ANTIOXIDANTES NATURAIS PARA BIODIESEL

Diego Miguel Santos (BIC/UEPG), Lucas Lion Kozlinskei, Giselle de Lourdes França, José Osmar Castagnolli Junior, Tatiane Barbosa Bretas, Sandra Regina Masetto Antunes, Maria Elena Payret Arrúa (Orientador), e-mail: elenapayret@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Ciências Exatas e da Terra / Química / Química Orgânica

Palavras-chave: bioenergia, biocombustíveis, jerivá, *Syagrus romanzoffiana.*

Resumo

A limitação das fontes de energia de origem fóssil e a poluição causada pela sua queima, promovem o interesse em bioenergia, incluindo biocombustíveis como o biodiesel. O Brasil possui uma grande diversidade de oleaginosas, podendo-se produzir biodiesel de diversas matérias-primas. Uma matéria prima alternativa é o Jerivá (*Syagrus romanzoffiana)* que, apresenta alto teor de óleo de boa qualidade, apropriado para a produção de biodiesel. Para ser comercializado, o biodiesel deve atender padrões de qualidade, um exemplo, a estabilidade à oxidação mínima de 12 horas. O óleo de Jerivá apresenta período de indução elevado, já o seu biodiesel possui um período de indução muito baixo. Este trabalho consistiu no estudo do efeito de antioxidantes naturais extraídos da casca de batata doce roxa (*Ipomoea batatas*), aplicados no biodiesel de Jerivá. Os extratos obtiveram valores positivos de potencial antioxidante, no teste de CFT 31,06 e 28,35 mg AGE g^{-1} e no teste DPPH• % inibição de 28,5 a 93,5%. Quando aplicados, nas concentrações de 500 e 1000 ppm, acarretaram um aumento do período de indução do biodiesel, de 3,82 h para 20,22; 17,15 e 16,14 h, tornando os extratos aplicáveis ao biodiesel de Jerivá.

Introdução

O biodiesel é obtido de biomassa de origem vegetal e/ou animal, portanto de fontes limpas e renováveis, é um biocombustível que libera uma quantia significativamente menor de poluentes quando comparado aos combustíveis derivados de petróleo (SAUER, 2007). O uso do biodiesel resulta na redução da liberação de monóxido de carbono, derivados de enxofre e matéria particulada no meio ambiente.

O Brasil possui uma grande diversidade de espécies oleaginosas, podendo produzir biodiesel de diferentes matérias-primas. Uma interessante alternativa, é a Syagrus romanzoffiana, popularmente conhecida como Jerivá (Moreira *et al.*, 2013).

Um viés não favorável, quanto ao uso do biodiesel, é sua suscetibilidade à oxidação devido presença de insaturações na composição química da matéria prima. As reações de oxidação do biodiesel, acabam mudando as suas propriedades físico-químicas, tornando-o, pelos parâmetros reguladores da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), impróprio para uso (LOBO *et al.*, 2009). Um modo de contornar este problema de oxidação é o emprego de antioxidantes. Os antioxidantes são substâncias, ou misturas de substâncias, que podem prevenir ou retardar as reações de oxidação (RAMALHO *et al.*, 2006). Isto se deve à capacidade de interagir com os radicais livres, formados na oxidação, e impedir ou retardar seus efeitos. O objetivo do presente projeto é o desenvolvimento de extratos naturais antioxidantes aplicáveis em biodiesel de *S. romanzoffiana*.

ISSN 1676-0093

Material e Métodos

Despolpagem, extração e purificação.

Os frutos de Jerivá (*S. romanzoffiana*) foram coletados em cacho, lavados e despolpados. Após a despolpagem, realizou-se a secagem e quebra do endocarpo lenhoso seguida da retirada manual das amêndoas dos frutos.

As amêndoas obtidas foram trituradas e submetidas à extração contínua sólido – líquido por aparelho Soxhlet utilizando n-hexano como solvente. Em seguida o solvente foi evaporado em evaporador rotativo e o óleo purificado.

Produção do Biodiesel.

O biodiesel foi produzido pela reação de transesterificação via rota metílica e catalise básica homogênea. A reação foi efetuada duas vezes utilizando 50 mL de óleo, 25 mL de metanol e 0,25 g de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida à 65ºC e mantida sob agitação constante durante uma hora. A mistura foi transferida para um funil de separação, e lavado com solução de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1}. Por fim lavou-se o biodiesel com água destilada, o produto foi seco com sulfato de sódio anidro.

Preparação dos extratos da casca de batata doce roxa (*Ipomoea batatas*).

As batatas foram descascadas, e suas cascas lavadas, secas em estufa e trituradas para realizar a extração. Os extratos foram preparados por extração sólido – líquido em aparelho de Soxhlet, utilizando metanol e etanol como solventes. O solvente utilizado foi evaporado em evaporador rotativo.

Determinação de Compostos Fenólicos Totais (CFT).

Realizou-se a determinação de fenóis totais atribuindo concentrações de 1 g L^{-1} para o extrato metílico e de 2 g L^{-1} para o extrato etílico. Em uma microplaca, adicionou-se 100 µL de amostra e 100 µL da solução de $FeCl_3.6H_2O$. Posteriormente adicionaram-se 100 µL da solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e, após 15 minutos de reação, realizou-se a leitura da absorbância em comprimento de onda de 725 nm, empregando ácido gálico como composto padrão de referência.

Teste do sequestro do radical livre DPPH• (2,2-difenil-1-picril-hidrazila).

Foram empregadas no teste as seguintes concentrações: 0,25 mg L^{-1}, 0,50 mg L^{-1}, 0,75 mg L^{-1}, 1,00 mg L^{-1} e 2,00 mg L^{-1}. Após 30 minutos de reação, realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda de 517 nm. A partir dos resultados determinou-se a porcentagem de atividade antioxidante ou sequestradora de radicais livres designada por % inibição.

