

Utilização de compostos derivados da biomassa para solução de problemas industriais do setor de biocombustíveis

Utilization of compounds derived from biomass for solution of the industrial problems of the biofuels section

Layane Rodrigues de Almeida

Bolsista de Iniciação Científica. Universidade Federal do Piauí
Campus Ministro Petrônio Portella, Depto. de Química. 64000-000, Teresina, PI, Brasil
layane.de.almeida@gmail.com

Ángel Alberto Hidalgo

Profº Doutor, Universidade Federal do Piauí
Campus Ministro Petrônio Portella, Depto. de Física. 64000-000, Teresina, PI, Brasil
angel.ufu@gmail.com

Maria Letícia Vega

Profª Doutora, Universidade Federal do Piauí
Campus Ministro Petrônio Portella, Depto. de Física. 64000-000, Teresina, PI, Brasil
marialeticia.vega@gmail.com

Maria Alexsandra de Sousa Rios

Profª Doutora, Universidade Federal do Piauí
Campus Ministro Petrônio Portella, Depto. de Química. 64000-000, Teresina, PI, Brasil
maria.alexsandra@terra.com.br

Resumo

Em face aos problemas de escassez energética, o biodiesel, um combustível renovável, surge como alternativa viável frente aos combustíveis derivados do petróleo. Contudo, por se tratar de um produto oriundo de fontes orgânicas (óleos vegetais e gorduras animais), apresenta significativa susceptibilidade a degradação oxidativa sendo necessário para o aumento da vida útil deste biocombustível nas etapas de processamento, utilização e estocagem, a dosagem de componentes químicos que retardem e/ou minimizem tal deterioração. Neste sentido, o referido trabalho apresenta a avaliação da potencialidade antioxidante de constituintes do Líquido da Casca da Castanha de caju - LCC, quando adicionados ao biodiesel de canola. As formulações (biodiesel/antioxidante) foram submetidas ao "Schaal Oven Storage Stability Test" – método de oxidação acelerada e posteriormente, analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região UV (240 a 300 nm) e determinação do índice de acidez. Os antioxidantes avaliados apresentaram resultados satisfatórios quanto à eficiência no retardo da evolução do processo de oxidação, de acordo com a seguinte ordem: cardol hidrogenado > cardanol hidrogenado > LCC técnico.

Palavras-chave: biodiesel, oxidação, LCC.

Abstract

In face to the problems of energy shortage, the biodiesel, a renewable fuel, appears as alternative source to the fuels derived from petroleum. However, for treating of a product derived from organic sources (vegetable oils and animal fats), it presents significant susceptibility to the oxidative degradation, being necessary for the increase of the useful life of this biofuel in the processing, use and storage, the dosage of chemical components that delay and/or minimize such deterioration. In this sense, the present work shows the evaluation of the antioxidant potentiality of the Cashew Nut Shell Liquid constituents when added to the canola biodiesel. The formulations (biodiesel/antioxidant) were submitted to "Schaal Oven Storage Stability Test" - method of accelerated oxidation and subsequently, analyzed by spectroscopy of molecular absorption in UV region (240 to 300 nm) and acidity index determination. The CNSL constituents presented good results in the retard of the evolution of the oxidation process, in agreement with the following order: hydrogenated cardol > hydrogenated cardanol > technical CNSL.

Key words: biodiesel, oxidation, CNSL.

1. Introdução

Em face aos problemas de escassez energética que envolvem as reservas de petróleo, bem como o atual cenário de sustentabilidade que implica na difusão mais ampla de terminologias como tecnologia limpa, processo ecologicamente correto e química verde (Sanseverino, 2009), o biodiesel, um combustível renovável, surge como alternativa viável frente aos combustíveis derivados do petróleo no que tange as questões políticas, sociais e ambientais (Andrade, 2007; Rinaldi *et al.*, 2007 B).

Frente às discussões ambientais, o referido combustível vem consolidando-se sendo lançado em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o qual trouxe como principal missão garantir à produção economicamente viável deste biocombustível consubstanciada a inclusão social e desenvolvimento regional (Andrade, 2007; Rinaldi *et al.*, 2007).

Neste contexto, a principal ação legal do PNPB frente à política biotecnológica brasileira foi introduzir os combustíveis derivados de óleos e gorduras (biodiesel) na matriz energética, respaldando-os pela criação da Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005. Em ação concomitante, a competência administrativa da Agência Nacional do Petróleo (ANP) foi ampliada, a qual passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis assumindo atribuições de regular e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel (B100) e das misturas óleo diesel-biodiesel (BX).

Dentre os entraves encontrados para a inserção do biodiesel na matriz energética, a estabilidade à oxidação apresenta-se como um dos fatores críticos para não-conformidade deste (Silva *et al.*, 2009), segundo os requisitos de qualidade preconizados pelo regulamento técnico da ANP N°1/2008. Tal susceptibilidade à oxidação advém das moléculas presentes no processo de produção deste biocombustível, a saber: tri, di e monoacilglicerídeos; ácidos graxos insaturados, dentre outros.

Uma vez constituída por compostos orgânicos, a matéria-prima para obtenção do biodiesel apresenta significativa sensibilidade frente à oxidação lipídica (autooxidação, fotoxidação, reações hidrolíticas e oxidação enzimática) sendo esta, a principal responsável pela formação de produtos indesejáveis decorrentes da degradação oxidativa, elevação do índice de acidez, e consequente inaplicabilidade deste combustível alternativo (Dabdoub *et al.*, 2009; Suarez *et al.*, 2009).

