

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL

Marta de Jesus Oliveira Martins
Outubro de 2010



POLITÉCNICO
DO PORTO

EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES EM BIODIESEL

Orientador: Professor Doutor Jorge Manuel Pinto de Jesus Garrido

Co-orientadores: Professor Doutor Paulo Alexandre Pereira da Silva

Professora Doutora Ermelinda Manuela Pinto de Jesus Garrido

Alguns dos resultados apresentados nesta dissertação constam na seguinte comunicação:

Gaspar, A, Martins, M, Silva, P, Garrido, J, Garrido, E. M, Firuzi, O, Miri, R, Saso, L, Borges, F, *Dietary phenolic acids and derivatives. Evaluation of the antioxidant activity of sinapic acids and its alkyl esters*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58, 11273-11280.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Jorge Garrido, pela sua orientação e apoio incondicional neste trabalho, pelos seus preciosos ensinamentos, assim como, pela sua amizade, paciência e incentivo sempre presente, contribuindo para que este trabalho fosse realizado e concluído com sucesso. O meu muito obrigado!

Ao Professor Doutor Paulo Silva, por toda a ajuda disponibilizada e pelos seus importantes ensinamentos. À Professora Doutora Manuela Garrido pela disponibilidade e compreensão sempre demonstrada. O meu agradecimento aos dois, pela co-orientação deste trabalho.

Aos meus companheiros fantásticos de laboratório Marcos e Sónia, pela vossa amizade, boa disposição constante e por toda ajuda disponibilizada, a minha gratidão.

A todos os meus amigos, por estarem sempre comigo a darem-me força e a transmitirem confiança nesta etapa tão importante.

Aos meus pais, por me terem ensinado a lutar, por todo o carinho e apoio prestado, a minha estima e reconhecimento. Agradeço-vos por TUDO!

Resumo

Um dos métodos mais comuns de inibição da oxidação lipídica é o recurso à adição de antioxidantes de origem natural ou sintética.

O objectivo deste trabalho consistiu na avaliação da capacidade de diferentes compostos fenólicos (ácido sinápico, sinapato de metilo, sinapato de etilo, sinapato de propilo e sinapato de butilo) em inibir a auto-oxidação lipídica de um biodiesel. Antes de proceder a este estudo, foi analisada também a capacidade antioxidativa desses mesmos compostos relativamente ao ácido linoleico, por ser um éster de ácido gordo muito presente na matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel. Esta avaliação foi realizada recorrendo à calorimetria de varrimento diferencial (DSC). Comparou-se a eficiência de vários antioxidantes no ácido linoleico e no biodiesel através de um método simples de determinação da temperatura de indução da oxidação (OIT).

Os estudos de estabilidade termo-oxidativa foram realizados por DSC, em atmosfera de oxigénio, num intervalo de temperaturas compreendido entre os 25°C e os 220°C. O efeito que a concentração de antioxidante tem na estabilidade do ácido linoleico e do biodiesel foi também estudado.

Os resultados obtidos mostraram, tanto para o ácido linoleico como para o biodiesel, que existe um aumento progressivo da estabilidade oxidativa quando se usa uma concentração de antioxidante no intervalo de 0 a 0,070M. Para concentrações superiores a 0,070 M até 0,10 M esse efeito embora seja visível não apresenta variações significativas. A capacidade de estabilização da termo-oxidação do ácido linoleico pelos diferentes antioxidantes em estudo é muito semelhante. O estudo comparativo da estabilização do ácido linoleico com o antioxidante de referência, o trolox, mostrou que este composto tem um poder de estabilização inferior a qualquer dos antioxidantes estudados. No estudo da estabilização do biodiesel os resultados parecem sugerir que o ácido sinápico é mais eficaz que os seus ésteres.

Os resultados deste estudo demonstraram que a utilização de ácidos fenólicos, em especial o ácido sinápico e os seus ésteres alquílicos, constitui uma boa alternativa para a estabilização de matrizes lipídicas, nomeadamente de combustíveis como o biodiesel.

Palavras-chave: antioxidantes, calorimetria de varrimento diferencial, temperatura de indução da oxidação, estabilidade termo-oxidativa, ácido sinápico

Abstract

Lipid oxidation is certainly one of the most important alterations that affect both oils or fats and foods that contain them. The use of antioxidants permits a longer useful life of these products.

The aim of this work was to evaluate the antioxidative capacity of different phenolic compounds (sinapic acid, methyl sinapate, ethyl sinapate, propyl sinapate and butyl sinapate) to inhibit lipid autoxidation of a biodiesel. Simultaneously, the antioxidative ability that these compounds have to inhibit linoleic acid, a model fatty acid ester frequently present in the raw materials used for biodiesel production, was also assessed. This study was performed using the differential scanning calorimetric (DSC) method. A simple method to compare the efficiency of several antioxidants and/or stabilising systems is the determination of the oxidation induction temperature (OIT).

Thermo-oxidative stability studies were accomplished by DSC, using oxygen atmosphere, in a temperature interval between 25 ° C and 220 ° C. The effect of the antioxidant concentration on the linoleic acid and biodiesel stability was also assessed.

