

## AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL COM ANTIOXIDANTES

Roseli Aparecida Ferrari\*

Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos, Instituto de Tecnologia de Alimentos, CP 139, 13070-178 Campinas – SP, Brasil

Waleska Lemes de Souza

Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcante, 4748, 84030-900 Ponta Grossa – Paraná, Brasil

Recebido em 30/1/08; aceito em 15/7/08; publicado na web em 5/12/08

EVALUATION OF OXIDATION STABILITY OF SUNFLOWER OIL BIODIESEL WITH ANTIOXIDANTS. Biodiesel can contain unsaturated fatty acids, which are susceptible to oxidation, being able to change into polymerized compounds. In this work biodiesel was characterized according to physical-chemistry parameters and the antioxidant activity of butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) added to biofuel was analyzed. Biodiesel was submitted to accelerate oxidation in the Schaal oven test, and peroxide value was analyzed. The absorptivity values at 232 nm and 270 nm and oxidative stability in Rancimat<sup>®</sup> were determined. It was observed that TBHQ presented superior antioxidant activity than BHT and BHA.

Keywords: energy; peroxidation; lipid oxidation.

## INTRODUÇÃO

Dentre os complexos com grandes potenciais de crescimento está inserido aquele relacionado com a exploração do girassol. Isso porque, *a priori*, pode-se inferir que no Brasil a produção, o processamento e o consumo da oleaginosa, bem como dos seus principais derivados (óleo e farelo) estão muito abaixo do potencial.<sup>1</sup> O girassol é uma cultura que apresenta características desejáveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo,<sup>2</sup> que fazem dela uma boa opção aos produtores brasileiros.

Os desafios que o girassol enfrenta no Brasil são basicamente três: oferecer aos produtores uma cultura alternativa que, em caráter complementar, possibilite uma segunda colheita, sobre a mesma área e mesmo ano agrícola; oferecer mais uma matéria-prima oleaginosa às indústrias de processamento de outros grãos, reduzindo sua ociosidade e, finalmente, oferecer ao mercado um óleo comestível de alto valor nutritivo.<sup>3</sup> Junta-se a esses desafios a alternativa atual da produção de energia, já que o óleo de girassol pode ser utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel.<sup>1</sup>

O biodiesel não polui o meio ambiente e também traz vantagens econômicas, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuirão para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar, principalmente nas regiões mais pobres do Brasil.<sup>4</sup>

Biodiesel pode ser obtido de fontes renováveis, como óleos vegetais, através de processo de transesterificação,<sup>5,6</sup> no qual ocorre a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos.<sup>7</sup> A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva dos óleos de soja e canola,<sup>8</sup> porém, segundo Parente,<sup>9</sup> todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Dentre estes, o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, cuja produção da oleaginosa está entre as maiores culturas do mundo,<sup>10</sup> apresentando viabilidade técnico-ambiental na produção de biocombustíveis.<sup>11</sup>

O perfil de ácidos graxos dos óleos e gorduras favorece o de-

envolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3).<sup>12</sup>

Biodiesel é sensível à luz, pois está sujeito à degradação por fotooxidação. Este tipo de oxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados. A forma mais importante de geração do oxigênio singlete é a exposição à luz na presença de um fotossensibilizador. Clorofilas e compostos heme contendo ferro são fotossensibilizadores que ocorrem naturalmente nos óleos vegetais. A estrutura básica destas moléculas é um anel porfirínico coordenado a um átomo central de magnésio (no caso da clorofila) e de ferro (no caso dos compostos heme). Estes compostos absorvem luz na região do UV próximo e do visível, transferindo a energia para o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ), tornando-o 1500 vezes mais reativo na forma de  $^1\text{O}_2$ .<sup>13</sup>

Nota-se que uma atenção recente tem sido focada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biocombustível com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Assim sendo, manter a qualidade do biodiesel e suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem é um consenso entre produtores, fornecedores e usuários do combustível.<sup>14</sup>

A estabilidade de estocagem de um combustível líquido é definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente.<sup>15</sup> A estabilidade depende da interação com compostos sulfurosos, nitrogenados, dienos e oxigênio, que pode levar à formação de sedimentos e alteração de cor, dependendo do tipo e quantidade de materiais instáveis presentes. A pureza do combustível com relação à presença de água, partículas sólidas, produtos de degradação do mesmo e de microrganismos também influenciam sua estabilidade.<sup>16</sup>

A manutenção da qualidade do biodiesel, necessária para difundir seu uso como combustível alternativo, dependerá do desenvolvimento de tecnologias que aumentem sua resistência à oxidação durante longos tempos de estocagem. Alguns fatores conhecidos por afetar a