Caracterização do óleo e do biodiesel de Jerivá.

Densidade.

A massa específica foi determinada por picnometria. Onde se fez o uso de um picnômetro de 25 mL, previamente calibrado, em triplicata na temperatura de 20 º C.

Viscosidade Cinemática.

A viscosidade foi determinada utilizando um banho da marca QUIMIS em temperatura controlada de 40 º C e viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Índice de acidez.

Titulou-se hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} em uma solução com 2 g da amostra, 25 mL de éter etílico e etanol (2:1) e fenolftaleína como indicador.

Período de indução/Estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa da amostra de biodiesel foi determinada utilizando o equipamento 893 Professional Biodiesel Rancimat da marca Metrohm. Utilizando 3,00 ± 0,01 g de amostra de biodiesel, com e sem aditivos, em triplicata, nas concentrações de 0, 500 e 1000 ppm operando a temperatura constante de 110 º C.

Resultados e Discussão

O óleo de Jerivá apresentou elevado teor de óleo comparado às outras matérias primas. O rendimento do óleo de Jerivá extraído e purificado foi de 28,53% (m/m).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do óleo de Jerivá.

Propriedade	Óleo de Jerivá
Densidade (kg m^{-3})	914,333 ± 0,0011
Viscosidade Cinemática (mm^2 s^{-1})	19,410 ± 1,6501
Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})	0,050 ± 0,0029

Obteve-se resultados positivos nos ensaios para quantificação do potencial antioxidante, CFT e DPPH, que indicaram o metanol como melhor solvente de extração das substâncias antioxidantes.

Tabela 2 – Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT).

EXTRATO	SOLVENTE	mg AGE g^{-1} *
CASCA DE BATATA DOCE ROXA	METANOL	31,06 ± 0,86
CASCA DE BATATA DOCE ROXA	ETANOL	28,35 ± 1,65

* - miligrama de ácido gálico em 1 grama de extrato

Tabela 3 – Teste do sequestro do radical livre DPPH•.

[Extrato] (mg/L)	Metílico	Etílico
	%Inibição média	%Inibição média
2	93,50 ± 2,66	84,05 ± 6,00
1	65,04 ± 0,57	56,35 ± 0,82
0,75	55,28 ± 2,78	44,65 ± 1,10
0,5	42,09 ± 0,94	35,08 ± 1,41
0,25	28,52 ± 0,11	22,51 ± 1,41

Confrontaram-se os dados da tabela 4 para verificar se as propriedades físico-químicas do biodiesel gerado estão dentro dos limites especificados.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel e especificações da RANP45.

Propriedade	Unidade	Biodiesel de Jerivá	RANP45 [ANP]
Cor e aspecto	—	LII	LII
Densidade	kg m^{-3}	867,256 ± 0,0017	850 a 900
Viscosidade Cinemática	mm^2 s^{-1}	3,477 ± 0,1021	3,0 a 6,0
Índice de Acidez	mg KOH g^{-1}	0,113 ± 0,0026	0,50
Período de Indução	h	3,82 ± 0,2455	12

As propriedades físico-químicas do biodiesel apresentaram resultados positivos se encaixando dentro das especificações estabelecidas pela ANP. Foi determinado o tempo de indução do biodiesel de Jerivá e foi obtido o valor de 3,82 ± 0,2455.

As amostras de biodiesel foram aditivadas com os extratos naturais antioxidantes. Empregaram-se as concentrações de 500 e 1000 ppm afim de promover um aumento no período de indução do biodiesel.

Tabela 5 – Período de indução do biodiesel aditivado.

EXTRATO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)
ETÍLICO	500	16,145 ± 0,799
	1000	17,155 ± 0,106
METÍLICO	500	20,220 ± 0,524
	1000	—

O extrato metílico se mostrou mais eficiente como antioxidante, em menor concentração. Ou seja, metanol teve maior capacidade de extração de compostos antioxidantes fenólicos e principalmente antocianinas, capazes de retardar a reação de oxidação e aumentar o período de indução do biodiesel.

Conclusões

Os frutos de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) possuem alto teor de óleo 28,53. A batata doce roxa de polpa roxa (*Ipomoea batatas*) exibiu um excelente poder antioxidante, os extratos aumentaram o período de indução do biodiesel de 3,82 h, para 20,22; 17,15 e 16,14 h dentro dos valor estipulado pela ANP que é de 12h. As propriedades físico-químicas do biodiesel encontram-se dentro dos padrões estabelecidos, possuindo grande potencial como fonte de energia renovável.

Agradecimentos

As agências e instituições de financiamento e fomento CNPq, Fundação Araucária e UEPG. Aos meus orientadores, aos meus companheiros de laboratório.

Referências

ANP - Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis, disponível em: www.anp.gov.br . Acesso em: 5 set. 2019

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1808. Bahia, 2009.

MOREIRA, M.A.C.; PAYRET ARRÚA M.E.; ANTUNES A.C.; FIUZA T.E.R.; COSTAC B.J, WEIRICH NETO, P.H.; ANTUNES.R.M. Characterization of Syagrus romanzoffiana oil aiming at biodiesel production. **Industrial Crops and Products.** n.48, p.57–60. Ponta-Grossa, 2013.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Química Nova**, v.29, n.4, p.755-760. São Paulo, 2006.

SAUER, I. Biocombustíveis no Brasil Comercialização e Logística. In: BRASIL. Ministério das relações exteriores – MRE (Org.). Biocombustíveis no Brasil: realidades e perspectivas. Brasília: Arte Impressora Gráfica LTDA, 2007. p. 34-59