For concentrations of antioxidant between 0 and 0,070M it is evident an increase of the oxidative stability both for linoleic acid and biodiesel, as shown by the consecutive increase of OIT. For concentrations in the interval 0,070 M to 0, 10 M any significant variation on the OIT was observed, although the stabilization effect is also obvious. All the antioxidants under study showed a similar ability to inhibit linoleic acid thermo-oxidation. A comparative study on the stability of the linoleic acid was also accomplished by using a reference antioxidant, trolox. The results showed that trolox is less effective in preventing linoleic acid oxidation than any of the phenolic antioxidants under study. The results obtained during the study of biodiesel seem to suggest that sinapic acid is more effective in promoting antioxidative stabilization than the esters.

The results gathered during this study clearly demonstrated that the use of phenolic acids, especially sinapic acid and its alkyl esters, is a good option for the stabilization of lipid matrices, namely fuels such as biodiesel.

Keywords: antioxidants, differential scanning calorimetry, oxidation induction temperature, thermo-oxidative stability, sinapic acid.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Contextualização	1
1.1.1	História do biodiesel	1
1.2	Características gerais do biodiesel	3
1.2.1	Importância dos ácidos gordos no biodiesel	4
1.2.2	Matéria-Prima usada na produção do biodiesel	4
1.2.3	Processo de Produção do Biodiesel	5
1.3	Vantagens e desvantagens do biodiesel	8
1.4	A utilização do biodiesel	10
1.5	Oxidação do biodiesel	12
1.6	Antioxidantes	14
1.6.1	Derivados fenólicos	17
1.7	Métodos analíticos para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel	21
1.8	Bibliografia	24
2.	Procedimento experimental	29
2.1	Reagentes	29
2.2	Biodiesel	30
2.3	Equipamento	31
2.4	Preparação das soluções de antioxidante	32
2.4.1	Ácido Linoleico	32
2.4.2	Biodiesel	33
2.5	Ensaio realizados	33
2.5.1	Antioxidantes	33
2.5.2	Ácido linoleico e Biodiesel	34
2.6	Bibliografia	35
3.	Análise e Discussão de Resultados	36
3.1	Avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos antioxidantes	36
3.2	Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico	40
3.3	Avaliação do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico	41
3.4	Avaliação do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico	44
3.5	Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel	51

3.6 Avaliação do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel	52
3.7 Avaliação do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.....	55
3.8 Bibliografia	58
4. Conclusões e Sugestões para trabalho futuro.....	60

Índice Figuras

Figura 1.1 – Reacção de transesterificação	6
Figura 1.2 – Esquema do processo de produção do biodiesel.....	7
Figura 1.3 – Mecanismo de auto-oxidação [30].....	13
Figura 1.4 – Estrutura química do ácido benzóico e alguns dos seus derivados.....	18
Figura 1.5 – Estrutura química do ácido fenilacético e um dos seus derivados.....	19
Figura 1.6 – Estrutura química do ácido cinâmico e alguns dos seus derivados.....	19
Figura 1.7 – Termograma característico do DSC.	23
Figura 2.1– Reacção de esterificação de Fisher	29
Figura 2.2 - Calorímetro de Varrimento Diferencial	31
Figura 3.1 – Termograma obtido para o ácido sinápico em atmosfera de oxigénio.....	36
Figura 3.2 – Termograma obtido para o ácido sinápico em atmosfera de azoto.	37
Figura 3.3 – Termograma obtido para o sinapato de metilo em atmosfera de oxigénio	37
Figura 3.4 – Termograma obtido para o sinapato de etilo em atmosfera de oxigénio.	38
Figura 3.5 – Termograma do sinapato de propilo em atmosfera de oxigénio.	39
Figura 3.6 – Termograma obtido para o sinapato de butilo em atmosfera de oxigénio.	39
Figura 3.7– Termograma obtido para o ácido linoleico em atmosfera de oxigénio.	41
Figura 3.8 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico após adição de diferentes concentrações de ácido sinápico.....	42
Figura 3.9 – Derivadas dos termogramas representativos da estabilidade termo- oxidativa do ácido linoleico após adição de diferentes concentrações de ácido sinápico.....	43
Figura 3.10 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com os vários antioxidantes a 0, 012 M.....	45
Figura 3.11– Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes (C=0,012 M) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.	46
Figura 3.12 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com os vários antioxidantes a 0, 070 M.....	47
Figura 3.13 - Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes (C=0,070 M) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.	48
Figura 3.14 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com o trolox a 0,012 M e 0,070M.....	49
Figura 3.15 – Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito do trolox (C=0,012 M e 0,070 M) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.....	50

Figura 3.16 – Termogramas obtidos para o biodiesel para períodos de tempo diferentes.....	51
Figura 3.17 – Estabilidade termo-oxidativa do biodiesel para várias concentrações de ácido sinápico.....	53
Figura 3.18 – Derivadas dos Termogramas representativos do estudo do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.....	54
Figura 3.19 – Comparação entre a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel e do biodiesel estabilizado com os vários antioxidantes a 0.080 M.	56
Figura 3.20 – Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes (C=0.080M) na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.....	57