Neste aspecto, diante da vasta aplicabilidade dos aditivos nos setores de combustíveis e concordância com o contexto ambiental atual de utilização da biodiversidade para obtenção de produtos de alto valor agregado, o presente trabalho apresenta o estudo da potencialidade antioxidante de compostos oriundos da biomassa regional (Região Nordeste) – Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) – quando adicionado no biodiesel de canola (B100).

O LCC é um líquido de cor escura, viscoso, cáustico e inflamável que impregna o mesocarpo da casca da castanha de caju representando aproximadamente 25% do peso deste fruto. Apresenta variação em sua composição em consequência do processo de extração. Quando in natura é quimicamente constituído por uma mistura de compostos fenólicos, dentre eles, cardol (15-20%), ácido anacárdico (60-65%) e traços de 2-metilcardol (Chaves *et al.*, 2010; Façanha, 2008; Mazzeto *et al.*, 2009), quando extraído a quente (LCC técnico) apresenta significativa alteração na porcentagem de seus principais constituintes: 70-75% de cardanol; 15-20% de cardol; 10% de material polimérico e traços de 2-metilcardol, uma vez que o ácido anacárdico sofre descarboxilação por ser termicamente instável (Mazzeto *et al.*, 2009; Lopes, 2005).

A Figura 1 apresenta as estruturas dos principais constituintes do LCC na qual se observa que a estrutura química do cardol difere da estrutura do cardanol em virtude da presença de duas hidroxilas que provavelmente potencializam sua atividade antioxidante (Façanha, 2008; Oliveira e Moraes, 2007).

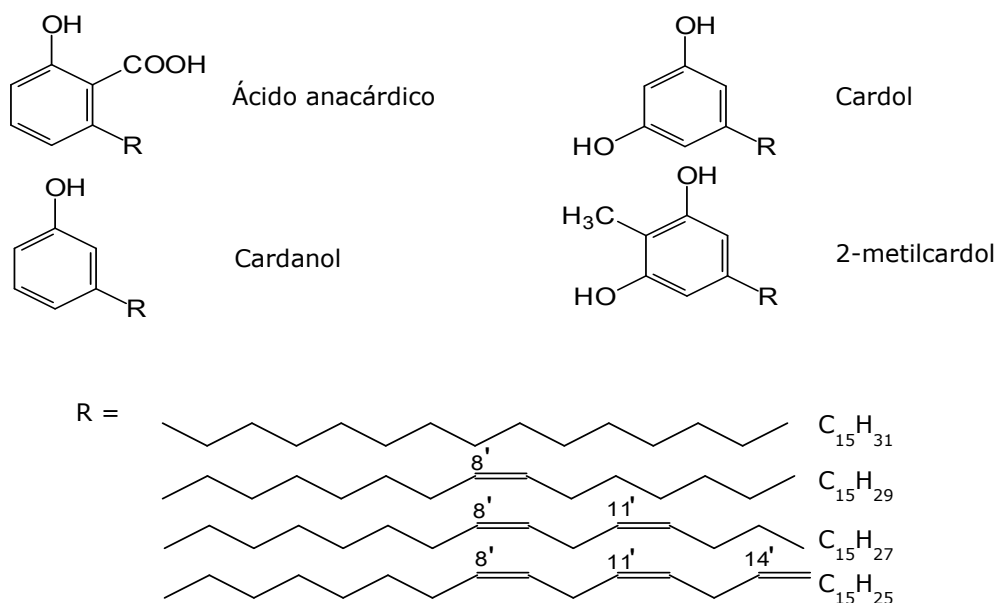


Figura 1: Estrutura dos principais constituintes.

Os alquilfenóis que constituem o LCC são da classe dos antioxidantes primários (Façanha, 2008; Mazzeto *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2007), cuja estrutura lhes permite comportarem-se como agentes redutores, doadores de hidrogênio e eliminadores de oxigênio singlete, tornando-os uma das principais referências enquanto fonte vegetal dos referidos aditivos (Oliveira e Moraes, 2007). Tais características propiciam que o LCC e derivados interrompam a reação em cadeia ocorrida pela doação do hidrogênio aos radicais livres na etapa de iniciação do processo oxidativo (Façanha, 2008; Zácari, 2008).

Diante do exposto, a referida pesquisa apresenta o estudo do potencial antioxidante do LCC técnico, do cardanol hidrogenado (constituente majoritário do LCC pós hidrogenação) e do cardol hidrogenado quando inseridos na cadeia produtiva do biodiesel de canola. O monitoramento da evolução do processo oxidativo ocorreu via Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta (varredura na região de 240 a 300 nm) e determinação do índice de acidez, após acondicionamento das amostras aditivadas e não-aditivadas em estufa, de acordo com o método de oxidação acelerada intitulado "Schaal Oven Storage Stability Test" (Zácari, 2008).

2. Materiais e Métodos

2.1. Obtenção do biodiesel de canola

O biodiesel de canola foi obtido através de método convencional já descrito na literatura (Candeia, 2008; Mota *et al.*, 2009), partindo-se da reação de transesterificação do óleo de canola via rota metabólica, na qual utilizou-se hidróxido de potássio como catalisador a uma temperatura de 45 °C (± 1 °C). Ao término

da reação o produto obtido foi submetido à etapa de lavagem iniciando com uma solução de ácido clorídrico a 0,5 % e em seguida água destilada. O biodiesel obtido foi seco com sulfato de sódio anidro.