\*e-mail: roseliferrari@ital.sp.gov.br

autooxidação de derivados de gordura incluem a presença ou ausência de ar, temperatura, luz, presença de antioxidantes, pró-oxidantes como hidroperóxidos e presença de metais catalíticos. Muitas tentativas para aumentar a relativa resistência à oxidação de derivados de gordura têm apresentado aplicação para o biodiesel.<sup>17</sup>

Estocagem sob atmosfera inerte de nitrogênio retardou a oxidação de ésteres etílicos e metílicos de óleo de girassol armazenado em temperaturas acima de 50 °C.<sup>18</sup> Bondioli *et al.*<sup>19</sup> estudaram os efeitos característicos da estocagem em contêineres e relataram que o envelhecimento de ésteres metílicos de óleo de canola em recipientes de vidro a 40 °C não afetou significativamente a qualidade do combustível com relação à viscosidade, número de cetano, gravidade específica, ponto de fulgor ou propriedades de fluidez no frio.

Os tratamentos com inibidores de oxidação são promissores, uma vez que facilitam a estocagem em tanques já existentes e permitem a manipulação dos combustíveis sem requerer melhoramentos ou nova estrutura. Antioxidantes como TBHQ ou BHT são conhecidos por retardarem efeitos de oxidação na viscosidade, acidez e índice de peróxido do biodiesel.<sup>20</sup> Segundo Tan e Che Man,<sup>21</sup> outros antioxidantes conhecidos por aumentar a resistência à oxidação de óleos vegetais incluem ascorbil palmitato, tocoferóis, BHA e propil galato (PG).

Segundo Mittelbach e Schober,<sup>22</sup> embora existam muitas publicações a respeito do efeito de antioxidantes naturais e artificiais na estabilidade de óleos e gorduras utilizados na alimentação, pouco está disponibilizado com relação ao efeito destes no comportamento de ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados como biodiesel. Simkovsky e Ecker,<sup>23</sup> estudaram o efeito de diferentes antioxidantes no período de indução de ésteres metílicos de óleo de canola a diferentes temperaturas, mas não encontraram melhoras significativas. Canakci *et al.*<sup>24</sup> testaram a influência do antioxidante TBHQ no índice de peróxido de ésteres metílicos de óleo de soja durante período de estocagem e encontraram bons resultados quanto ao aumento da estabilidade. Mais recentemente, Dunn descreveu o efeito dos antioxidantes TBHQ e  $\alpha$ -tocoferol nas propriedades dos ésteres metílicos de soja e encontraram efeitos benéficos no retardo da degradação oxidativa das amostras.<sup>20</sup>

Antioxidantes são normalmente selecionados em misturas com óleo, sob condições aceleradas, tais como temperatura elevada e/ou pressurizada, e ar seco ou oxigênio purgado. Embora os métodos aplicados para combustíveis destilados de petróleo possam proporcionar estabilidade por longo tempo de estocagem, testes aplicados ao biodiesel, como os métodos padrões ASTM D 4625 (Estabilidade de diesel estocado a 43 °C) e D 2274 (Estabilidade oxidativa de combustíveis destilados - Método Acelerado), não são bem aplicados para monitoramento rápido quanto aos efeitos de oxidação na qualidade do biodiesel.<sup>25</sup>

Técnicas laboratoriais para análises de derivados de óleos e gorduras incluem monitoramento de peróxido, dienos conjugados, valores de anisidina e carbonilas. Técnicas espectroscópicas incluem ressonância de elétrons, infravermelho, fluorescência, luminescência química e NMR.<sup>26</sup> Técnicas automáticas incluem medida da estabilidade do óleo (OSI), Teste em Rancimat® e análise termogravimétrica (TGA).<sup>27</sup>

Técnicas analíticas térmicas, tais como TGA, equipamentos de calorimetria diferencial convencional (DSC) e pressurizado (P-DSC), têm sido aplicadas em análises de oxidação de derivados de petróleo e lubrificantes sintéticos,<sup>28</sup> lubrificantes biodegradáveis,<sup>29</sup> óleo de turbina de avião e polímeros,<sup>30,31</sup> bem como resinas de madeira. Estes estudos geralmente mostram que a P-DSC tem a vantagem de aumentar o número total de moles de oxigênio presente na célula, permitindo a aceleração da reação a baixas temperaturas.<sup>32</sup>

Talvez o primeiro estudo a examinar a oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) tenha sido realizado por

Raemy *et al.*<sup>33</sup> O resultado deste trabalho mostrou que aumentar a temperatura ou o índice de insaturação diminuiu o período de indução, quantificado pelo DSC. Os resultados do período de indução também mostraram correlação direta com os resultados do Teste Rancimat®, com variação de 6-12%. Stavinoha e Kline<sup>34</sup> apontaram que a análise por P-DSC é uma técnica apropriada para verificação da atividade antioxidante em relação aos efeitos dos tipos e concentração dos antioxidantes na resistência relativa à oxidação do biodiesel.