Índice Tabelas

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens do biodiesel/Petrodiesel	10
Tabela 2.1– Condições experimentais da produção do biodiesel	30
Tabela 2.2– Parâmetros de caracterização do biodiesel.....	30
Tabela 2.3– Preparação das soluções de ácido sinápico (0,050M;0,070M e 0,085M).32	
Tabela 2.4– Preparação das soluções de antioxidante (0,070M e 0,012M).	32
Tabela 2.5– Preparação das soluções dos diferentes antioxidantes em metanol.....	33
Tabela 3.1– Temperaturas de fusão para os vários antioxidantes.....	40
Tabela 3.2– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com diferentes concentrações de ácido sinápico.	43
Tabela 3.3– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,012 M.	46
Tabela 3.4– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,070 M.	48
Tabela 3.5– OIT e PTDC para a estabilização do ácido linoleico com as diferentes concentrações de trolox.....	50
Tabela 3.6– Determinação das OIT no estudo da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.....	52
Tabela 3.7– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel estabilizado com o ácido sinápico a diferentes concentrações.	54
Tabela 3.8– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo – oxidativa do biodiesel linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,080M.	58

Índice de siglas

DSC – Calorimetria de Varrimento Diferencial

OIT – Temperatura de indução da oxidação

PTDC – Temperatura de pico da derivada

S – ácido sinápico

SB – sinapato de butilo

SE – sinapato de etilo

SM – sinapato de metilo

SP – sinapato de propilo

1. Introdução

1.1 Contextualização

O constante aumento do preço do petróleo, a inexistência de auto-suficiência na produção de combustíveis fósseis em vários países, inclusive o nosso, a dependência energética, bem como as questões ambientais associadas à necessidade de redução da poluição e do efeito de estufa, têm vindo a contribuir para uma crescente procura de combustíveis alternativos. Os biocombustíveis surgem assim como alternativa aos combustíveis fósseis, visto serem uma energia renovável e limpa.

Entende-se por biocombustível o combustível líquido ou gasoso usado para transportes. Os principais biocombustíveis são a biomassa, o bioetanol, o biodiesel e o biogás. A biomassa representa a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da siveicultura e indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos [1].

O biodiesel tem sido ao longo dos anos um dos biocombustíveis que se encontra em grande desenvolvimento apresentando um potencial crescimento promissor no mundo inteiro. No entanto, apresenta uma grande instabilidade ao longo da sua armazenagem, daí a necessidade de se utilizar aditivos que aumentem a vida útil do mesmo, como os antioxidantes, cuja função é melhorar a estabilidade do biodiesel.

1.1.1 História do biodiesel

A história dos biocombustíveis possui um contexto mais político e económico que tecnológico. O processo para fazer combustível a partir de biomassa é usado desde 1800 e praticamente utilizado na actualidade [2].

De facto, a transesterificação dos óleos vegetais é conhecida desde meados do séc. XIX e foi largamente usada para produzir a glicerina que foi e é usada, no fabrico de sabões, sabonetes e produtos de cosmética. Os “sub-produtos” gerados nesse processo, os ésteres metílicos ou etílicos, constituem a base do biodiesel [2].

Qualquer fonte de ácidos gordos pode ser usada para produzir biodiesel e glicerina. Durante algum tempo foram usados o óleo de amendoim, o óleo de milho e o sebo animal. Actualmente, usa-se óleo de soja, sebo e óleos reciclados para produzir esse

biocombustível [2]. Recentemente, estão a ser realizados estudos para a produção de biodiesel a partir de algas, que permitem obter rendimentos maiores do que outra qualquer matéria-prima conhecida actualmente [3].

O uso de óleos vegetais como combustível remonta a 1900, quando durante a Exposição Mundial de Paris um motor diesel funcionando com óleo de amendoim foi apresentado ao público por Rudolf Diesel, antecipando a possível utilização dos biocombustíveis. Em 1912, ao submeter a sua patente afirmou: “ O uso de óleos vegetais pode parecer insignificante hoje, mas estes produtos a seu tempo tornar-se-ão tão importantes como o querosene e o carvão de hoje” [4].

Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indirecta. Tais motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe. Diesel acreditava que o combustível produzido de biomassa poderia ser uma alternativa viável aos motores que utilizavam vapor [5]. Os óleos vegetais foram muito usados nos motores diesel até a década de 1920 quando uma alteração foi introduzida nos motores, possibilitando o uso de um resíduo do petróleo que actualmente é conhecido como diesel ou petrodiesel [2].

Apesar do motor a diesel ter ganho a aceitação do mundo, o biodiesel nunca conseguiu impor-se no mercado. Com um preço superior, grande abundância e apoios governamentais, o diesel derivado do petróleo depressa tornou-se na primeira opção para o motor a diesel.

Em 1930, surge uma patente belga autorizando a síntese de ésteres etílicos a partir de óleo de palma. Em meados dos anos 70, as empresas petrolíferas tornam a manifestar interesse pelo desenvolvimento do biodiesel como alternativa ao diesel, mas com o crescimento dos subsídios ao mercado petrolífero, o biodiesel é novamente relegado para segundo plano. Ainda na década de 70, investigadores austríacos sintetizam, pela primeira vez, ésteres metílicos de óleo girassol e de couve nabiça. Entretanto em 1988, surge a primeira publicação científica, de origem chinesa, sobre a produção do biodiesel e passados dois anos, inicia-se a construção da primeira unidade de biodiesel na Áustria. No final da década de 90, a produção do biodiesel em escala comercial começou a impelir o seu uso como combustível competitivo com o diesel de petróleo, principalmente nos Estados Unidos [6].

Embora Henry Ford, Rudolf Diesel e outros fabricantes de motores a diesel terem visto o futuro das fontes renováveis de combustíveis, a “luta” política e económica dominou

a indústria. Os fabricantes fizeram modificações nos motores a diesel de forma a poderem tirar vantagem dos preços extremamente baixos dos combustíveis residuais e de baixa qualidade oferecidos pela indústria do petróleo [2].

