

AVALIAÇÃO DE PRODUTOS SECUNDÁRIOS DE OXIDAÇÃO EM BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA ADICIONADO DE ANTIOXIDANTES

HELENA LEÃO GOUVEIA¹; KELI CRISTIANE GRACIOLA²; YARA PATRÍCIA DA SILVA³; KÁTIA REGINA LEMOS CASTAGNO⁴; CLARISSE MARIA SARTORI PIATNICKI⁵; CARLA ROSANE BARBOZA MENDONÇA⁶

¹*Discente do Curso de Química de Alimentos, CCQFA – UFPel - gouveia.helena@hotmail.com*

²*Discente do Curso de Química Industrial – CCQFA – UFPel*

³*Docente da Universidade de Passo Fundo – yara@iq.ufrgs.br*

⁴*Docente do Departamento de Química, IFSul – Campi Pelotas – katiarlc@ifsul.edu.br*

⁵*Docente do Instituto de Química, UFRGS – clarisse@iq.ufrgs.br*

⁶*Docente do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA), UFPel – Orientador – carlaufpel@hotmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A oxidação lipídica é um processo espontâneo e inevitável, com uma implicação direta no valor comercial dos óleos e gorduras e dos produtos que a partir deles são formulados (alimentos, cosméticos, medicamentos, combustíveis) (SILVA, 1999).

A degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por várias vias, em função do meio e dos agentes catalisadores, sendo a auto-oxidação um dos principais mecanismos desencadeadores deste processo (RAMALHO, 2005).

A auto-oxidação trata-se de um processo puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações radicalares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). Assim, ocorrem três etapas de evolução oxidativa que podem ser classicamente dividida em iniciação, propagação e terminação. Nessas etapas ocorre o desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio e lipídio insaturado) e o aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes; com a evolução do processo, surgem os produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos e hidroperóxidos (aldeídos, cetonas, epóxidos, entre outros, sendo alguns compostos voláteis e outros não voláteis), sendo que a natureza e proporção bastante variadas (SILVA, 1999; RAMALHO, 2005).

O biodiesel caracteriza-se por ser uma fonte de energia renovável, biodegradável e não tóxica; dadas estas características, vem sendo alvo de diversas pesquisas científicas. Entretanto, ao contrário dos combustíveis fósseis, que são relativamente inertes e mantém as suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel, por ser oriundo de óleos vegetais e apresentar em sua estrutura ácidos graxos insaturados, sofre processos oxidativos e degrada-se rapidamente com o tempo, sob influência das ações do ar, luz, temperatura e umidade, portanto, motivado os pesquisadores a encontrar formas de ampliar a sua conservação (DANTAS, 2011; BORSATO et al., 2010).

Objetivou-se com o presente trabalho avaliar os produtos de oxidação secundários em biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura, adicionado de diferentes antioxidante, ao longo de 3 meses de estocagem, através da determinação do índice de p-anisidina.

2. METODOLOGIA

O biodiesel (B100) utilizado nesse trabalho foi obtido a partir de óleo de fritura pelo processo de transesterificação, utilizando metanol na proporção molar de 4,8 (metanol/óleo) e hidróxido de sódio a 1 % como catalisador, na faixa de temperatura de 40 a 70 °C. A síntese ocorreu no Laboratório de Análises Físico-Químicas de Alimentos no Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas.

Realizou-se a avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel, adicionado de antioxidantes, em temperatura ambiente, com acompanhamento por meio da análise do índice de p-anisidina, que determina a presença de compostos secundários de oxidação, de acordo com o método oficial descrito pela AOCS Cd 18-90 (2004).

As amostras, incluindo uma sem a adição de antioxidante, foram armazenadas em temperatura ambiente, ao abrigo da luz, ao longo de 90 dias. Os pontos de análise escolhidos foram os tempos 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dias de armazenamento.

Os antioxidantes testados foram α-tocoferol, BHT, BHA, TBHQ (Merck, Darmstadt, Alemanha), sendo empregados isoladamente na concentração de 0,5 %, e também em combinação (BHA+BHT; α-tocoferol+TBHQ), para avaliar o efeito sinérgico, na concentração de 0,25 % de cada.

Paralelamente a determinação do índice de p-anisidina, foram realizadas análises do índice de peróxidos que possibilitaram correlacionar as técnicas de análise e complementar informações sobre a condição do biodiesel.

