

## ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO CARDANOL HIDROGENADO NO BIODIESEL DE BABAÇU

Nelly Vanessa Pérez Rangel<sup>1</sup>  
Vinícius Sousa Pinheiro<sup>2</sup>  
Maria Alessandra de Sousa Rios<sup>3</sup>

### INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis implica no aumento dos gases do efeito estufa, bem como nos riscos para a saúde, fazendo-se imperativa a procura de alternativas limpas para sua substituição progressiva. O biodiesel representa uma grande contribuição para a solução deste problema [1], já que o mesmo tem sido denominado como um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos [2].

Dentre os benefícios do uso do biodiesel, como combustível, estão inclusos o fato de redução do potencial de emissão de poluentes, a biodegradabilidade, apresentando vantagens em comparação ao petrodiesel, como o ponto de fulgor mais alto, a não-toxicidade por ser essencialmente isento de enxofre e aromáticos, assim como ser derivado de fonte renovável [3], permitindo também para a sua síntese, o uso de matérias-primas que seriam descartadas, tendo-se como exemplo o óleo de fritura residual, gorduras e/ou sebo da indústria de alimentos e óleos não comestíveis. O biodiesel também apresenta benefícios para o desempenho e longevidade do motor, por ser um bom lubrificante [3]; melhorando notavelmente a característica de lubricidade do diesel, quando utilizado em mistura com o biodiesel [4].

Embora a origem renovável e a biodegradabilidade do biodiesel sejam vantajosas à luz do desenvolvimento sustentável, a sensibilidade frente a oxidação lipídica é significativa, desencadeando a autooxidação, fotoxidação, reações hidrolíticas e oxidação enzimática. Esta oxidação dá-se com a simples ação do tempo, sem que haja necessidade de algum iniciador ou acelerador, e sendo esta, a principal responsável pela elevação do índice de acidez, assim como a formação indesejada de produtos como depósitos nos filtros e injetores dos motores [5,6].

Posto isso, a estabilidade oxidativa é um dos parâmetros de maior importância no momento de avaliar a qualidade do biodiesel, já que a mesma indica a capacidade de manter as características físico-químicas ao longo de um período de armazenamento. O período de indução (PI) é o parâmetro indicativo da estabilidade oxidativa, determinado por meio do teste Rancimat, donde o biodiesel é submetido a condições térmicas e de fluxo de ar que aceleram a oxidação.

Em setembro de 2019, foi aprovado o aumento do percentual de biodiesel no diesel, o qual passou de 10% para 11%, visando atingir 15% em 2023 [7]. Como estratégia para driblar o inconveniente da estabilidade oxidativa do biodiesel comercializado no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Resolução nº 798/2019, modificou o limite mínimo do PI de 8 para 12 horas, visando atingir, no mínimo, 20 horas de estabilidade na mistura final com o óleo diesel [8].

<sup>1</sup> Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica PPGEM da Universidade Federal do Ceará - UFC, nellyvanessaperez@gmail.com;

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará - UFC, viniussouss@gmail.com;

<sup>3</sup> Professora orientadora: Doutora em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará - UFC, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, alexsandrarios@ufc.br;

Uma maneira de controlar ou retardar a oxidação é o uso de aditivos, preservando as propriedades existentes, suprimindo as indesejáveis ou introduzindo novas [9,10]. Em se tratando de aditivos antioxidantes, na indústria de beneficiamento da castanha de caju é obtido o LCC técnico, cujo principal constituinte é o cardanol, o qual têm sido amplamente aplicado como antioxidante em diversos segmentos industriais como, setor de tintas, farmacológico, dentre outros [9,11].

Os cardanóis e outros alquifenóis presentes no LCC técnico são caracterizados como aditivos fenólicos e têm sido aplicados como antioxidantes em combustíveis, lubrificantes, dentre outros produtos químicos.

O objetivo de este trabalho foi a produção e avaliação da atividade antioxidante do cardanol hidrogenado no biodiesel de óleo de coco de babaçu (*Attalea speciosa* Mart.), nas concentrações de 0, 250, 500 e 750 mg/kg. A estabilidade à oxidação foi determinada seguindo-se a EN 14112:2003. O cardanol hidrogenado apresentou um potencial antioxidante quando adicionado ao biodiesel de babaçu, obtendo-se valores crescentes do PI, com as quantidades crescentes de antioxidante, conseguindo atingir com a dosagem de 750 mg/kg um PI de  $11,99 \pm 1,10$  horas.

## MÉTODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

O óleo de babaçu foi adquirido no comércio local de Teresina – PI. O biodiesel foi sintetizado via rota metálica, com a razão molar óleo: álcool de 1 para 6, o catalisador utilizado foi hidróxido de potássio (KOH) a 1,5% em relação à massa do óleo. A temperatura foi mantida a  $60 \pm 4$  °C, tendo-se uma intensa agitação durante o período de reação.

O aparato experimental foi composto por um balão de três bocas, conectado a um condensador, para refluxo do metanol adicionado em excesso. De acordo com a literatura [12], a utilização do sistema sob refluxo melhora o rendimento reacional. O procedimento operacional foi executado em duas etapas: 1ª) temperatura de 60 °C ( $\pm 5$  °C), por 60 minutos, agitação constante, 2ª) adição de uma nova mistura de álcool metílico e KOH (15% das massas iniciais de álcool metílico e KOH), temperatura de 60 °C ( $\pm 5$  °C), agitação constante por 30 minutos. Após esse período, transferiu-se o meio reacional para um funil de separação, para obtenção das fases biodiesel (superior) e glicerina (inferior). A glicerina foi armazenada e prosseguiu-se com o processo de lavagem do biodiesel. Para as lavagens, uma quantidade equivalente a 10% em massa de água destilada (relativa à massa inicial de óleo) foi aquecida a  $60 \pm 4$  °C, e então misturada ao biodiesel, deixando o sistema em repouso por 20 min. O processo foi repetido três vezes. Lavagens adicionais foram conduzidas com água à temperatura ambiente, esperando aproximadamente 2 min, até a separação de duas fases (biodiesel e água de lavagem); as lavagens foram repetidas até que a água de lavagem atingisse o pH neutro.

A última etapa foi o processo de secagem no qual, o biodiesel foi aquecido a  $90 \pm 4$  °C, durante 20 minutos, com agitação constante, e posteriormente filtrado com sulfato de sódio anidro para remover a umidade residual.

## PROCEDIMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL

A massa específica foi determinada utilizando-se um densímetro digital (Anton Paar DMA 4500) com precisão de  $1,0 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>, seguindo o método ABNT NBR14065:2013 [13, 14]. Foi medida a viscosidade cinemática em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske, tamanho n° 100, de acordo com o método ABNT NBR 10441:2014 [13, 14]. A estabilidade oxidativa foi avaliada em um equipamento Rancimat 873 (Metrohm Instruments, Suíça), método padrão EN14112. De acordo com o método experimental, em um tubo de ensaio foram pesados 3 g da fase éster, inseridos em um bloco de oxidação a 110 °C, em um fluxo de ar limpo e seco de 10

L/h. Os compostos voláteis oriundos do processo de oxidação são carreados para um recipiente que contém água deionizada, na qual é monitorada a condutividade. A mudança abrupta na condutividade representa o período de indução (PI).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível realizar a transesterificação metílica do óleo de babaçu, obtendo-se um biodiesel de aspecto límpido, com valores de massa específica e viscosidade cinemática de  $870,75 \text{ kg/m}^3$  e  $2,88 \text{ mm}^2/\text{s}$ , respectivamente. A massa específica encontra-se em conformidade com os limites estabelecidos no regulamento técnico RANP 45/2014 ( $850\text{-}900 \text{ kg/m}^3$ ) [15], o qual estipula os parâmetros para a comercialização do biodiesel no Brasil. O valor obtido de viscosidade cinemática encontra-se abaixo do limite requerido,  $3,0\text{--}6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ , o qual pode se justificar devido ao alto teor de éster derivado do ácido láurico (C12:0) [16], com 54,7% da composição dos ácidos graxos [17].