As vantagens da utilização de motores ciclo a diesel são perfeitamente conhecidas no mundo inteiro nomeadamente, com base na economia de combustível, e no progresso tecnológico atingido, o que permite que esses veículos sejam menos poluentes do que muitos veículos movidos a gasolina. Nos últimos anos, têm-se verificado que a enorme influência das indústrias do petróleo e outras indústrias que poderiam ser ameaçadas pelo ressurgimento da biomassa e dos combustíveis renováveis está a diminuir a todos os níveis.

Actualmente, a preocupação com as constantes alterações climáticas, o declínio da qualidade do ar e da água, a saúde humana e a escassez das reservas de petróleo estão a contribuir para o desenvolvimento da indústria do biodiesel.

1.2 Características gerais do biodiesel

O biodiesel é derivado de lípidos orgânicos, como óleos ou gorduras vegetais e animais. Este combustível apresenta propriedades muito semelhantes às do diesel (gasóleo) produzido a partir do petróleo, o que permite a sua utilização como um combustível alternativo nos veículos com motor diesel, quer puro quer em misturas com o gasóleo. A grande diferença entre o diesel e o biodiesel é a presença neste último do grupo éster na sua constituição química. O biodiesel é composto por hidrocarbonetos saturados e insaturados longos (C_{16} - C_{18}), podendo ser classificado de acordo com “National Biodiesel Board”, como uma mistura de ésteres de ácidos gordos de cadeia longa cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. O biodiesel é também considerado um combustível biodegradável, criado a partir de fontes renováveis de energia, isento de enxofre na sua composição.

O biodiesel é obtido por reacção de transesterificação, que consiste numa reacção química entre um óleo e/ou gordura com um álcool de cadeia curta geralmente o metanol, podendo ser utilizado um catalisador de natureza ácida ou alcalina para facilitar a reacção. O produto principal é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel, conhecido também por *FAME* - *Fatty Acid Methyl Ester*) e o subproduto é a glicerina.

1.2.1 Importância dos ácidos gordos no biodiesel

Os ácidos gordos apresentam diferentes propriedades como o tamanho da cadeia hidrocarbonada, número de insaturações e presença de grupos químicos que vão influenciar as características do combustível produzido.

Quanto maior for a cadeia hidrocarbonada, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. O número de cetano é indicativo da qualidade de ignição do combustível e a lubricidade é uma medida do poder de lubrificação. O aumento da cadeia hidrocarbonada ocasiona também um maior ponto de névoa (temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo) e um maior ponto de entupimento (sensibilidade a climas frios).

Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão". Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente podendo originar inconvenientes devido à ocorrência de reacções de oxidação, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado. Os ácidos gordos insaturados foram descritos como sendo as estruturas mais susceptíveis ao processo oxidativo, havendo uma dependência directa entre o grau de insaturação e a susceptibilidade à oxidação. Estudos efectuados por Robey em 1994 demonstraram que o perfil dos ácidos gordos dos óleos e das gorduras contribui para o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido á presença de ácidos gordos insaturados, principalmente os ácidos oleicos, linoleico e linolénico [7].

1.2.2 Matéria-Prima usada na produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais novos ou mesmo usados e a partir de gordura animal, produtos estes, de origem renovável, biodegradável e não tóxica. A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva de óleo de soja e de canola, embora todos os óleos vegetais possam ser transformados em biodiesel [8].

Os óleos vegetais podem ser extraídos das sementes de girassol, de soja, de colza, milho, feijão, mamona, nabo forrageiro e algodão. Estes óleos apresentam na sua constituição principalmente triglicéridos que por hidrólise ácida ou alcalina originam

moléculas de glicerol e ácidos gordos. Os chamados óleos essenciais, constituem uma outra família de compostos que existem nos óleos vegetais, não podendo ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel. Estes óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, fenóis e outras substâncias aromáticas. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros óleos que se encontram originariamente impregnados de materiais ligno -celulósicos como madeiras, folhas e cascas de vegetais.

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais. As diferenças residem nos tipos e distribuições dos ácidos gordos combinados com o glicerol.

Nos ácidos gordos predominam cadeias lineares que podem ser saturadas (sem duplas ligações) ou insaturadas (com duplas ligações). Os ácidos gordos mais encontrados nos óleos apresentam na sua constituição uma cadeia carbonada entre 16 e 18 átomos de carbono. Nos óleos, existem ácidos gordos livres responsáveis pela sua acidez.

Outros componentes podem estar presentes na sua constituição química como fosfolipídios, ceras, esteroides e outras substâncias que fornecem odor e sabor aos óleos.

O biodiesel pode ainda ser obtido através do tratamento de óleos vegetais usados, tais como óleo residual da hotelaria e restauração, evitando a contaminação das águas residuais.

O óleo vegetal virgem é sempre o mais desejável tecnicamente para a produção do biodiesel, pois vem filtrado, limpo, com uma composição constante conferindo características de qualidade mais garantidas ao consumidor e é praticamente isento de água.

1.2.3 Processo de Produção do Biodiesel

O óleo vegetal é constituído por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicérido.

Para se produzir o biodiesel, os ésteres no óleo vegetal que são a base do biodiesel são separados da glicerina. Durante o processo, a glicerina é substituída pelo grupo álcool, proveniente do etanol ou metanol, para se formar o biodiesel.

