

## **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO EXTRATO DE ALECRIM NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL SOJA/SEBO 80/20% (M/M).**

Ingrid Rocha Teixeira (1); Daniel Freire Almeida (2); Selmo Queiroz Almeida (3); Iran Talis Viana Santos (4); Leila Maria Aguilera Campos (5).

1- *Escola de Arquitetura, Engenharia e TI da Universidade Salvador (UNIFACS) – irochateixeira@hotmail.com*

2- *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química UFBA/UNIFACS - danielfreire88@hotmail.com*

3- *Escola de Arquitetura, Engenharia e TI da Universidade Salvador – selmo.almeida@unifacs.br*

4- *Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação (IBTR) – irantales57@gmail.com*

5- *Escola de Arquitetura, Engenharia e TI da Universidade Salvador – leila.campos@unifacs.br*

### **Resumo**

Biodiesel é suscetível a processos oxidativos devido a vários fatores, como, por exemplo, a presença de oxigênio, calor, luz e metais. Estas reações oxidativas acarretam em alterações nos parâmetros de qualidade deste biocombustível, como o aumento da acidez e viscosidade. Com a finalidade de retardar ou inibir essas respectivas reações, o uso de antioxidantes naturais é favorável, devido ao seu baixo custo quando comparado aos antioxidantes sintéticos. Sendo assim, o presente trabalho visa à utilização do extrato de alecrim como inibidor das reações oxidativas no biodiesel Soja/Sebo 80/20% (m/m). Foram realizados ensaios avaliativos de estabilidade oxidativa no equipamento Rancimat e análises de cromatografia a gás para verificar a degradação dos ésteres metílicos. Os resultados demonstraram que a adição de 1% (m/m) do extrato de alecrim elevou em aproximadamente 284% o parâmetro de estabilidade oxidativa. Ademais, foi verificado, através dos ensaios cromatográficos, que o extrato inibiu em 5 horas a degradação dos principais ésteres oxidados. Portanto, é possível demonstrar, portanto, que o extrato de alecrim apresentou viabilidade como estabilizador do biodiesel comercial.

**Palavras-chave:** Antioxidante, Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Alecrim.

### **Introdução**

A finitude dos recursos fósseis, bem como, o seu impacto negativo ao meio ambiente, como, por exemplo, a destruição da camada de ozônio e o aquecimento global, têm contribuído para a diversificação da matriz energética mundial e para o desenvolvimento dos combustíveis alternativos [1]. Neste contexto, o uso do biodiesel como biocombustível tem crescido no mundo inteiro, por apresentar características e potencialidades para ser um substituto parcial ou total do diesel derivado do petróleo.

O biodiesel apresenta inúmeras vantagens em relação ao diesel. Apresenta lubricidade superior, é praticamente isento de enxofre, possui origem renovável e sustentável [2]. No entanto, o biodiesel se oxida com grande facilidade, especialmente quando armazenado por muito tempo. A oxidação é proveniente de sucessivas

reações radicalares que ocorrem, preferencialmente, nas insaturações dos ésteres de ácidos graxos em contato com o oxigênio atmosférico, a qual acelerada pela presença de íons metálicos, contaminantes, luz e temperaturas elevadas [3].

A intensidade da oxidação está relacionada ao grau de insaturação dos ésteres. Logo, os ácidos graxos insaturados, particularmente os ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), apresentam alta propensão a auto-oxidação [4]. Ao se degradar, o biodiesel perde as qualidades de um biocombustível, o que pode acarretar danos ao motor, por isso é necessário um controle de qualidade rigoroso na estabilidade oxidativa para evitar efeitos negativos em seu uso.

Alternativas para melhorar a resistência do biodiesel à oxidação têm sido pesquisadas através da adição de antioxidante sintéticos e naturais. Devido ao alto custo dos antioxidantes sintéticos, bem como ao potencial de toxicidade relacionada ao seu uso, os estudos voltaram-se aos naturais. Dentre os antioxidantes naturais, destacam-se os compostos fenólicos, como os ácidos fenólicos, flavonoides e os tocoferóis. Os compostos fenólicos permitem a doação do hidrogênio fenólico a um radical livre, regenerando o radical a uma espécie mais estável e, assim, interrompe o mecanismo de oxidação. Desta maneira, os compostos fenólicos transformam-se em radicais livres e, posteriormente, são estabilizados por ressonância [5].

Entre as fontes vegetais, o *Rosmarinus officinalis L.*, alecrim, tem se destacado por apresentar grande número de compostos que são potenciais fontes de antioxidantes, como os ácidos fenólicos, flavonóides, diterpenóides e triterpenos fenólicos, ricos em ácido carnósico, rosmanol e rosmarínico [6,7]. Estudos realizados evidenciaram, através do tempo de indução pelo método de Rancimat em função dos dias de estocagem, que o extrato etanoico de alecrim foi eficiente durante 60 dias de armazenamento do biodiesel do óleo de algodão, atendendo às exigências da ANP [8]. Além disso, o extrato de alecrim se mostrou mais eficiente que o BHT, um antioxidante sintético, frente ao processo oxidativo do biodiesel do óleo de algodão.