O biodiesel de babaçu apresentou valores de período de indução crescentes, com o aumento da dosagem do cardanol hidrogenado de 0, 250, 500 a  $750 \text{ mg.kg}^{-1}$ , sendo estes  $3,82 \pm 0,04$ ;  $9,27 \pm 0,44$ ;  $10,45 \pm 0,01$  e  $11,99 \pm 1,10$  horas, respectivamente, os quais estão em consonância com o potencial antioxidante descrito na literatura [11]. O biodiesel com a dosagem de  $750 \text{ mg/kg}$  de cardanol hidrogenado obteve o melhor PI.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O óleo de babaçu pode ser utilizado na produção de biodiesel e atende às especificações da ANP. O cardanol hidrogenado apresentou potencial antioxidante, retardando a degradação oxidativa do biodiesel de babaçu, proporcionando um aumento de até 3,14 vezes, para a concentração de  $750 \text{ mg.kg}^{-1}$ . O parâmetro viscosidade cinemática não atingiu o valor estabelecido pela ANP, ficando abaixo do mínimo requerido, o qual pode representar uma opção para sua aditivação com biodieseis de alta viscosidade, obtendo-se a adequação do referido parâmetro.

**Palavras-chave:** Óleo de babaçu, Rancimat, Cardanol hidrogenado, Período de indução.

## AGRADECIMENTOS

CNPq (406697/2013-2, 459355/2014-7 e 308280/2017-2), CAPES, Funcap (AEP-0128-00220.01.00/17), FINEP e Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), Laboratório de Referência em Biocombustíveis (LARBIO).

## REFERÊNCIAS

- [1] Liaquat AM, Masjuki HH, Kalam MA, Fattah IMR, Hazrat MA, Varman M, et al. Effect of coconut biodiesel blended fuels on engine performance and emission characteristics. *Procedia Eng* 2013;56:583–90. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.163.
- [2] Expedito P. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. n.d.
- [3] Sundus F, Fazal MA, Masjuki HH. Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;70:399–412. doi:10.1016/j.rser.2016.11.217.
- [4] Kaul S, Saxena RC, Kumar A, Negi MS, Bhatnagar AK, Goyal HB, et al. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. *Fuel*

- Process Technol 2007;88:303–7. doi:10.1016/j.fuproc.2006.10.011.
- [5] Fazal MA, Jakeria MR, Haseeb ASMA, Rubaiee S. Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. *Energy* 2017;135:220–6. doi:10.1016/j.energy.2017.06.128.
- [6] Chinnamma M, Bhasker S, Madhav H, Devasia RM, Shashidharan A, Pillai BC, et al. Production of coconut methyl ester (CME) and glycerol from coconut (*Cocos nucifera*) oil and the functional feasibility of CME as biofuel in diesel engine. *Fuel* 2015;140:4–9. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.057.
- [7] CNPE CNDPE-. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Cons Nac POLÍTICA ENERGÉTICA - CNPE Resolução N° 16, 2909 2018 n.d.
- [8] ANP publica resolução sobre especificação do biodiesel 12 horas n.d. <http://www.anp.gov.br/noticias/5292-anp-publica-resolucao-sobre-especificacao-do-biodiesel> (accessed September 17, 2019).
- [9] Costa K de P, de Viveiros BM, Schmidt Junior MAS, Suarez PAZ, Rezende MJC. Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and isolated mixture of cardanols, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel. *Fuel* 2019;235:1010–8. doi:10.1016/j.fuel.2018.08.111.
- [10] Rodrigues F MG, Souza AG, Santos IMGG, Bicudo TC, Silva MCDD, Sinfrônio FSM, et al. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. *J Therm Anal Calorim* 2009;97:605–9. doi:10.1007/s10973-008-9600-3.
- [11] Rodrigues MGF, Souza AG, Santos IMG, Bicudo TC, Silva MCD, Sinfrônio FSM, et al. ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF HYDROGENATED CARDANOL FOR COTTON BIODIESEL BY PDSC AND UV / VIS 2009;97:605–9.
- [12] Serrano M, Oliveros R, Sánchez M, Moraschini A, Martínez M, Aracil J. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. *Energy* 2014;65:109–15. doi:10.1016/j.energy.2013.11.072.
- [13] ASTM International, West Conshohocken P. ASTM D445-01, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity), 2001.
- [14] Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. ABNT - Assoc. Bras. Normas Técnicas, 2013, p. 13.
- [15] Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Ranp 45 - 2014 2014.
- [16] Paula RSF, Figueredo IM, Vieira RS, Nascimento TL, Cavalcante CL, Machado YL, et al. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using the Borchardt and Daniels method. *SN Appl Sci* 2019;1:1–7. doi:10.1007/s42452-019-0917-2.
- [17] Química D De, Estadual U. Extraction and Evaluation of Fatty Acid Composition of *Orbignya phalerata* Martius Oils (Arecaceae) from Maranhão State, Brazil. *J Braz Chem Soc* 2013;24:355–62.