O processo resultante da transformação do óleo vegetal em biodiesel designa-se por **transesterificação** e a sua reacção pode ser traduzida pela seguinte equação:

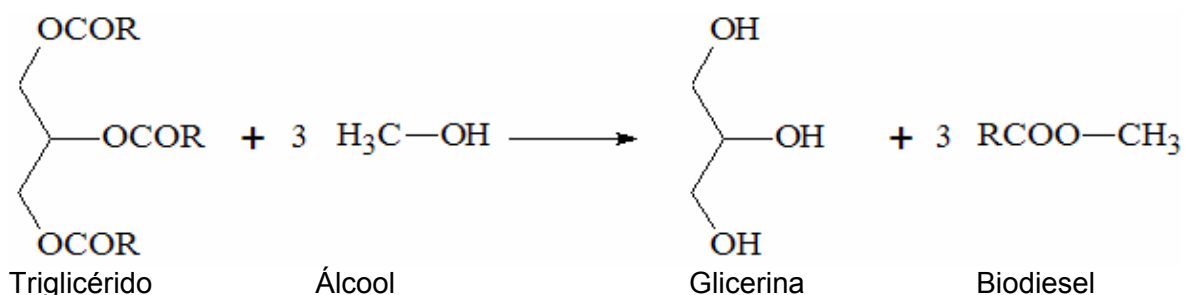


Figura 1.1 – Reacção de transesterificação

Esta reacção foi descoberta por E. Duffy e J. Patrick em 1853, muito antes de Rudolf Diesel ter apresentado o motor diesel. Embora este processo de transesterificação seja o mais comum, existem outros processos tais como a esterificação e o craqueamento.

A reacção de transesterificação consiste na remoção da glicerina do óleo vegetal. Cerca de 20% do óleo vegetal é constituído por glicerina tornando o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a sua viscosidade [9].

Para realizar a quebra desta molécula de glicerina, é necessário um catalisador, que pode ser o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Os catalisadores utilizados na reacção convêm ser básicos pois são menos corrosivos do que os ácidos tornando a reacção mais rápida, proporcionando altos rendimentos. Dentro deste grupo, os alcóxidos são os mais reactivos. No entanto, são sensíveis à água pois são desactivados quando se hidrolisam. Os hidróxidos, embora menos reactivos, apresentam rendimentos satisfatórios, menor custo e são muito utilizados. A transesterificação catalisada por um ácido não é muito utilizada pelo facto da reacção ser até 4000 vezes mais lenta do que utilizando uma base. Porém, a catálise ácida não é afectada pela presença de ácidos gordos livres presentes na matéria-prima, nem há formação de sabão durante a reacção [10].

Com a quebra da molécula, a glicerina decanta (por ser mais pesada que o biodiesel).

A quantidade de catalisador usada no processo de fabricação do biodiesel irá depender do pH do óleo vegetal.

De salientar que a glicerina sendo um dos sub-produtos da reacção do biodiesel pode ser aproveitada para outro tipo de indústrias tais como a industria do sabão e cosmética.

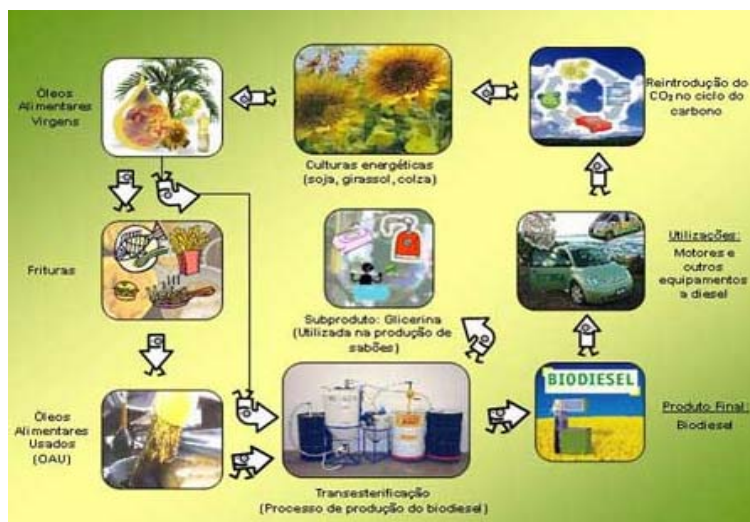


Figura 1.2 – Esquema do processo de produção do biodiesel

Na transesterificação de óleos e gorduras, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol.

O metanol é o preferido na Europa devido à disponibilidade limitada do etanol e ao seu alto custo neste mercado. Além disso, as tecnologias existentes indicam que a reacção dos óleos vegetais com metanol é mais reprodutível e fácil, implicando menor temperatura e tempo de reacção. Estudos efectuados por Gerpen [11] e Meher [12], mostraram que o biodiesel produzido a partir do metanol apresenta maior rendimento do que quando é utilizado o etanol.

Este solvente, o metanol apresenta maior polaridade que o etanol, auxiliando na separação dos ésteres da glicerina e de outras impurezas. Para além disso, possui a vantagem de reter menor teor de água que o etanol. Porém, o etanol é menos tóxico e pode ser produzido de fontes renováveis, além da tecnologia ter evoluído de tal forma que hoje é possível produzir com alta eficiência o biodiesel com etanol usando qualquer óleo vegetal. Uma grande desvantagem do etanol reside no facto de este promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação.