Com os resultados do índice de p-anisidina e índice de peróxido, obtém-se o valor do Totox, ou seja, o total da oxidação (Eq. 1).

$$\text{Totox} = 2 \times \text{IP} + \text{IpA} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

Totox = valor total de oxidação

IP = índice de peróxido

IpA = índice de p-anisidina

Os resultados foram avaliados estatisticamente por Teste de Tukey ao nível de significância de 5 %, utilizando-se o programa Statistix 10, além de regressão polinomial para verificar o efeito do tempo de armazenamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os índices de p-anisidina, encontrados ao longo de 90 dias de estocagem, são apresentados nas Tabelas de 1 a 3, a seguir.

Tabela 1 - Índices de p-anisidina do biodiesel armazenado em temperatura ambiente, no início (tempo 0) e após 15 e 30 dias de estocagem

Amostras	0		15		30	
	Ind. p-anisidina	Totox	Ind. p-anisidina	Totox	Ind. p-anisidina	Totox
α-tocoferol	2,59±0,04 D	25,82±0,01	3,10±0,02 A	54,83±2,76	2,47±0,26 ABC	74,91±1,72
BHA	2,85±0,04 AB	26,60±0,65	2,93±0,05 AB	27,92±0,66	2,74±0,04 A	31,94±0,21
BHT	2,88±0,01 A	27,02±1,29	2,84±0,1 ABC	26,95±1,36	2,36±0,18 C	26,27±0,50
TBHQ	2,89±0,02 A	25,5±0,26	2,90±0,01 ABC	22,81±0,03	2,50±0,16 ABC	25,77±3,30
BHA+BHT	2,75±0,01 C	25,5±0,11	2,77±0,02 BC	27,49±1,59	2,40±0,02 BC	26,66±0,36
α-toc+TBHQ	2,84±0,02 AB	24,95±0,25	2,62±0,04 C	25,24±0,24	2,66±0,07 AB	25,91±0,13
Controle	2,80±0,04 BC	25,11±0,73	3,27±0,01 A	28,91±0,30	2,36±0,01 C	31,24±0,62

Tabela 2 - Índices de p-anisidina do biodiesel armazenado em temperatura ambiente, após 45, 60 e 75 dias de estocagem

Amostras	45		60		75	
	Ind. p-anisidina	Totox	Ind. p-anisidina	Totox	Ind. p-anisidina	Totox
α-tocoferol	3,96±0,06 A	98,30±0,89	3,49±0,04 C	120,56±2,65	3,43±0,21 B	129,18±3,64
BHA	3,14±0,23 B	34,67±0,23	4,23±0,02 AB	33,48±4,85	3,27±0,21 B	37,94±0,79
BHT	3,18±0,03 B	28,89±0,26	3,88±0,04 ABC	28,73±0,28	3,45±0,21 AB	29,55±0,15
TBHQ	3,08±0,03 B	23,84±0,10	3,8±0,07 BC	25,02±1,06	3,47±0,07 AB	24,38±0,07
BHA+BHT	3,15±0,21 B	28,81±0,55	3,86±0,41 ABC	29,27±0,28	3,15±0,17 B	28,98±0,04
α-toc+TBHQ	3,08±0,03 B	27,36±0,31	3,71±0,35 C	27,38±0,36	3,41±0,24 B	28,18±0
Controle	2,96±0,01 B	34,75±0,37	4,27±0,27 A	38,06±1,56	3,80±0,01 A	37,78±0,38

Tabela 3 - Índices de p-anisidina do biodiesel, armazenado em temperatura ambiente, após 90 dias de estocagem e efeito da estocagem através de regressão polinomial

Amostras	90		Regressão Polinomial
	Ind. p-anisidina	Totox	
α-tocoferol	2,97±0,01 BC	163,38±6,25	$y = -0,0003x^2 + 0,0351x + 2,4865$ $R^2 = 0,4214$
BHA	2,90±0,07 C	67,55±2,23	$y = -0,0002x^2 + 0,0279x + 2,625$ $R^2 = 0,2919$
BHT	3,01±0,01 BC	49,25±0,19	$y = -0,0001x^2 + 0,0171x + 2,63$ $R^2 = 0,286$
TBHQ	3,13±0,17 B	24,52±0,35	$y = -6E-05x^2 + 0,013x + 2,7039$ $R^2 = 0,3483$
BHA+BHT	3,06±0,08 BC	35,88±0,17	$y = -0,0001x^2 + 0,0187x + 2,5456$ $R^2 = 0,3341$
α-toc+TBHQ	3,59±0 A	33,5±0,15	$y = 4E-05x^2 + 0,0082x + 2,6504$ $R^2 = 0,7186$
Controle	3,13±0,16 B	53,54±4,99	$y = -0,0001x^2 + 0,0196x + 2,6779$ $R^2 = 0,2531$

