. O biodiesel apresenta um elevado ponto de fulgor sendo, portanto, mais seguro sob o ponto de vista de transporte, manuseio e armazenamento. Não é tóxico, é biodegradável, reduzindo assim as emissões dos gases, como monóxido e dióxido de carbono o que o torna uma fonte de energia limpa e compatível ao meio ambiente [1]. Porém, este é susceptível ao

processo de oxidação em relação ao diesel mineral durante seu período de armazenamento. Esta susceptibilidade é influenciada pela matéria-prima que lhe deu origem. A presença de ácidos graxos insaturados nos óleos faz com que o biodiesel produzido apresente também ácidos graxos insaturados na sua composição, fator que contribui para sua elevada oxidação pela exposição ao oxigênio a altas temperaturas [2].

A oxidação do biodiesel aumenta o índice de peróxidos, viscosidade, índice de iodo,

índice de acidez e depósitos de goma, causando problemas no sistema da bomba injetora, com entupimento do filtro, corrosão, fusão dos componentes em movimento, endurecimento de componentes elastômeros e depósitos de resíduos no interior do motor [3, 4]. A oxidação do biodiesel começa com a remoção do hidrogênio de um átomo de carbono para produzir um radical livre e este, por sua vez, na presença de oxigênio, tende a formar um radical peróxido. O peróxido não é tão reativo quanto o radical livre do carbono, mas facilmente abstrai um hidrogênio do carbono para formar outro radical e um hidro peróxido. O novo radical livre do carbono reage com oxigênio para continuar com o ciclo de propagação. Esta reação termina quando dois radicais livres reagem um com o outro para formar produtos estáveis, como aldeídos, ácidos carboxílicos de cadeia curta, insolúveis e goma de sedimentos [5]. A taxa de oxidação dos ésteres dos ácidos graxos depende do número de ligações duplas e da sua posição na cadeia carbônica. A oxidação do biodiesel não pode ser completamente eliminada, mas pode ser consideravelmente retardada utilizando-se antioxidantes, que são produtos químicos inibidores do processo de oxidação [6]. Os antioxidantes quimicamente compreendem os compostos fenólicos, misturas de alquilfenóis e diaminas aromáticas. Geralmente são usados como aditivos antioxidantes sintéticos. O uso de antioxidantes naturais tem sido abordado com baixa frequência na literatura [7]. Algumas ervas como o chá verde, o orégano e a erva-cidreira apresentam propriedades antioxidantes, por serem ricos em compostos como as vitaminas, os polifenóis, os flavonoides, os carotenoides e as antocianinas [8]. A acerola é uma planta tropical pertence à família *Malpighiaceae*, nativa do ocidente da Índia e nas regiões tropicais da América do Sul, também chamada de cereja das Antilhas, produzindo frutos ricos em vitamina C (1000-4000 mg/100 g) e elevado teor de fitoquímicos como os carotenoides e polifenóis com atividades antioxidantes [9]. O presente trabalho estuda a estabilidade termoxidativa do biodiesel de soja aditivado com folhas de acerola, armazenadas em duas condições

distintas: luz e temperatura de 60 °C em diferentes intervalos de tempo.

Materiais e métodos

Preparação do biodiesel

O biodiesel de soja foi produzido a partir do óleo de soja comercial da marca Coamo, usando como catalizador 1,3 % de KOH correspondente à massa do óleo, a razão molar de 1:9 v/v correspondente ao álcool etílico e o óleo. A reação teve duração de 80 min, à 30°C.

Preparação da folha de acerola usada como antioxidante

As folhas de acerola, após a secagem à temperatura ambiente, foram moídas em um moinho de facas a 10 mesh.

Aditivação do biodiesel

O biodiesel de soja foi aditivado com folhas de acerola com quantidades de massas variadas: 0,015; 0,06; 0,12 e 0,24 g em erlenmeyers de 50 mL cada, com 30 mL de biodiesel e nomeados por BA1, BA2, BA3, BA4, respectivamente. Um erlenmeyer contendo biodiesel puro (B100) foi utilizado como controle. A aditivação foi feita em duplicata e as amostras foram expostas à luz e em estufa à 60 °C por 1176 h.