Para aumentar o rendimento da reacção de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina.

É de referir que a baixa viscosidade do biodiesel encontra-se em concordância com os requisitos de viscosidade dos actuais e mais modernos motores, que utilizam bombas de injeção ciclo-rotativas e de injeção electrónica, fazendo dele o maior competidor com o diesel derivado de petróleo.

A produção de biodiesel requer uma estrutura organizada de forma atingir todos os mercados e ganhar competitividade. Para isso é necessário investimento suficiente para o desenvolvimento tecnológico do produto de forma a garantir a máxima qualidade com elevada eficiência.

1.3 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel é um combustível com inúmeras vantagens a vários níveis nomeadamente energético, ambiental e económico [13].

As vantagens ao nível técnico e energéticos mais comuns são:

- Uma combustão mais completa devido á presença de oxigénio na molécula;
- Um ponto de inflamação superior em 100°C ao do diesel (diesel 50°C – 70°C), tornando-o mais seguro;
- É facilmente produzido;
- Funciona em motores convencionais a diesel;
- Tem propriedades lubrificantes podendo ser usado sozinho (puro) ou misturado em qualquer quantidade com o diesel, aumentando a vida útil do motor dos veículos;
- Bom solvente;

As vantagens ao nível ambiental são:

- É um combustível renovável;
- Reduz as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SOx) e ainda de compostos aromáticos identificados como cancerígenos;

- Tem um potencial de formação de ozono inferior em 50% ao do diesel; as emissões de compostos de enxofre responsáveis pelas chuvas ácidas são praticamente nulas;
- É um produto biodegradável; auxilia na recuperação de resíduos (óleos usados) e contribui para a redução do dióxido de carbono responsável pelo efeito de estufa;
- Apresenta fraca toxicidade.

O biodiesel é um combustível que pode ainda trazer vantagens económicas e sociais ao nosso país diminuindo a importação de petróleo bruto e reduzindo assim a dependência energética de Portugal.

No entanto apresenta algumas desvantagens [13] como:

- Aumento da produção de NOx em 10%, sendo no entanto possível diminuir este valor através da introdução de aditivos;
- Necessidade de substituição de elastómeros e outros materiais das juntas (bombas e injectores) bem como de filtros com maior frequência;
- O poder calorífico ser ligeiramente inferior ao diesel;
- A capacidade de produção ser limitada pois depende das áreas agrícolas disponíveis ou óleos residuais;
- O preço ser ainda elevado mas o aparecimento de novas tecnologias permitirá reduzir os custos da sua produção.

Como o aparecimento do biodiesel é recente, torna-se necessário comparar este combustível com outro semelhante e do conhecimento geral (petrodiesel) para verificar as vantagens e inconvenientes da sua utilização (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens do biodiesel/Petrodiesel [14].

Características	Biodiesel	Petrodiesel
Toxicidade	++	-
Poluição	++	-
Preço	++	-
Conservação do motor	++	-
Funcionamento em climas frios	-	+
Limitações de utilização em alguns carros	-	++
Disponibilidade nos postos de abastecimento	-	++
Possibilidade de danificar a pintura	-	+
Perigo de incêndio ou explosão	++	+
Sustentabilidade	++	--
Contribuição para reciclagem de resíduos	++	-
Biodegradabilidade	++	-
Poder calorífico (Btu/gal)	117.093	131.295
Viscosidade (mm ² /s)	1.9-6.0	1.9-4.1
Índice de cetano	48-60	40-55

Legenda:

+ Razoável, ++ Bom, - Mau, -- Muito Mau

1.4 A utilização do biodiesel

O biodiesel apresenta a taxa de crescimento mais rápida dos biocombustíveis a nível mundial. A utilização de biodiesel é mais elevada na Europa do que na América em virtude da maior percentagem de utilização de motores diesel na Europa. Na Europa, o biodiesel é produzido principalmente a partir de óleo de colza [15]. É designado comercialmente por RME (Rapeseed Methyl Ester). Na Alemanha, o biodiesel já se encontra presente em várias estações de serviço espalhadas por todo o país. Em Portugal, já foi implementado também o biodiesel nas estações de serviço [13].

Uma das primeiras fábricas de biodiesel do país correspondeu a um investimento de 45 milhões de euros pela Iberol, Grupo Nutasa. Este empreendimento teve como objectivo atingir a capacidade de produção anual de cem mil toneladas de combustível e oito mil toneladas de glicerina para exportação [16]. Devido à produção portuguesa de oleaginosas ser insuficiente é necessário recorrer à importação da matéria-prima (levando a uma nova dependência exterior). Actualmente existem outras fábricas como a Biovegetal, Torrejana, SGC Energia e a Prio a trabalharem na produção deste biocombustível.

O biodiesel tem uma aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel porque confere a este melhores características de lubrificação. É proposto também para aplicações que vão desde motores de ignição por compressão (diesel), veículos movidos a locomotivas, geradores de energia, geração de calor e em combustíveis de aviação. Pode ser utilizado também directamente no tratamento de madeiras de interior e de imobiliário e como lubrificante biodegradável em diversas ferragens, engrenagens e peças de alfaías agrícolas.