O objetivo do trabalho foi produzir biodiesel a partir de óleo de girassol e etanol anidro, caracterizá-lo quanto a alguns parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e avaliar sua estabilidade oxidativa com adição de antioxidantes sintéticos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Obtenção de biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada em um reator encamisado de 5 L, no qual reagiram a 45 °C, óleo bruto de girassol (obtido por prensagem das sementes), etanol anidro e NaOH como catalisador, conforme descrito anteriormente em Ferrari *et al.*<sup>35,36</sup> Obteve-se então o biodiesel e como co-produto a glicerina. O biodiesel separado por decantação foi neutralizado por sucessivas lavagens com solução de HCl 0,5%. A água de lavagem foi separada por decantação e os resíduos de umidade foram retirados por filtração com sulfato de sódio anidro.

### Avaliação físico-química do biocombustível

As análises físico-químicas foram conduzidas segundo metodologias recomendadas pela ANP quanto aos teores de ponto de fulgor, água e sedimentos, viscosidade cinemática a 40 °C, cinzas sulfatadas, enxofre total, corrosividade ao cobre, ponto de entupimento a frio, resíduo de carbono, índice de acidez, aspecto visual, massa específica a 20 °C, índice de iodo, estabilidade oxidativa a 110 °C e fósforo.<sup>37</sup>

### Avaliação da estabilidade oxidativa

#### Teste de oxidação em estufa

O teste acelerado de oxidação foi realizado com 4 amostras de biodiesel de óleo de girassol, sendo uma isenta de antioxidantes e as demais adicionadas de 0,5% dos antioxidantes BHA, BHT e TBHQ. As amostras foram submetidas ao teste em estufa a 65 °C por 284 h. Durante todo o processo de oxidação do biocombustível foram coletadas alíquotas para acompanhamento da oxidação e realizadas as determinações de índice de peróxidos, conforme metodologia descrita no Compêndio Brasileiro de Nutrição Animal.<sup>38</sup>

### Absorbância específica no UV a 232 e 270 nm

Como a determinação de índice de peróxido mostrou-se pouco eficiente para o acompanhamento da oxidação do óleo por período prolongado, foram quantificados também os produtos da oxidação (dienos e trienos) pelo método espectrofotométrico IUPAC número II.D.23,<sup>39</sup> que permite determinar a absorbância do óleo em determinados comprimentos de onda do espectro ultravioleta e fornece indicação de seu grau de oxidação. Isto porque os produtos da oxidação (dienos conjugados em 232 nm e trienos conjugados ou compostos secundários em 270 nm) se apresentam em espectros característicos na região ultravioleta.

### Teste em Rancimat®

Para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel adicionado dos diferentes antioxidantes (BHA, BHT e TBHQ), bem como do controle, ao qual não foi adicionado nenhum antioxidante, foram realizadas análises no equipamento Rancimat®, modelo 617, à temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Os 5 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. O método utilizado foi adaptado da AOCS,<sup>40</sup> método recomendado Cd 12b-92.

A limpeza dos frascos utilizados no Rancimat® é essencial para a obtenção de resultados confiáveis e seguros, uma vez que traços de gorduras oxidadas ou de metais podem ter efeito prejudicial no período da indução. A fim de se evitar tais problemas, o procedimento de limpeza do material utilizado foi executado de acordo com as especificações de Pacheco.<sup>41</sup>

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à caracterização físico-química do óleo de girassol utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel são mostrados na Tabela 1.

Na Tabela 2 são apresentados os dados referentes à caracterização físico-química bem como as especificações determinadas pela ANP do biodiesel etílico de girassol obtido.

Pelos resultados dos ensaios realizados com o biodiesel de óleo de girassol pôde-se verificar que os parâmetros ponto de fulgor; viscosidade cinemática a 40 °C; teor de enxofre; corrosividade ao cobre; ponto de entupimento do filtro a frio; resíduo de carbono; índice de acidez; massa específica; índice de iodo, bem como o teor de fósforo estão dentro das especificações estabelecidas pela ANP para a comercialização do produto.