O índice de p-anisidina fundamenta-se na reação de produtos secundários da degradação de lipídios, sobretudo compostos aldeídicos, com a p-anisidina, com posterior determinação por absorbância a 350 nm. O valor de p-anisidina é definido como o valor resultante de 100 vezes a absorbância detectada em solução de 1 grama de óleo em mistura de solvente e regente, em cubeta de 1 cm (AOCS, 2004). É um método que visa complementar a informação obtida com as determinações do índice de peróxido, em que os produtos primários de oxidação são detectados. A avaliação do biodiesel por meio do índice de peróxidos já foi descrita anteriormente por este grupo de pesquisa (GOUVEIA et al., 2014).

Observou-se que o índice de p-anisidina, mostrou ligeiro de aumento após 30 dias de armazenamento, com tendência de manutenção até 90 dias, evidenciando, que não houve alteração significativa dos produtos de oxidação secundários (como cetonas, aldeídos, alcoois de baixo peso molecular, entre outros), em qualquer das amostras avaliadas, mesmo a controle (equações de regressão, Tabela 3). As pequenas variações observadas nos valores podem estar relacionadas ao erro experimental da técnica.

Por outro lado, em estudo complementar (GOUVEIA et al., 2014), observou-se aumento do índice peróxido (I.P.) ao longo dos 90 dias de avaliação, ou seja, um aumento dos produtos de oxidação primários (peróxidos e hidroperóxidos). Neste trabalho, esse comportamento é demonstrado pelo valor do Totox (soma do IpA com o I.P.), que aumenta expressivamente com o passar do tempo de armazenamento (Tabelas 1 a 3).

O estado de oxidação é um indicador da qualidade e da vida útil dos óleos e derivados de ácidos graxos (DANTAS, 2011) e para evitar a auto-oxidação há a necessidade de diminuir a ação dos fatores que a favorecem, ou então agir bloqueando a formação de radicais livres, condição que pode ser alcançada pelo uso de antioxidantes (JORGE, 1998).

Verificou-se que o α -tocoferol, provavelmente, se auto-oxida e eleva consideravelmente a oxidação total do biodiesel (valor Totox final de $163,38 \pm 6,25$); o BHA, em menor medida, também não se mostrou eficiente. Para os demais antioxidantes e combinações, a oxidação total foi menor que a do controle, com destaque para ação do TBHQ.

4. CONCLUSÕES

Face aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se constatar que os produtos de oxidação secundária do biodiesel não sofrem importantes alterações ao longo de 3 meses, sob armazenamento em temperatura ambiente. Portanto, este parâmetro não se revelou um bom indicador para acompanhar a estabilidade do biodiesel. Por outro lado, a alteração nos produtos de oxidação primários, mostrada pelo valor Totox, demonstra expressiva alteração deste biocombustível. Dos antioxidantes testados, o TBHQ foi o mais eficiente para controlar a oxidação.

Além de produzir informações sobre as características do biodiesel armazenado sob temperatura ambiente e efeito dos antioxidantes, que possibilitarão a comparação com outros ensaios já realizados pelo grupo, o estudo também foi importante para correlacionar as técnicas analíticas e demonstrar a possibilidade do uso de uma metodologia rápida, de baixa complexidade e custo reduzido, como é a determinação titrimétrica do índice de peróxidos.

Agradecimentos: Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 5. Ed. Champaign: AOCS, 2004.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, H.L.; GUEDES, L. C .; MAIA, E.C.; FREITAS, R.H.; MOREIRA, I.; SPACINO, R.K. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.8, p.1726-1731, 2010.
- DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 773-778, 2011.
- GOUVEIA, H. L.; CUNHA, C. C.; SILVA Y. P.; CASTAGNO, K. R. L.; PIATNICKI, C. M. S.; MENDONÇA C. R. B.. Estabilidade oxidativa do biodiesel: efeito de antioxidantes In: Congresso de Iniciação Científica da UFPel, 23. Pelotas. **Anais do...** Pelotas: Editora Universitária da UFPel, 2014. 4p.
- JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G.; Boletim SBCTA 1998, 32, 40
- RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e alimentos Gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.4, jul. / ago. 2005.