O biodiesel pode ser usado puro a 100% (B 100) e é comum em alguns países europeus, como a Alemanha ou a Áustria, para máximo benefício ambiental. O uso de misturas com o gasóleo (diesel) em concentrações variáveis de 5 a 25% (B5 - B25) é mais comum no resto da Europa e na América do Norte. É importante referir que o biodiesel (B100) não deve ser utilizado em climas frios, se as temperaturas normais andarem abaixo dos 10°C. Abaixo dos 0°C, deve-se usar B5 ou menos, caso o biodiesel não seja aditivado [14].

Existem três normas específicas para os combustíveis diesel e biodiesel. A norma EN 590 descreve as propriedades físicas a que todos os combustíveis devem obedecer para serem vendidos na UE, Republica Checa, Islândia, Noruega e Suíça. Esta norma autoriza a mistura de 5% de Biodiesel no Petrodiesel. A norma DIN 51606 é o standard alemão para o biodiesel e é considerado o mais elevado e exigente. A grande maioria do biodiesel atinge ou ultrapassa este standard. A norma EN 14214 é o mais recente standard europeu, baseado no DIN 51606 [12]. É de salientar que a legislação portuguesa pressupõe a transposição da directiva 2003/30/CE que define metas indicativas para a incorporação do biodiesel no diesel: 5.75% no final de 2010 e 20% no final de 2020 [14].

1.5 Oxidação do biodiesel

Os óleos/gorduras são produtos susceptíveis à oxidação devido à sua composição química, designadamente por serem formados por triglicéridos. Estes apresentam na sua estrutura duplas ligações com elevada concentração electrónica. A estabilização por ressonância, acompanhada por mudança da posição da dupla ligação origina isómeros de hidroperóxidos. O número de isómeros formados depende do número de insaturações, sendo igual a 2_{n-2} . As alterações nos óleos e nas gorduras (animais e vegetais) e dos produtos que os contêm deve-se principalmente a processos químicos e/ou enzimáticos. Entre os factores que afectam a oxidação lipídica os mais importantes são: a presença de ácidos gordos insaturados, luz, temperatura, pH, radicais livres, iões metálicos e condições de armazenamento.

O biodiesel sendo um combustível derivado de óleos e gorduras está sujeito também à oxidação quando exposto ao ar e à luz afectando a sua qualidade, principalmente decorrente de longos períodos de armazenamento. A oxidação é causada a partir da reacção do oxigénio com os ácidos gordos insaturados dos óleos/gorduras, podendo resultar na formação de peróxidos e hidroperóxidos que poderão participar em diferentes reacções de degradação.

Como é sensível à luz, está sujeito á degradação por foto-oxidação. O mecanismo deste tipo de oxidação envolve a adição directa de oxigénio singleto (1O_2) aos ácidos gordos insaturados. Este elemento reage directamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados.

O fenómeno que ocorre quando este combustível se encontra em contacto com o ar é designado por auto-oxidação. Neste caso, ocorrem reacções radicalares capazes de se auto propagar e que dependem do tipo de reacção catalítica [17]. A dimensão do processo de auto-oxidação é determinada pela quantidade e tipo de substratos de oxidação e pela interacção entre as espécies radicalares envolvidas.

Este tipo de reacções envolve de uma forma geral 3 etapas distintas: a iniciação ou formação de radicais livres, a propagação e a terminação da reacção, podendo ser representadas da seguinte forma:

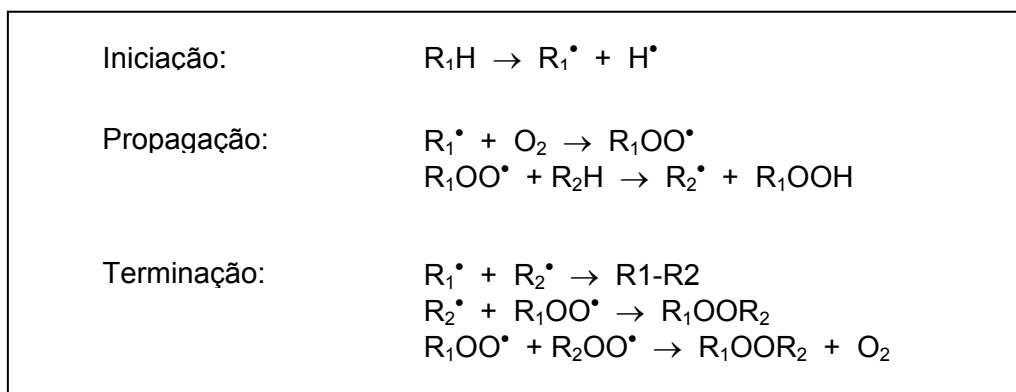


Figura 1.3 – Mecanismo de auto-oxidação [18].

A primeira etapa designa-se por iniciação ou formação dos primeiros radicais livres após a captação de um átomo de hidrogénio, a partir de uma molécula de ácido gordo insaturado. Estes radicais livres são espécies reactivas de oxigénio, estruturalmente instáveis, encontrando-se presentes na natureza. Esta etapa caracteriza-se também pela ausência de odor e pelo sabor a ranço. O oxigénio singlete (1O_2) tem sido descrito como o principal responsável pelo desencadeamento destas reacções.

A segunda etapa é designada de propagação sendo a etapa mais importante do processo de auto-oxidação pois a quantidade de peróxidos e seus produtos de decomposição aumentam rapidamente nesta fase, apresentando cheiro e sabor desagradáveis.