Índice de acidez

Em um erlenmeyer colocou-se cerca de 2 g de biodiesel, 25 mL de solução de éter etílico-álcool etílico na proporção 2:1 (v/v), 3 gotas de fenoltaleína e titulou-se com a solução de KOH a 0,01 mol.L⁻¹ [10].

Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança TGA-50 Shimadzu, em cadinho de platina, com cerca de 5,0 mg de amostra, entre 30 e 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético, em fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Espectroscopia de infravermelho

As amostras de biodiesel puro e aditivadas foram analisadas antes e após o período de armazenamento, em um equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio (RMN ^1H)

O RMN ^1H usado para análise do óleo e do biodiesel puro foi o modelo Mercury (300 MHz). Foram utilizados para análise das amostras, tubos de vidro de 5 mm de diâmetro interno e clorofórmio deuterado com 0,03 % de tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de deslocamento.

Resultados e discussão

O espectro RMN ^1H do óleo de soja apresentou duplo quarteto referente aos prótons de triglicerídeos no intervalo de 4,1-4,3 (Figura 1). O biodiesel de soja não apresentou pico relativo ao átomo de hidrogênio ligado ao carbono central, proveniente dos triglicerídeos do óleo (4,1 ppm), o que mostra ter ocorrido a reação de transesterificação. A presença de apenas um quarteto no intervalo 4,08-4,15 ppm (Figura 2) pode ser atribuído aos hidrogênios do éster etílico obtido.

Figura 1 - Espectros de RMN ^1H do óleo de soja.

Figura 2 - Espectros de RMN ^1H do biodiesel de soja puro.

De acordo com a Resolução 45 da norma ANP, o limite máximo de índice de acidez permitido para o uso do biodiesel no Brasil é de 0,5 mgKOH.g^{-1} . O biodiesel no tempo zero (B100) apresentou um valor de índice de acidez de 0,43 mgKOH.g^{-1} . Após 504 h de exposição à luz, as amostras B100, BA1, BA2 e BA3 mantiveram-se dentro da norma ANP. Após 1176 h, apenas o BA1 esteve em acordo com as especificações (Tabela 1). O efeito da temperatura pode ser observado (Tabela 2), nas amostras BA2, BA3 e BA4 que apresentaram valores próximos ao estabelecido pela norma após 168 h. Como comparação fez-se o estudo do biodiesel aditivado com butil hidroxitolueno (BHT), um antioxidante sintético, nas mesmas condições de estudo, observando-se que o índice de acidez se manteve dentro das normas da ANP, para ambas as condições estudadas (luz e temperatura de 60°C), após 1176h.

Tabela 1 - Índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola, exposto à luz por 1848 h.

Amostras de biodiesel	Índice de Acidez (mg KOH/g)				
	Período de estocagem (horas)				
	0	168	504	1176	1848
B100	0,43	0,43	0,45	0,74	0,75
BA1		0,54	0,46	0,40	0,66
BA2		0,60	0,49	0,62	0,71
BA3		0,65	0,48	0,74	0,74
BA4		0,76	0,61	0,78	0,77

Tabela 2 - Índice de acidez do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola exposto à 60 °C por 1848 h.

Amostras de biodiesel	Índice de acidez (mg KOH/g)				
	Período de estocagem (horas)				
	0	168	504	1176	1848
B100	0,43	1,17	5,93	13,77	18,42
BA1		1,28	6,02	14,44	18,93
BA2		0,76	6,85	20,03	22,02
BA3		0,69	4,07	14,42	17,17
BA4		0,68	3,83	12,76	16,43

Resultados das curvas TG (Figura 3 e Tabela 3), mostram que os biodieseis expostos à luz apresentaram apenas uma etapa de perda de massa, ao longo do tempo de exposição, com um teor de ésteres dentro da norma da ANP ($m > 96\%$). Este resultado está relacionado com o baixo valor de índice de acidez apresentado pelas amostras (Tabela 1).