2.2. Obtenção das amostras – LCC, cardanol hidrogenado e cardol hidrogenado

O LCC técnico foi gentilmente cedido pela Companhia Industrial de Óleos do Nordeste – CIONE, sendo utilizado sem nenhuma purificação prévia. O cardanol e o cardol hidrogenados foram obtidos a partir do LCC hidrogenado (reação de hidrogenação catalítica) através de purificação em coluna, utilizando como fase estacionária sílica gel e como fase móvel a mistura binária hexano-acetato de etila (80:20).

2.3. Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas via Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CGEM) em um equipamento GCMS-QP5050-A Shimadzu com impacto de elétrons em 70 eV, acoplado em coluna OV-5 (30m x 0,25mm d.i. x 0,25µm de filme). A temperatura do injetor e detector foi de 250 e 280 °C, respectivamente. A programação de temperatura da coluna iniciou em 100 °C, aumentando para 180 °C a uma taxa de 40 °C min⁻¹ e posteriormente, para 300 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

2.4. Preparação das amostras

Os aditivos antioxidantes: LCC técnico e cardanol hidrogenado foram incorporados ao biodiesel de canola nas proporções 500, 1.000 e 3.000 ppm, e o cardol hidrogenado foi incorporado nas proporções de 500 e 1.000 ppm, através de misturas simples.

2.5. Avaliação do índice de acidez

Os índices de acidez foram realizados segundo metodologia descrita em literatura (Lôbo *et al.*, 2009) utilizando-se hidróxido de sódio como agente titulante e fenolftaleína como indicador.

2.6. Avaliação da estabilidade oxidativa

O ensaio de oxidação acelerada foi executado com base no teste de oxidação acelerada em estufa ("Schaal Oven Storage Stability Test"), durante um período de 49 dias a uma temperatura de 60°C (± 1 °C). As amostras foram analisadas por meio da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta (Ferrari e Souza, 2008), com varreduras espectrais na faixa de 240 a 300 nm, realizadas em um equipamento modelo HITACHI U-3000, com cubeta de quartzo 1 cm. As amostras matrizes foram diluídas em hexano a uma concentração de 1:1.000.

3. Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 apresentaram os espectros de massa do cardanol hidrogenado e do cardol hidrogenado, respectivamente. De acordo com os resultados, as massas moleculares encontradas corroboram com as estruturas químicas dos referidos compostos, 304 g mol^{-1} para o cardanol hidrogenado e 320 g mol^{-1} para o cardol hidrogenado.

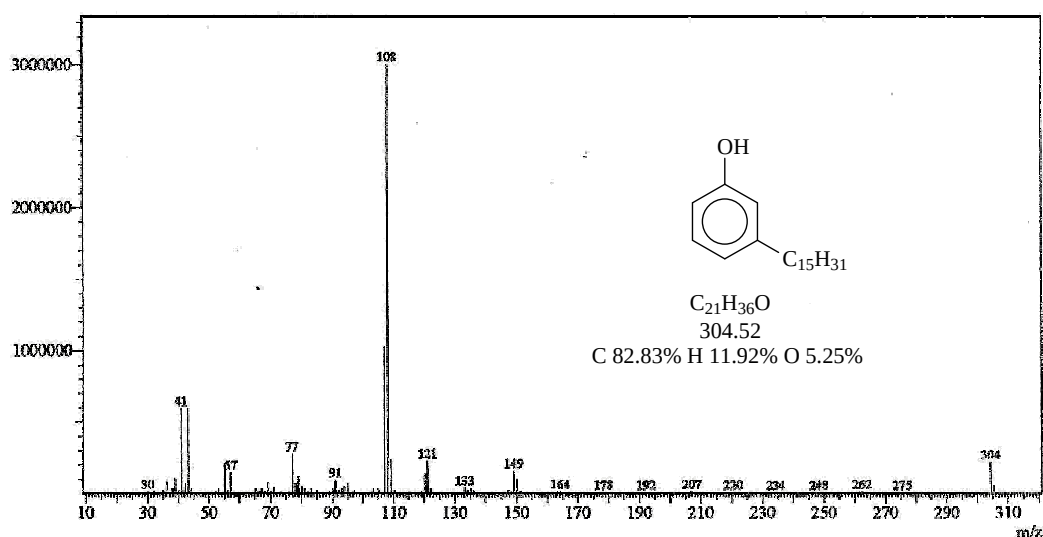


Figura 2: Espectro de massa do cardanol hidrogenado.