Vários estudos têm demonstrado que o extrato do alecrim possui um elevado poder antioxidante, todavia não se encontraram na literatura avaliações do extrato em um *blend* de biodiesel de composição próxima ao comercializado no Brasil, que segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, tem como principais matérias primas o óleo de soja e o sebo animal [9]. O objetivo do presente trabalho, portanto, foi verificar a atividade antioxidante do extrato etanoico do alecrim no biodiesel sintetizado a partir de 80/20% (m/m) Soja/Sebo, através de técnicas

de oxidação forçada no equipamento Rancimat e de cromatografia gasosa para verificar a degradação dos ésteres.

## Metodologia

O biodiesel de estudo foi sintetizado através da mistura 80/20% (m/m) Soja/Sebo utilizando como catalisador o KOH, 2% m/m, com razão molar óleo/álcool 1:6, na temperatura de 50°C e com tempo reacional de 30 minutos sob agitação de 350 rpm. Após reação, a glicerina foi separada por decantação e o biodiesel foi lavado até que o pH aproximou-se de 7,0 por uma solução de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) 5% (m/v). Posteriormente, o biodiesel foi encaminhado para a etapa de secagem, na qual se objetiva retirar o excesso de água proveniente da solução utilizada na etapa de lavagem.

O aditivo proposto foi obtido através do extrator Soxhlet por via alcoólica, e o processo de secagem das amostras foi realizado em rotaevaporador, sob pressão reduzida e a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente (etanol). Para aditivar o biodiesel, utilizou-se 1% em massa do extrato de alecrim. Na sequência, as amostras seguiram para análises.

A caracterização das amostras em estudo foi feita através da cromatografia a gás. Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo *Agilent*, modelo 7890 A, com injetor automático, detector de ionização de chama (DIC), sistema de injeção *split/splitless*, tendo como base a norma BS EN 14103:2003 [10]. O estudo de estabilidade oxidativa foi realizado no equipamento Rancimat, do fabricante Metrohm, modelo 743, segundo a metodologia europeia EN 14112:2003 [11]. No método empregado, 3 gramas da amostra foram analisadas a 110°C, com um fluxo de ar de 10 L h<sup>-1</sup> e os ensaios foram realizados em triplicata.

## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos dos testes de oxidação forçada no Rancimat estão presentes na Tabela 1. Estes ensaios revelam que a adição do extrato de alecrim no biodiesel elevou em 284,33% o parâmetro de estabilidade oxidativa, alcançando um valor de aproximadamente 16 horas. O biodiesel puro de estudo composto por 80/20% (m/m) Soja/Sebo tem uma estabilidade maior que o biodiesel de Soja estudado por Oliveira e colaboradores [12]. Tal aumento pode ser atribuído à maior parte dos ésteres constituintes do biodiesel de sebo serem saturados, uma vez que a quebra oxidativa de ácidos graxos saturados é energeticamente desfavorável [13].

**Tabela 1. Estabilidade oxidativa do biodiesel**

<b>Amostras</b>	<b>Concentração do aditivo (m/m)</b>	<b>Período de Indução (h)</b>
<b>BP</b>	-	4,18
<b>BA</b>	1,00	16,07
<b>BP Oliveira e colab.</b>	-	2,56
<b>BA Oliveira e colab.</b>	0,50	2,25

BP= Biodiesel Puro; BA=Biodiesel+alecrim.

Fonte: Própria, 2017.

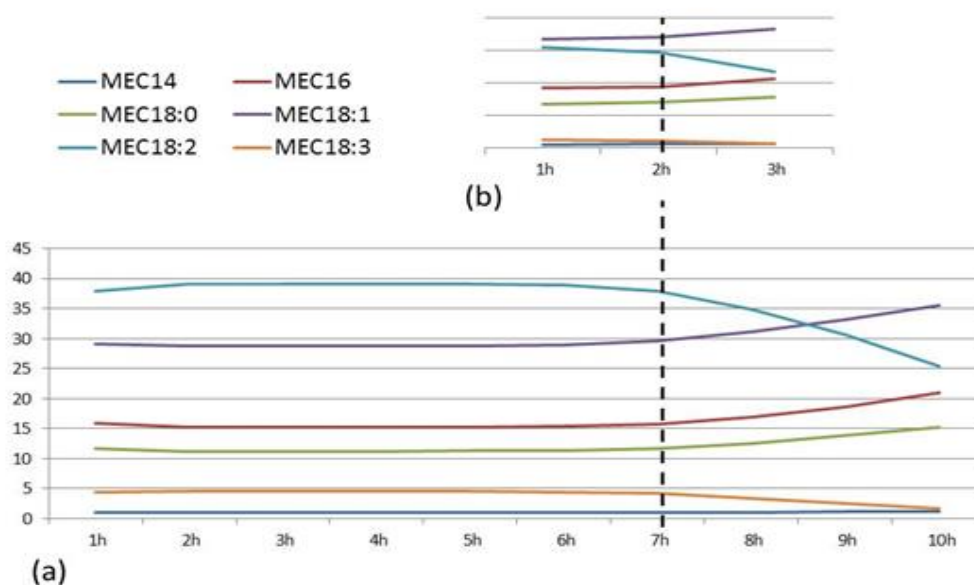
No Brasil, a ANP, através da norma EN 14112 [11], estabelece um período mínimo de indução de 6 horas para que o biodiesel possa ser comercializado no país, e de 8 horas para a venda no mercado exterior. Também é observado que o parâmetro de estabilidade oxidativa do *blend* de estudo ainda está abaixo do estabelecido pela norma brasileira, fato que evidencia a importância da adição do extrato de alecrim como estabilizador do biodiesel comercial. Todavia, a Tabela 1 mostra que o extrato não foi eficiente em estabilizar o biodiesel de Soja de Oliveira e colaboradores [12]. Tal fator pode ser associado à menor concentração de aditivo, bem como, ao método de extração utilizado.