Figura 3 - Curvas TG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 0 e 168 h.

Tabela 3 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TG e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição à luz por 0, 168, 504, 1176 e 1848 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (°C)	dT (°C)
0 h	B100	1	97,4	209	256
	B100	1	97,1	199	251
	BA1	1	97,7	206	255
	BA2	1	97,3	201	253
	BA3	1	98,6	203	257
168 h	BA4	1	98,6	206	255
	B100	1	97,7	206	253
	BA1	1	97,6	206	255
	BA2	1	97,0	207	251
	BA3	1	97,5	201	253
504 h	BA4	1	98,2	199	253
	B100	1	97,7	201	252
	BA1	1	97,3	201	251
	BA2	1	97,6	202	255
	BA3	1	98,3	200	250
1176 h	BA4	1	97,7	202	249
	B100	1	95,9	202	246
	BA1	1	97,1	202	252
	BA2	1	96,2	201	247
	BA3	1	96,5	202	249
1848 h	BA4	1	96,3	204	247

As amostras expostas à 60 °C também apresentaram um único evento de perda de massa, após 168 h de tratamento, indicando a não oxidação do biodiesel, conforme exibido na Figura 3. Após 504 e 1176 h as curvas TG (Figuras 4 e 5) apresentaram 3 etapas de perda de massa (Tabela 4), indicando a formação de outros compostos oriundos da oxidação do biodiesel. Este resultado é concordante com o elevado índice de acidez que se observa à medida que o tempo de exposição aumenta (Tabela 2).

Figura 4 - Curvas TG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 °C por 0 e 504 h.

Figura 5 - Curvas TG do biodiesel de soja puro e aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 °C por 0 e 1176 h.

Tabela 4 - Resultados de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti) dados pela curva TG e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) para o biodiesel de soja puro e do biodiesel aditivado com folhas de acerola após exposição à 60 °C por 0, 168, 504, 1176 h.

Tempo de tratamento (h)	Amostras	Etapas	m (%)	Ti (°C)	dT (°C)
0 h	B100	1	97,4	209	256
	B100	1	98,4	189	248
	BA1	1	98,0	192	251
	BA2	1	98,5	193	250
	BA3	1	98,4	191	251
168 h	BA4	1	99,2	193	251
	B100	3	78	191	237
			16,3		
			3,3		
			80,9	192	238
504 h	BA1	3	14		
			2,6		
			82,0	185	236
			14,1		
			2,2		
1176 h	BA2	3	85,8	184	239
			11,1		
			1,4		
			85,8	185	237
			10,5		
			1,6		
	B100	3	54,9	198	237
			35,3		
			6,7		
			54,5	200	239
	BA1	3	33,2		
			7,8		
			55,3	189	234
			32,2		
			9,9		
	BA2	3	51,7	190	239
			40,6		
			4,5		
			60,6	191	237
			32,5		
			5,8		
	BA3	3	60,6	191	237
			32,5		
			5,8		
	BA4	3	60,6	191	237

Pela Figura 6 pode-se observar que o biodiesel exposto à luz, após 1848 h não apresentou alteração do perfil das bandas características em 1750 cm^{-1} , referente a deformação axial C=O; em 1100 a 1300 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O; em 3000 cm^{-1} ao estiramento HC=CH e em 725 cm^{-1} quanto à deformação fora do plano, correspondentes às insaturações do biodiesel de soja.