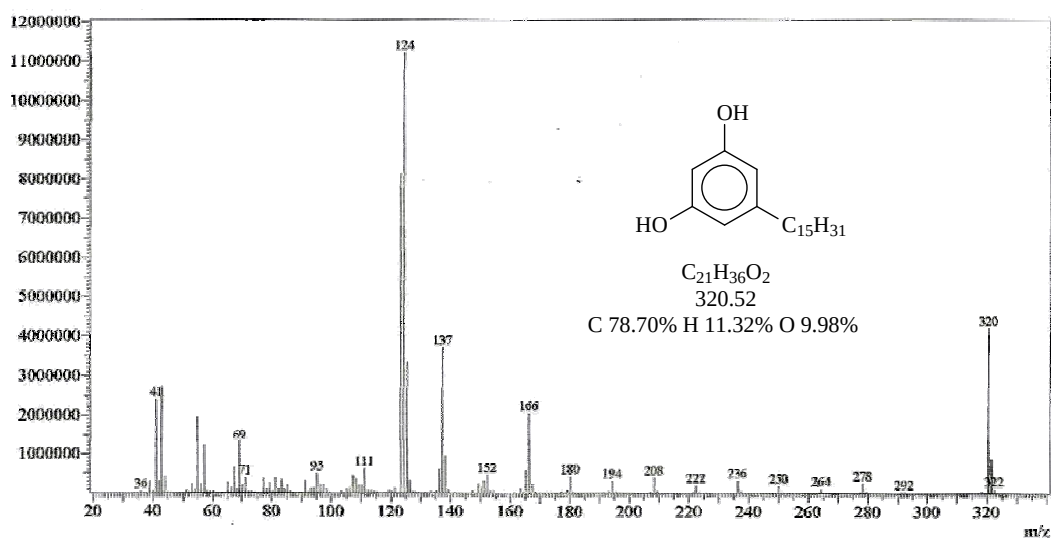


Figura 3: Espectro de massa do cardol hidrogenado.

Os resultados referentes às análises espectrofotométricas das amostras de biodiesel de canola aditivado e não-aditivado na região do UV bem como a análise da absorção específica no UV a 243 nm estão dispostos nas Figuras 4-15.

Na fase inicial, também denominada de indução do processo oxidativo, os primeiros radicais livres são formados em consequência da ação da luz sobre o grupo alílico e pelo ataque do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) diretamente a dupla ligação (Façanha, 2008; Almeida, 2007; Candeia, 2008). Nesta etapa, as mudanças

químicas podem ser analisadas pelo aumento da absortividade na faixa do espectro ultravioleta, visto que lipídios contendo duplas ligações apresentam ressonância na cadeia, o que acarreta em isomerização e conjugação (Candeia, 2008; Lôbo *et al.*, 2009).

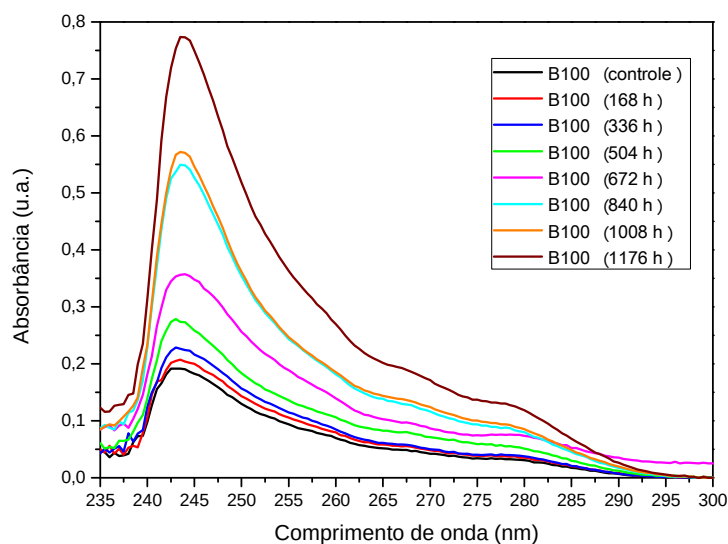


Figura 4: Espectros região UV para o B100 em diferentes estados de oxidação.

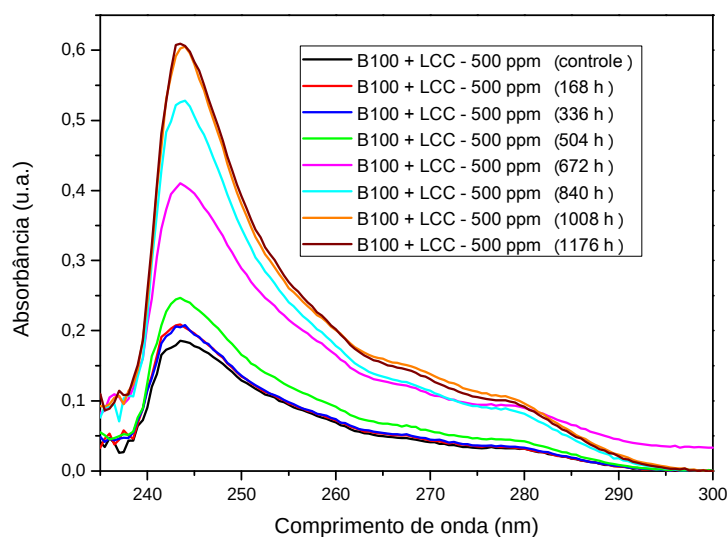


Figura 5: Espectros região UV para o B100 + LCC técnico 500 ppm em diferentes estados de oxidação.