Quanto ao teor de água e sedimentos, cinzas sulfatadas, aspecto e

**Tabela 1.** Caracterização físico-química do óleo de girassol utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel etílico

Característica	Óleo de girassol
Ponto de fulgor (°C)	310,5
Água e sedimentos (% Vol.)	0,0
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	31,49
Cinzas sulfatadas (% m/m)	0,00
Enxofre total (% m/m)	0,007
Resíduo de carbono (%m/m)	0,42
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,07
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C (kg m <sup>-3</sup> )	920
Índice de iodo (gI <sub>2</sub> /100 g)	132,6
Estabilidade oxidativa a 110 °C (h)	4,47
Índice de peróxido (meq/kg)	5,88
Fósforo (mg/kg)	Não detectado

**Tabela 2.** Caracterização físico-química do biodiesel

Característica	Limites ANP para biodiesel	Biodiesel de óleo de girassol
Ponto de fulgor, mín. (°C)	100,0	188,5
Água e sedimentos (% Vol.), máx (4)	0,050	0,20
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Anotar (3)	4,50
Cinzas sulfatadas máx (% m/m)	0,020	0,033
Enxofre total (% m/m) (6)	Anotar	0,009
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx	1	1b
Ponto de entupimento de filtro a frio máx (°C)	(7)	3
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx (% m/m)	0,10	0,04
Destilação sob pressão reduzida, recuperado 90%; °C	360 (5)	n.d**
Índice de acidez, máx (mgKOH/g)	0,80	0,27
Aspecto	LII (1)	material em suspensão
Massa específica a 20 °C (kg m <sup>-3</sup> )	Anotar (2)	880
Índice de iodo (6); g I <sub>2</sub> /100 g	Anotar	117,9
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (h)	6	1,17
Contaminação total (6); mg/kg	Anotar	n.d
Índice de peróxido	n.i*	25 meq/kg
Glicerina livre, máx ; % m/m	0,02	n.d
Glicerina total, máx; % m/m	0,38	n.d
Sódio + potássio, máx (mg/kg)	10	n.d
Fósforo (6); mg/kg	Anotar	0
Teor de éster (6); % m/m	Anotar	n.d
Cálcio+magnésio (6); mg/kg	Anotar	n.d
Número de cetano (6)	Anotar	n.d
Monoglicerídeos (6); % m/m	Anotar	n.d
Diglicerídeos (6); % m/m	Anotar	n.d
Triglicerídeos (6); % m/m	Anotar	n.d
Metanol ou Etanol, max.; % m/m	0,5	n.d

(1) LII – Límpido e isento de impurezas. (2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20 °C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. (3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40 °C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. (4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água, não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade. (5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica. (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas. (7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo. \*n.i: não indicado; \*\* n.d: não determinado.

estabilidade oxidativa a 110 °C verificaram-se para a amostra valores diferentes aos especificados pela ANP. Assim, o que se observa é que deveria haver maior controle durante a etapa de lavagem, ou a destilação dos ésteres etílicos seria recomendada. Um procedimento de secagem bastante eficiente se faz necessário de modo a sanar estes problemas, sendo ainda recomendada a adição de antioxidante.

Os resultados dos índices de peróxidos realizados durante as 284 h do teste acelerado em estufa a 65 °C, para as 3 amostras do biodiesel etílico de girassol adicionadas de antioxidantes e do controle, estão apresentados na Figura 1. Verifica-se que o biodiesel que não fora acrescido de antioxidantes é o que oxida mais rapidamente, sendo observado um valor superior a 300 meq/kg para 168 h em teste de estufa a 65 °C, sendo este índice de peróxido considerado extremamente elevado para o biocombustível, o que demonstra a suscetibilidade do biodiesel à oxidação quando sob ação de fontes de calor. Observa-se também que o biodiesel acrescido de BHA apresentou comportamento intermediário diante dos demais, indicando a baixa eficiência de tal antioxidante quando comparado ao TBHQ e BHT.

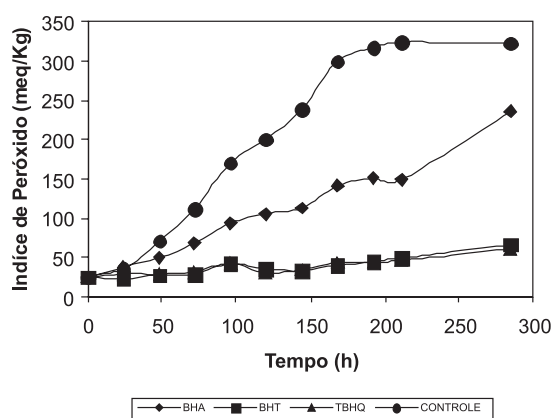


Figura 1. Variação do índice de peróxido com o decorrer do teste em estufa

Os antioxidantes BHT e TBHQ apresentaram comportamentos similares e superiores ao BHA frente à oxidação do biocombustível, uma vez que para os mesmos tempos de exposição ao calor as amostras acrescidas de tais antioxidantes apresentaram índices de peróxido menores.