Este resultado é concordante com o baixo índice de acidez que as amostras apresentaram nesse período (Tabela 1), bem como com a porcentagem do teor de ésteres (m % - Tabela 3), indicando que as amostras não sofreram oxidação. A Figura 7 apresenta os espectros de FTIR do B100 e dos biodieseis aditivados expostos à 60°C, mostrando redução das bandas características dos ésteres de ácidos graxos e com aparecimento de uma banda em 3600 a 3250 cm^{-1} , referente ao grupo OH, indicando formação de produtos de oxidação como hidro peróxidos, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. Segundo Conceição et al. [12], a redução da banda em 725 cm^{-1} indica a diminuição dos compostos insaturados devido à polimerização oxidativa. As amostras com alteração nos espectros FTIR apresentam elevado índice de acidez (Tabela 2) e três eventos de perda de massa (Tabela 4) indicando a formação de compostos intermediários oriundos da oxidação.

Figura 6 - Espectro FTIR do biodiesel puro e aditivados, expostos à luz: (1) BA4 1848 h, (2) BA1 1848 h, (3) B100 1848 h, (4) B100 t=0 h.

Figura 7 - Espectro FTIR do biodiesel puro e aditivados, expostos à 60 °C: (1) BA3 1848 h, (2) BA2 1848 h, (3) B100 1848 h, (4) B100 t=0 h.

Conclusão

O biodiesel aditivado com a folha de acerola tem o processo de oxidação retardado quando exposto à luz para o BA1 após 1176 h. O efeito antioxidante das folhas de acerola foi observado nas amostras BA2, BA3, BA4 após 168 h de exposição à 60 °C. As curvas TG indicam que as amostras expostas à luz estão dentro da norma, assim como as amostras submetidas à 60 °C após 168 h. Os espectros FTIR comprovam que o biodiesel exposto à luz não sofre oxidação, mas sim o biodiesel exposto à 60 °C, após 1848 h. A folha de acerola exerce atividade antioxidante, podendo ser uma fonte promissora de antioxidantes naturais para uso como aditivo ao biodiesel, aliando sustentabilidade do homem ao campo e proteção ao meio ambiente.

Agradecimentos

CNPq-MCT/Mz pelo auxílio financeiro.

Referências

- [1] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman, N.M.N (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (5), 3456-3470.
- [2] Dunn, R.O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1071-1085.
- [3] Hoshino, T., Iwata, Y., Koseki, H. (2007). Oxidation stability and risk evaluation of biodiesel. *Thermal Science*, 11(2), 87-100.
- [4] Rashedul, H.K., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Ashraful, A.M., Ashrafur Rahman, S.M., Shahir, S.A. (2014). The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine. *Energy Conversion and Management*, 88, 348-64.
- [5] Jakeria, M.R., Fazal, M.A., Haseeb, A.S.M.A. (2014). Influence of different factors on the stability of biodiesel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 30, 154-163.
- [6] Serrano, M., Bouaid, A., Martínez M., Aracil, J. (2013). Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. *Fuel*, 113, 50-58.
- [7] Spacino, K.R., Borsato, D., Buosi, G.M., Chendynski, L.T. (2015) Determination of kinetic and thermodynamic parameters of the B100 biodiesel oxidation process in mixtures with natural antioxidants. *Fuel Processing Technology*, 137, 366-370.
- [8] Jiménez-Zamora, A., Delgado-Andrade C., Rufián-Henares, J.A. (2016) Antioxidant capacity, total phenols and color profile during the storage of selected plants used for infusion. *Food Chemistry*, 199, 339-346.
- [9] Mercali, G. D., Schwartz, S., Marczak L. D.F., Tessaro I.C., Sastry, S. (2014)

Ascorbic acid degradation and color changes in acerola pulp during ohmic heating: Effect of electric field frequency. *Journal of Food Engineering*, 123, 1-7.

- [10] Suveges, N.S. Estudo da adição de produtos vegetais no biodiesel de canola e de girassol visando à estabilidade térmica e oxidativa. 2014. p.58. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
- [11] Lima, J.R.D.O., da Silva, R.B., Miranda de Moura, E., Rodarte de Moura, C.V. (2008). Biodiesel of tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. *Fuel*, 87, 1718- 1723.
- [12] Conceição, M.M., Fernandes, V.J., Araújo, A.S., Farias, M.F., Santos I.M.G., Souza, A.G. (2007). Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, 21(3), 1522-1527.