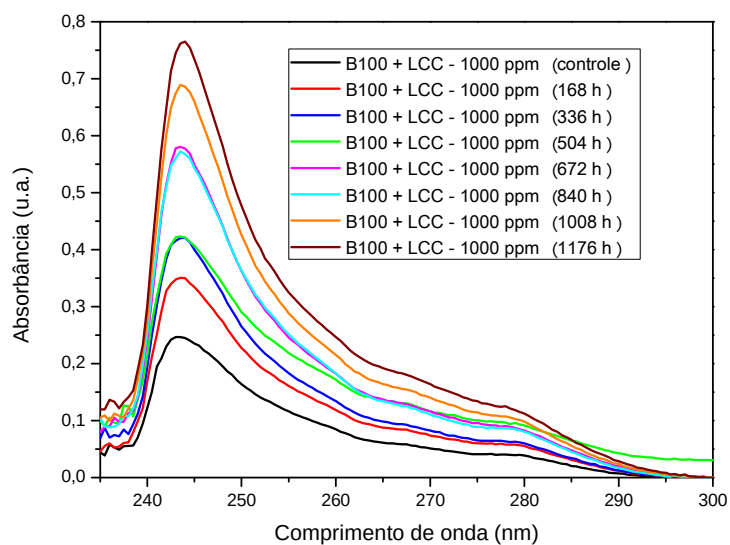


Figura 6: Espectros região UV para o B100 + LCC 1.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

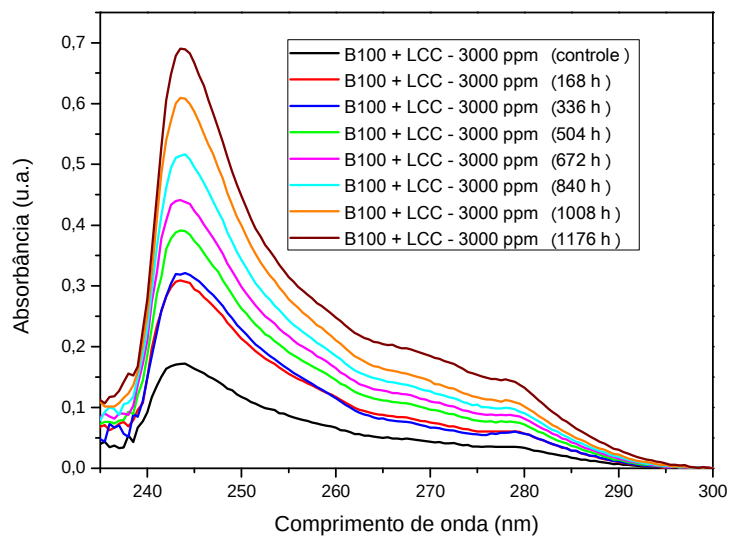


Figura 7: Espectros região UV para o B100 + LCC 3.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

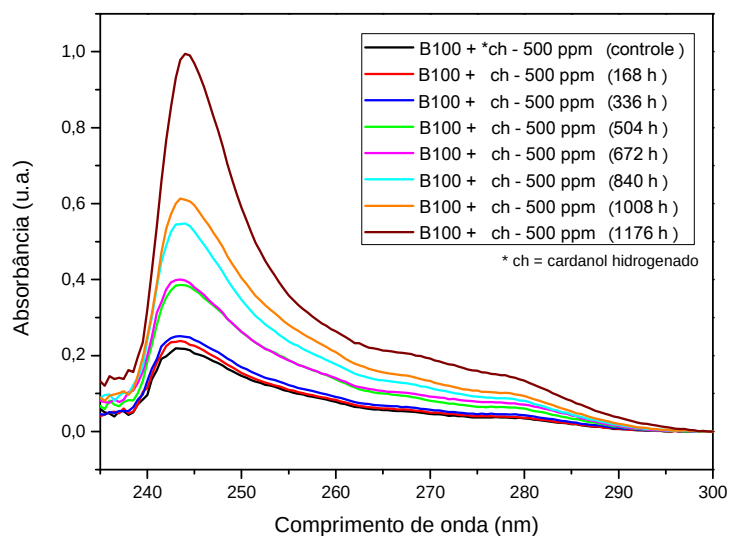


Figura 8: Espectros região UV para o B100 + cardanol hidrogenado 500 ppm em diferentes estados de oxidação.

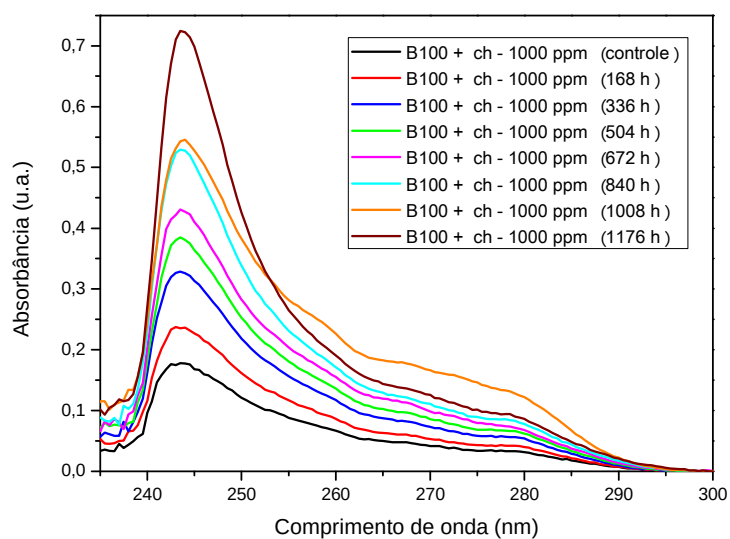


Figura 9: Espectros região UV para o B100 + cardanol hidrogenado 1.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