Para verificar o comportamento dos ésteres de ácido graxo em ambiente oxidativo, foram realizadas análises cromatográficas de alíquotas retiradas durante 10 horas de degradação oxidativa no equipamento Rancimat. Estes ensaios demonstraram que os ésteres C18:2 e C18:3 foram os que apresentaram, em relação à sua massa inicial, uma maior quebra oxidativa, diminuindo a sua massa no sistema. No intervalo de 10 horas de degradação oxidativa, o éster C18:3 e C18:2 apresentaram, respectivamente, uma redução da concentração de 83% e 66%. Com a adição do extrato de alecrim, observou-se que o aditivo retarda os processos oxidativos, levando o éster C18:3 a uma redução de 63%, e o éster C18:2 a 33% (FIGURA 1).

No entanto, avaliando-se as concentrações destes ésteres em tempos menores que 7 horas, a porcentagem de redução com o a adição do alecrim para o C18:3 é menor que 1%, para o C18:2 é de 5%, e as concentrações dos ésteres C14, C16, C18:0 e C18:1 permanecem constantes, demonstrando que a adição do alecrim retarda o processo oxidativo por um tempo de sete horas. Entretanto, comparando o gráfico (a) e (b) é possível concluir que a adição do extrato inibiu as reações oxidativas por um tempo máximo de 5 horas, uma vez que, nas duas primeiras

horas, ambos os gráficos possuem a mesma tendência (FIGURA 1).

**FIGURA 1-** Avaliação da concentração dos ésteres metílicos (ME) de biodiesel puro (b) e do biodiesel aditivado (a) ao longo do tempo de indução.



Fonte: Própria, 2017.

## Conclusões

Diante dos respectivos resultados, é possível concluir que o extrato de alecrim apresentou um elevado potencial antioxidante em estabilizar o biodiesel Soja/Sebo 80/20% (m/m). Os resultados dos ensaios oxidativos indicam que a adição do extrato de alecrim no biodiesel elevou em 284,3% o parâmetro de estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel puro. Os ensaios cromatográficos evidenciaram que esse aumento do tempo de indução deve-se à menor degradação dos ésteres metílicos quantificados nas amostras. Entretanto, novos estudos são necessários para avaliar como esse extrato influencia em outros parâmetros importantes para a comercialização deste biocombustível.

## Agradecimentos

A FAPESB pelo auxílio financeiro; a UNIFACS e a UFBA pelo uso dos laboratórios; e ao IBTR por disponibilizar os equipamentos.

## Referências

1. VICHI, F. M., & MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no

- contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.
2. FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. D. 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.
  3. KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.
  4. FRANKEL, N.F., **Lipid Oxidation**, The Oily Press, Bridgwater, p.209-212. 2005.
  5. RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, p. 755-760, 2006.
  6. ALMELA, L., SÁNCHEZ-MUNOZ, B., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A., ROCA, M. J., RABE, V. Liquid chromatographic–mass spectrometric analysis of phenolics and free radical scavenging activity of rosemary extract from different raw material. **Journal of Chromatography A**, v. 1120, n. 1-2, p. 221-229, 2006.
  7. MAHMOUD, A.A., AL-SHIHRY, S.S., SON, B.W. Diterpenoidquinones from (*Rosmarinus officinalis* L). **Phytochemistry**, v. 66, p. 1685-90, 2005
  8. MEDEIROS, L. M. **Extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): um antioxidante eficiente para uso no biodiesel**. 2013. 74f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2013.
  9. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017. Rio de Janeiro, 2017. 263.p.
  10. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14103:2003**: Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents. Brussels, 2003. 14.p.
  11. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14112:2003**: Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test). Dublin, 2003. 6.p.
  12. OLIVEIRA, R.S., SILVA, E.A., RODRIGUES, P.R.P., SOUZA, S.N.M. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100. **Engevista**, v. 16, n. 3, p.410-419, Setembro 2014.
  13. FREITAS, O. N. **Estudo de diversas misturas de biodiesel de óleo de soja e de sebo bovino**. 2015. 111f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS - Campo Grande, 2015.