Segundo Oliveira, a ação do TBHQ apresentou superioridade quando comparada à do BHT, em óleos de soja, girassol, canola e palma, em relação à estabilidade oxidativa.<sup>42</sup> Além disso, o TBHQ se mostrou mais econômico que os demais antioxidantes.

Para Frankel, os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois, à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais, muda-se o mecanismo da oxidação.<sup>43</sup> Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor.

Apesar das dificuldades de se avaliar a eficiência de antioxidantes pelos métodos acelerados em altas temperaturas, o índice de estabilidade oxidativa tem se mostrado de grande utilidade para comparar alterações na composição em ácidos graxos e efetuar controle de qualidade de processamento e de matéria-prima. Por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o trabalho e o consumo de reagentes.<sup>44</sup>

Segundo Frankel, o método de estufa apresenta menores limitações que outros métodos acelerados.<sup>43</sup> Considera também que o resultado apresenta correlação com o ensaio de tempo de estocagem.

Entretanto, foi observado por Malcolmson *et al.*<sup>45</sup> e Warner *et al.*<sup>46</sup> que não existe padronização para o teste em estufa. São empregados recipientes diferentes, o que implicaria em diferentes áreas de exposição ao ar.

De acordo com Frankel as análises de índice de peróxido, dienos conjugados e valor de carbonila, utilizadas para acompanhar a evolução da oxidação nos métodos acelerados em alta temperatura, apresentam valor questionável, pois os peróxidos se decompõem rapidamente em temperatura elevada.<sup>43</sup>

A padronização das metodologias para determinação da estabilidade oxidativa, seja pelo método de estufa ou pelos métodos automatizados, é necessária em função da grande quantidade de dados relatados na literatura que foram obtidos em condições muito diversas, dificultando sua utilização até para simples comparação.<sup>44</sup>

Em estudos de estabilidade oxidativa realizados por Du Plessis *et al.*<sup>18</sup> verificou-se que ésteres metílicos se apresentaram ligeiramente melhores que os ésteres etílicos durante testes de estocagem. Geralmente, a determinação da absorvância a 232 e a 270 nm pode fornecer indicativo do estado de oxidação do óleo, revelando a presença de seus compostos secundários.<sup>47</sup>

A oxidação dos ácidos graxos polinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, com consequente formação de dienos conjugados,<sup>48</sup> que absorvem a 232 nm. Os produtos secundários da sua oxidação, em particular as acetonas ou as cetonas insaturadas, apresentam um máximo de absorção a 270 nm. Esta diferença é particularmente interessante, permitindo separar estados de evolução oxidativa com base na relação  $A_{270\text{nm}}/A_{232\text{nm}}$ : quanto maior o valor da absorvância a 232 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação; pelo contrário, quanto maior for o valor de absorvância a 270 nm, maior será o teor de produtos secundários presentes.<sup>49</sup>

A determinação espectrofotométrica é desaconselhada para a análise de meios complexos, para os quais os riscos de interferência são numerosos, em particular se existirem compostos que absorvam fortemente entre 200 e 220 nm. Nessa situação, a absorção a 232 nm limitar-se-á a uma pequena banda no espectro, sendo desejável recorrer à espectrofotometria diferencial ou utilizar a segunda derivada.<sup>50</sup>

Os resultados obtidos para absorvância específica no UV a 232 e 270 nm estão apresentados nas Figuras 2 e 3. Na Figura 2 observa-se que a amostra controle apresentou maior presença de dienos e trienos conjugados, por ser aquela com maiores valores de absorção específica no UV a 232 nm no decorrer do tempo. A amostra de biocombustível com BHA apresentou comportamento intermediário. Por outro lado, as amostras com BHT e TBHQ foram as que tiveram menores valores de absorvância no UV a 232 nm, devido a menor presença de compostos secundários, o que lhes confere maior eficiência quanto à atividade frente à oxidação do biodiesel.