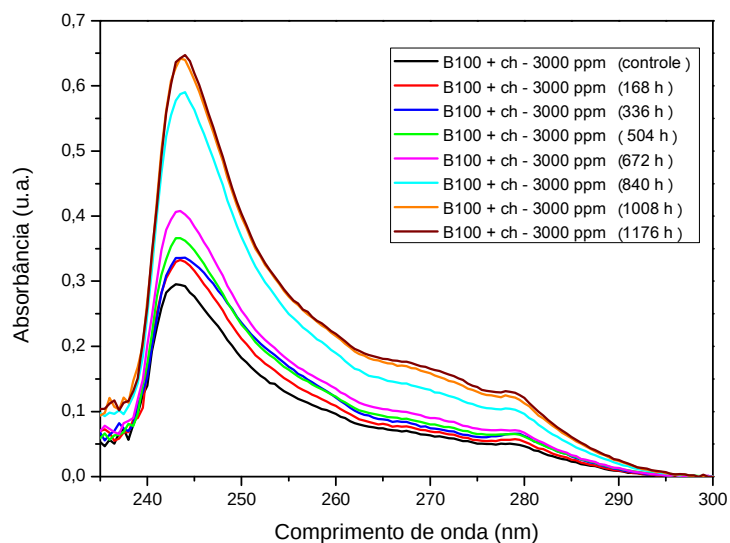


Figura 10: Espectros região UV para o B100 + cardanol hidrogenado 3.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

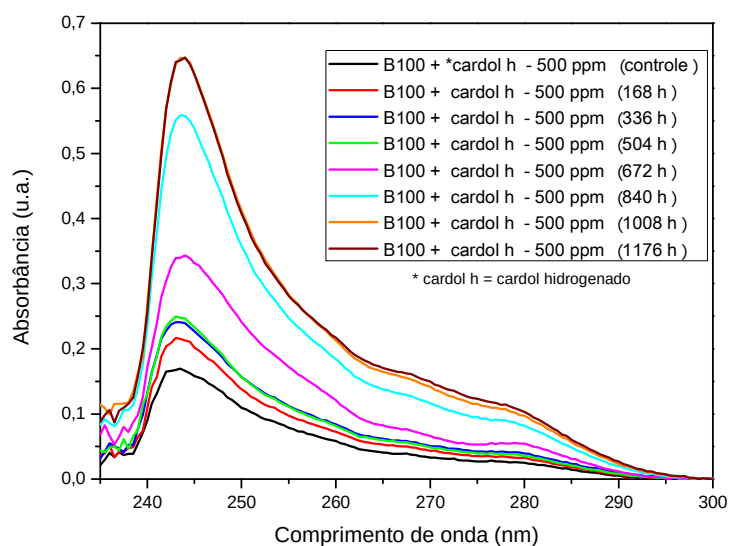


Figura 11: Espectros região UV para o B100 + cardol hidrogenado 500 ppm em diferentes estados de oxidação.

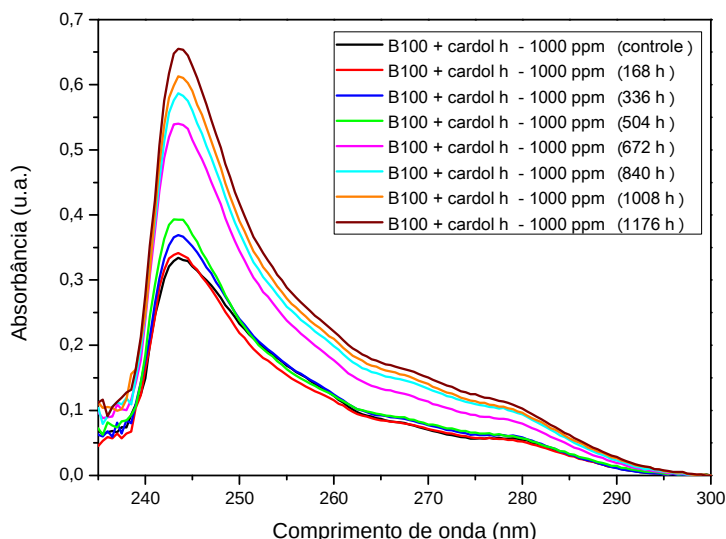


Figura 12: Espectros região UV para o B100 + cardol hidrogenado 1.000 ppm em diferentes estados de oxidação.

De acordo com os resultados, pode-se inferir que a inserção dos compostos: LCC técnico; cardanol e cardol hidrogenado retardou o aumento da absorção específica no UV a 243 nm, a qual monitora o aumento da concentração de produtos secundários da oxidação das amostras, sugerindo em particular a presença dos aldeídos cetônicos α , β etilênico. Os aditivos supracitados apresentaram a seguinte ordem quanto à eficiência no retardo da evolução do processo de oxidação: cardol hidrogenado > cardanol hidrogenado > LCC técnico.