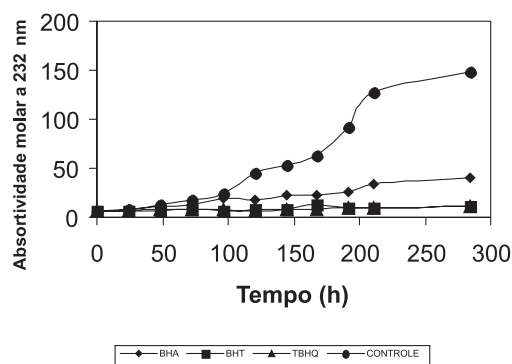
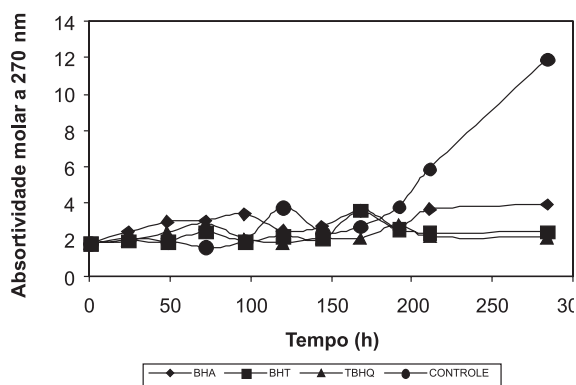


Figura 2. Absorção específica no UV a 232 nm para o biodiesel de óleo de girassol com diferentes proporções de antioxidantes





**Figura 3.** Absorção específica no UV a 270 nm para o biodiesel de óleo de girassol com diferentes proporções de antioxidantes

Na Figura 3 é possível observar que a amostra controle foi a que apresentou maior absorção específica no UV a 270 nm, o que indica a elevada presença de trienos conjugados na amostra, sendo estes provenientes do alto grau oxidativo do biodiesel analisado. Paralelamente nota-se que a amostra contendo BHA mostrou comportamento intermediário com relação à absorção no UV para o mesmo comprimento de onda. Por outro lado, os comportamentos dos biocombustíveis acrescidos de BHT e TBHQ apresentaram-se semelhantes, revelando a presença de poucos produtos de oxidação e de trienos conjugados em tais amostras.

Métodos padrões utilizados pelas indústrias de óleos vegetais e gorduras enfatizam a medição isotérmica do período de indução, cuja determinação é definida pela detecção de produtos de decomposição secundários. Entretanto, é importante que se aprimorem métodos que incluam a análise termogravimétrica, o método do oxigênio ativo (AOM), OSI, P-DSC, e monitoramento manual pela medição de viscosidade, índice de acidez, índice de peróxido, valor de anisidina, dentre outros parâmetros.<sup>51</sup> Simkovsky e Ecker aplicaram o AOM na análise da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de canola.<sup>23</sup> Contudo, AOM não é utilizado confiavelmente e essencialmente tem sido substituído pelo método AOCS Cd 12b-92 (índice de estabilidade de óleo - OSI), que é mais confiável, preciso e automático.<sup>40</sup> O OSI é equivalente ao índice de peróxido e pode ser determinado por Rancimat<sup>®</sup> ou instrumento de estabilidade oxidativa.<sup>51</sup>

Na Tabela 3 são mostrados os períodos de indução obtidos por análise em Rancimat<sup>®</sup> do biodiesel de óleo de girassol com os diferentes antioxidantes utilizados na mesma concentração, bem como do controle.

De acordo com a Tabela 3 observa-se que a amostra controle apresentou o menor período de indução, sendo seguida pelas amostras contendo BHA e BHT, respectivamente, o que indica que tais antioxidantes exercem atividade quando acrescidos ao biocombustível, porém não são eficientes em elevar o período de indução a um valor superior às 6 h determinadas pela ANP. Considerando-se a estabilidade oxidativa do biodiesel, a qual é limitada a um período de indução

**Tabela 3.** Estabilidade oxidativa em Rancimat<sup>®</sup> a 110 °C para biodiesel de óleo de girassol

Biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes (0,5%)	Período de indução
Controle	1h 10 min
BHA	2h 30 min
BHT	3h 00 min
TBHQ	6h 30 min

mínimo de 6 h a 110 °C, observa-se que somente a amostra contendo TBHQ apresentou período de indução maior que o limite estabelecido. Assim sendo, como tal antioxidante foi o único que atendeu ao limite estipulado, no futuro será necessária a utilização deste, ou outro de mesma eficácia, a fim de atender às especificações exigidas.

O caminho mais prático para desenvolver um método para analisar a estabilidade oxidativa de biodiesel é adaptar um método padrão já existente empregado nas indústrias de petróleo e de óleos e gorduras.<sup>51</sup>

Mittelbach e Schober estudaram a influência de antioxidantes sintéticos e naturais na estabilidade oxidativa, utilizando o teste em Rancimat<sup>®</sup> para a medição.<sup>22</sup> Foram analisadas amostras de biodiesel produzido de óleos de canola, girassol, de fritura e sebo animal, tanto destilados como não destilados. Os antioxidantes pirogalol (PY), propilgalato (PG), TBHQ e BHA produziram os maiores períodos de indução. Estes quatro compostos e o largamente usado BHT foram escolhidos para testes posteriores, em concentrações mais elevadas (de 100 para 1000 mg/kg). Os períodos de indução dos ésteres metílicos de óleo de canola, óleo de fritura e sebo foram melhorados significativamente com o uso de PY, PG e TBHQ, enquanto BHT não foi tão eficiente em aumentar a estabilidade oxidativa. De maneira geral, tais resultados são concordantes com o encontrado para o mesmo ensaio em Rancimat<sup>®</sup> realizado neste trabalho, em relação ao antioxidante TBHQ.

Segundo Mittelbach e Schober,<sup>22</sup> a amostra de óleo de girassol não destilada apresentou bons efeitos com PY e PG, em concentração de 1000 mg/kg, enquanto os outros produtos não foram suficientemente efetivos. A relativa baixa eficiência na estabilidade oxidativa de todos os antioxidantes neste óleo pode ser explicada pela alta concentração de ácido linoléico, que é menos estável à oxidação que o ácido oléico. Estes resultados estão em concordância com os encontrados por Niklová *et al.*,<sup>52</sup> que estudaram o efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade oxidativa de óleos de girassol e canola. Para o biodiesel de óleo de girassol destilado utilizado na realização deste trabalho, o antioxidante TBHQ apresentou melhores resultados, tanto no teste de oxidação em estufa, por apresentar menor índice de peróxido no decorrer do tempo, como no teste de absorvância específica no UV a 232 e 270 nm, por apresentar menores valores de absorvância com o decorrer do tempo e no teste em Rancimat<sup>®</sup>, por apresentar maior tempo de indução. Seu mecanismo de ação tem sido estudado há mais de 20 anos.

Muitos estudos têm mostrado a eficiência do TBHQ frente a outros antioxidantes existentes. Uma dose econômica pode ser estabelecida em concordância com a necessidade dos produtos e a competitividade econômica de mercado.<sup>53</sup> Assim sendo, este antioxidante pode ser considerado uma boa opção para retardar os processos oxidativos de biodiesel de óleo de girassol.

O Brasil, que já possui destaque mundial como grande produtor de etanol, possui condições de ampliar sua produção de girassol e produzir biodiesel a partir destas importantes matérias-primas, obtendo de forma totalmente renovável um combustível com enormes vantagens em relação aos aspectos ambientais, econômicos e sociais. Contudo, a adequação aos parâmetros estabelecidos pela ANP para comercialização do produto quanto à estabilidade oxidativa depende da adição de antioxidantes ao biocombustível, que normalmente não é estável a elevadas temperaturas.

## CONCLUSÃO

O biocombustível produzido a partir de óleo de girassol e etanol apresenta características apropriadas para ser usado em motores a diesel. A adição de antioxidantes ao biocombustível elevou sua estabilidade frente aos ensaios realizados. O antioxidante TBHQ foi o que apresentou melhores resultados, sendo o mais indicado para utilização em ésteres etílicos de óleo de girassol.

## AGRADECIMENTO

Ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq- Brasil.