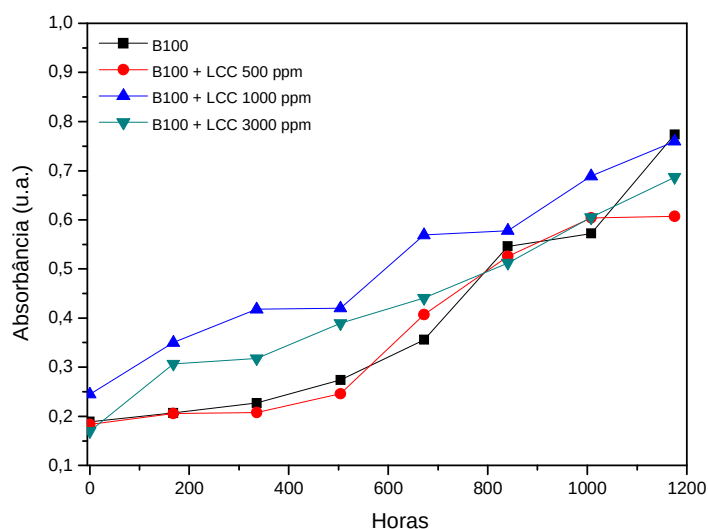


Figura 13: Absorção específica no UV a 243 nm para o B100 aditivado e não-aditivado com LCC técnico em diferentes estados de oxidação.

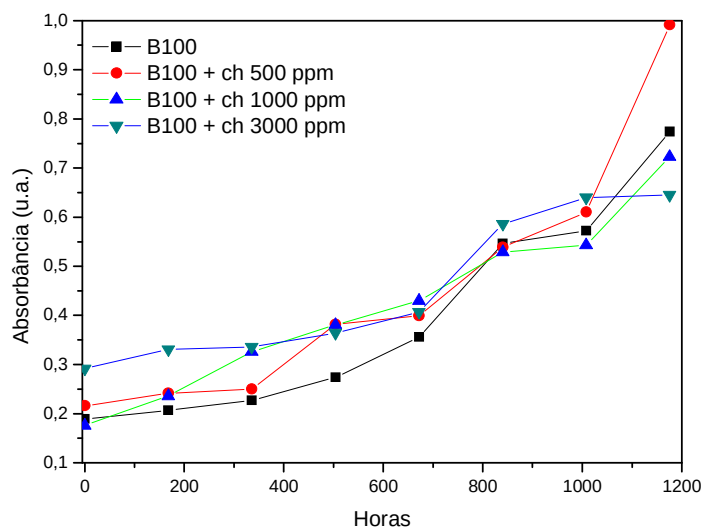


Figura 14: Absorção específica no UV a 243 nm para o B100 aditivado e não-aditivado com cardanol hidrogenado (ch) em diferentes estados de oxidação.

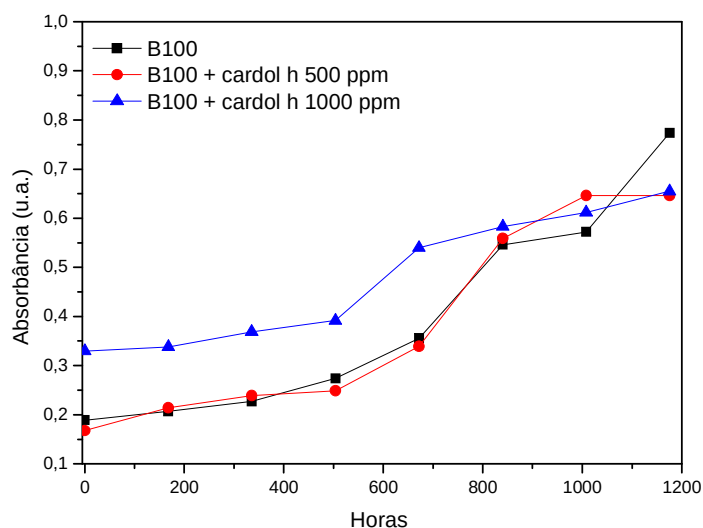


Figura 15: Absorção específica no UV a 243 nm para o B100 aditivado e não-aditivado com cardol hidrogenado (cardol h) em diferentes estados de oxidação.

Os gráficos apresentados nas Figuras 13-15 reportam a influência dos compostos LCC, cardanol e cardol hidrogenados na estabilidade do biodiesel de canola (Absorbância *versus* horas de oxidação). Conforme os resultados, em períodos de oxidação superiores a 1100 horas, o LCC na proporção de 500 ppm provocou uma redução no processo oxidativo da ordem de 21,3%, e na proporção de 3.000 ppm a redução foi da ordem de 9,3%. Já o cardanol hidrogenado apresentou potenciais de redução oxidativa de 4% para a proporção de 1.000 ppm (tempo > 1100 horas) e de 13,3% para a proporção de 3.000 ppm. Na sequência, o cardol hidrogenado mostrou significativa potencialidade da ordem de 17,3% para ambas proporções de 500 e 1.000 ppm.

Os resultados referentes à determinação do índice de acidez estão dispostos nas Tabelas 1, 2 e 3. Este método monitora a quantidade de ácidos graxos livres no biodiesel, e o grau de oxidação do biocombustível (Lôbo *et al.*, 2009).

Tabela 1: Índice de acidez para o B100 não-aditivado e aditivado com LCC técnico 500, 1.000 e 3.000 ppm, em diferentes estados de oxidação.