## REFERÊNCIAS

- Leite, R. M. V. B. C.; Brighenti, A. M.; Castro, C.; *Girassol no Brasil*, Embrapa soja: Londrina, 2005, cap.1.
- Silva, P. R. F. da; Sangoi, L.; *Lavoura Arrozeira* **1985**, 38, 20.
- Pelegriini, B.; *Girassol: uma planta solar das Américas conquistou o mundo*, Ícone: São Paulo, 1985.
- <http://www.mda.gov.br/index.php?ctuid=6924&scid=134>, acessada em Agosto 2005.
- Monyem, A.; Van Gerpen, J. H.; *Biomass & Bioenergy* **2001**, 20, 317.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Ramos, L. P.; Zagonel, G. F.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 531.
- Encinar, J. M.; Gonzáles, J. F.; Rodrigues, J. J.; Tejedor, A.; *Energy Fuels* **2002**, 16, 443.
- Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Trans. ASAE* **2001**, 44, 1429.
- Parente, E. J. S.; *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado*, Unigráfica: Fortaleza, 2003.
- <http://www.conab.gov.br/download/cas/especiais/Semente-de-Girassol.pdf>, acessada em Abril 2004.
- <http://www.cnpso.embrapa.br/producaoagirassol/>, acessada em Abril 2003.
- Robey, W.; Shermer, W.; *Feed Mix*. **1994**, 2, 22.
- Labuza, T. F.; *Crit. Rev. Foods Tech.* **1971**, 2, 355.
- Stavinoha, L. L.; Howell, 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, 1999, p.79-83.
- Westbrook, S. R.; *Significance of Tests for Petroleum Products*, 7<sup>th</sup> ed., ASTM International: West Conshohocken, 2003, cap. 6.
- Giles, H. N. Em ref. 15, cap. 9.
- Knothe, G.; Dunn, R. O.; *Oleochemical Manufacture and Applications*, Academic Press: Sheffield, 2001.
- Du Plessis, L. M.; De Villiers, J. B. M.; Van Der Walt, W. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, 62, 748.
- Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Lanzani, A.; Fedeli, E.; Veronese, S.; Sala, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72, 699.
- Dunn, R. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 915.
- Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; *Trends Food Sci. Technol.* **2002**, 13, 312.
- Mittelbach, M.; Schober, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 817.
- Simkovsky, N. M.; Ecker, A.; *Erdöl, Erdgas, Kohle* **1999**, 115, 317.
- Canakci, M.; Monyem, A.; Van Gerpen, J. H.; *Trans. ASAE* **1999**, 42, 1565.
- Monyem, A.; Canakci, M.; Van Gerpen, J. H.; *Appl. Eng. Agric.* **2000**, 16, 373.
- Shahidi, F.; Wanasundara, U. N.; *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
- Dufaure, C.; Thamrin, U.; Mouloungui, Z.; *Thermochim. Acta* **1999**, 388, 77.
- Sharma, B. K.; Stipanovic, A. J.; *Thermochim. Acta* **2003**, 402, 1.
- Zeman, A.; Sprengel, A.; Niedermeier, D.; Späth, M.; *Thermochim. Acta* **1995**, 268, 9.
- Zeman, A.; Becker, V.; Peper, K.; *Thermochim. Acta* **1993**, 219, 305.
- Riga, A. T.; Collins, R.; Mlachak, G.; *Thermochim. Acta* **1998**, 324, 135.
- Dunn, R. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 381.
- Raemy, A.; Froelicher, I.; Loeliger, J.; *Thermochim. Acta* **1987**, 114, 159.
- Stavinoha, L. L.; Kline, K. S. Em *Report, Oxidation Stability of Methyl Soyates- Modified ASTM D 5304 and D 6186 for Biodiesel B100*; U.S. Army, TACOM, TARDEC, National Automotive Center: Warren, 2001.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Sci. Agric.* **2005**, 62.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 19.
- [http://www.anp.gov.br/doc/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/doc/legis_qualidade.asp), acessada em Dezembro 2005.
- Brazil; *Compêndio Brasileiro De Nutrição Animal*, Ministério da Agricultura: Brasília, 1998, vol. 1.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry; *Standard methods for analysis of oils, fat and derivates*, 6<sup>th</sup> ed., Thiais: Pergamon Press Ltd, 1979, vol. 2.
- AOCS - American Oil Chemists Society; *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 5<sup>th</sup> ed., Champaign: AOCS, 1999.
- Pacheco, M. T. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1991.
- Oliveira, J. T. G. S. B.; *Food for Thought* **1995**, 3, 1.
- Frankel, E. N.; *Trends Food Sci. Technol.* **1993**, 4, 220.
- Antoniassi, R.; *B.CEPPA* **2001**, 19, 353.
- Malcolmson, L. J.; Vaisey-Genser, M.; Przybylski, R.; Eskin, N. A. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, 71, 435.
- Warner, K.; Frankel, E. N.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 558.
- White, P. Em *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*; Warner, K.; Eskin, M., eds.; AOCS Press: Champaign, 1995.
- Jadhav, S. J.; Nimbalkar, S. S.; Kulkarni, A. D.; Madhavi, D. L.; Rajalakshmi, D.; Narasimhan, S. Em *Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives*; Madhavi, D. L.; Deshpande, S. S.; Salunkhe D. K., eds.; Marcel Dekker: New York, 1996
- Srinivasan, S.; Xiong, Y. L.; Decker, E. A.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 119.
- Berset, C.; Cuvelier, M. E.; *Sciences des Aliments* **1996**, 16, 219.
- Dunn, R. O.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 1071.
- Niklová, I.; Schmidt, St.; Hablová, K.; Sekretár, S.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, 103, 299.
- Oliveira, J. T. G. S.; Regitano-D'arce, M. A. B.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2004**, 24.