Tempo (h)	Índice de Acidez (mg de NaOH)			
	B100	B100 + LCC (500 ppm)	B100 + LCC (1000 ppm)	B100 + LCC (3000 ppm)
0	5,56	4,09	5,53	5,47
168	5,57	5,46	5,55	5,50
336	5,58	5,55	5,55	5,53
504	5,59	5,59	5,56	5,54
672	6,92	5,59	5,59	5,56
840	6,94	5,61	6,92	5,57

Tabela 2: Índice de acidez para o B100 não-aditivado e aditivado com cardanol hidrogenado 500, 1.000 e 3.000 ppm, em diferentes estados de oxidação.

Tempo (h)	Índice de Acidez (mg de NaOH)			
	B100	B100 + *ch (500 ppm)	B100 + ch (1000 ppm)	B100 + ch (3000 ppm)
0	5,56	4,16	5,42	5,51
168	5,57	5,47	5,50	5,52
336	5,58	5,49	5,58	5,56
504	5,59	5,51	5,60	5,58
672	6,92	5,53	5,60	5,59
840	6,94	5,56	6,92	6,88

* ch = cardanol hidrogenado

Tabela 3: Índice de acidez para o B100 não-aditivado e aditivado com cardol hidrogenado 500 e 1.000 ppm, em diferentes estados de oxidação.

Tempo (h)	Índice de Acidez (mg de NaOH)		
	B100	B100 + * cd h (500 ppm)	B100 + cd h (1000 ppm)
0	5,56	5,45	5,45
168	5,57	5,58	5,57
336	5,58	5,59	5,59
504	5,59	5,60	6,90
672	6,92	6,93	6,93
840	6,94	6,94	6,95

* cd h = cardol hidrogenado

Com relação aos dados obtidos a partir das determinações dos índices de acidez, as amostras de biodiesel aditivado com LCC técnico 500 ppm e cardanol hidrogenado 500 ppm apresentaram os melhores resultados, sugestionando mais uma vez a potencialidade antioxidantes dos referidos alquilfenóis derivados da biomassa regional (LCC).

4. Conclusão

De acordo com os resultados, pode-se observar que o LCC técnico, o cardanol hidrogenado e o cardol hidrogenado apresentaram significativo potencial antioxidante quando adicionados ao biodiesel de canola. Os dados analisados evidenciam um aumento da estabilidade oxidativa do biocombustível para as formulações biodiesel/antioxidante, em diferentes proporções, mostrando que o LCC técnico e seus constituintes fenólicos podem tornar-se uma alternativa viável para a indústria de química fina, em especial a indústria de biocombustíveis, atuando na minimização do uso de aditivos derivados do petróleo.

Desta forma, entende-se que os compostos derivados da biomassa podem competir com igualdade no que tange eficiência ao retardo da oxidação do biodiesel de canola, contribuindo assim para a solução ou pelo menos minimização de um importante problema da cadeia produtiva do setor de biocombustíveis, que é a degradação oxidativa deste combustível renovável.

Referências

- ALMEIDA, A.A.F. 2007. *Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas*. João Pessoa, PB. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 62 p.
- ANDRADE, G.C.F. 2007. *Biodiesel como tema gerador para aulas de química no ensino médio*. Belo Horizonte, MG. Universidade Federal de Minas Gerais.
- CANDEIA, R.A. 2008. *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*. João Pessoa, PB. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 132 p.
- CHAVES, M.H. et al. 2010. Fenóis totais, atividade antioxidante e constituintes químicos de extratos de. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **20**(1):106-112. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-695X2010000100021>
- DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. 2009. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química nova*, **32**(3):776-792. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300021>
- FAÇANHA, M.A.R. 2008. *Síntese e aplicabilidade de antioxidantes derivados do cardanol hidrogenado*. Fortaleza, CE. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará, 219 p.
- FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. 2008. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, **32**(1):106-111. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100020>
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. 2009. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, **32**(6):1596-1608.
- LOPES, A.A.S. 2005. *Síntese de Aditivo Tiofosforado a partir do Líquido da Casca da Castanha do Caju (Anacardium occidentale Linn)*. Fortaleza, CE. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 73 p.

- MAZZETO, S.E.; LOMONACO, D.; MELE, G. 2009. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, **32**(3):732-741. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300017>
- MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. 2009. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, **32**(3):639-648. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>
- OLIVEIRA, M.S.C.; MORAIS, S.M. 2007. Avaliação do potencial anti-radical livre do líquido da castanha de caju (lcc) in vitro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Natal, 2007. *Anais...* Natal.
- RINALDI, R. et al. 2007. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, **30**(5):1374-1380. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>
- SANSEVERINO, A.M. 2009. Síntese orgânica limpa. *Química Nova*, **32**(3):571-581.
- SILVA, A.L. et al. 2009. Estudo da potencialidade antioxidante do cardanol no B100 por espectroscopia UV-vis. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, 2009. *Anais...* Brasília.
- SILVA, M.C.D. et al. 2007. Avaliação do efeito antioxidante do líquido da castanha de caju (LCC) em óleo e biodiesel de mamona. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, 2007. *Anais...* Brasília, p. 192-195.
- SUAREZ, P.A.Z. et al. 2009. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, **32**(3):768-775. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300020>
- ZÁCARI, C. Z. 2008. *Estabilidade oxidativa de óleo extra-virgem de castanha do Pará com ervas aromáticas antioxidantes*. Piracicaba, SP. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luís de Queiróz, 111 p.

Submissão: 19/08/2011
Aceite: 25/01/2012