A etapa final é a terminação e caracteriza-se por odor e sabor fortes, alterações na composição do óleo, viscosidade e na cor [19]. O processo de auto-oxidação do biodiesel ocorre nestas etapas. Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, afectando a qualidade do produto. A decomposição dos hidroperóxidos resultantes da reacção da molécula lipídica com o oxigénio na presença de catalisadores (temperatura elevadas, luz) pode ser considerada a principal via de formação de radicais livres. Outra via de formação dos hidroperóxidos pode ser a oxidação de ácidos gordos polinsaturados catalisada por enzimas.

A estabilidade oxidativa é definida pela resistência da amostra á oxidação. Pode levar á formação de sedimentos e alteração de cor, dependendo do tipo e quantidade de substâncias instáveis presentes. No biodiesel, está directamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes e com a posição das duplas ligações da cadeia carbonada. Quanto maior for o número de insaturações, mais a molécula pode estar sujeita à degradação tanto térmica como oxidativa, podendo originar

produtos insolúveis que provocariam problemas de formação de depósitos e entupimento nos sistemas de injeção de combustível do motor. Para além disso, o grau de oxidação influenciará a potencialidade do combustível, que por sua vez não terá homogeneidade na queima que está relacionada com o atraso da ignição para os motores de ignição por compressão. Assim sendo, a estabilidade oxidativa depende não só da composição química, das condições iniciais do óleo ou gordura utilizados na sua produção, mas também das condições que foi submetido o produto durante o processamento e armazenamento.

Em resultado disso, a estabilidade à oxidação tem sido alvo de inúmeros estudos. O primeiro estudo efectuado para avaliar a oxidação de ésteres metílicos de ácidos (isto é, biodiesel) foi realizado por Raemy em 1987 [20]. Os resultados do estudo mostraram que o aumento da temperatura ou do grau de insaturação diminuiu período de indução de oxidação medido por DSC – Differential Scanning Calorimetry. Litwinienko e seus colaboradores, estudaram também a cinética de oxidação de ésteres etílicos e ácidos gordos e concluíram que o aumento do grau de reactividade aumenta a insaturação, diminuindo a energia de activação para a oxidação pois os compostos orgânicos insaturados são significativamente mais reactivos à oxidação do que compostos saturados [21].

Uma das possibilidades de aumentar a resistência do biodiesel à auto-oxidação é o tratamento com inibidores de oxidação, ocorrendo a doação de electrão ou hidrogénio ao radical formado. Os antioxidantes podem ser utilizados como possíveis inibidores dos efeitos da oxidação sobre a viscosidade cinemática e o índice de acidez e de peróxido do biodiesel, aumentando assim estabilidade oxidativa.

1.6 Antioxidantes

Os antioxidantes são um conjunto de substâncias heterogéneas formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e ainda enzimas que bloqueiam o efeito prejudicial dos radicais livres. Os antioxidantes mais conhecidos são a vitamina C, o beta caroteno (um derivado da vitamina A) e a vitamina E, que se encontram presentes nos alimentos.

O termo antioxidante indica que impede a oxidação de outras substâncias químicas que podem ocorrer nas reacções metabólicas ou por factores exógenos. São considerados agentes redutores pois tem a capacidade de diminuir a velocidade ou prevenir a oxidação de outras moléculas [22]. Podem ser designados também como

moléculas sintéticas ou naturais que quando são adicionadas inibem a formação de espécies reactivas ou a sua reacção com estruturas biológicas dando origem a radicais de menor actividade [23].

Os antioxidantes são capazes de inibir a oxidação de diversos substratos, de moléculas simples a polímeros e biosistemas complexos, por meio de dois mecanismos: o primeiro envolve a inibição da formação de radicais livres que possibilitam a etapa de iniciação; o segundo abrange a eliminação de radicais importantes na etapa de propagação através da doação de átomos de hidrogénio a estas moléculas, interrompendo a reacção em cadeia. Estas substâncias ajudam também a neutralizar os radicais livres, que podem prejudicar as células. O excesso de antioxidantes poderá, no entanto, ser prejudicial para o organismo devido á sua toxicidade. É necessária uma escolha cuidadosa do antioxidante e da sua concentração dependendo do composto em causa para evitar uma possível iniciação da auto-oxidação.

Os antioxidantes são classificados de acordo com o mecanismo com que inibem os radicais livres e o respectivo local onde estes actuam. Podem ser qualificados como primários ou secundários (sinergistas, removedores de oxigénio, biológicos, agentes quelantes e mistos) [24]. Se a inibição oxidativa ocorrer sob a forma de eliminação de radicais livres, o antioxidante é designado por primário. Se ocorrer por acção de um mecanismo que não envolva a eliminação directa de radicais livres é considerado secundário [25].

Os antioxidantes primários abrangem os polifenóis que são sintéticos e os tocoferóis que são naturais, podendo estes últimos serem designados também de biológicos. Estes compostos fenólicos, promovem a remoção ou inactivação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reacção, através da doação de átomos de hidrogénio a estas moléculas, interrompendo a reacção em cadeia.

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma actividade antioxidante que podem aumentar a actividade dos antioxidantes primários em proporção adequada.

Os removedores de oxigénio actuam como captadores de oxigénio presente no meio através de reacções químicas estáveis impossibilitando de actuarem como propagadores de auto-oxidação. O ácido ascórbico e seus derivados são exemplos deste grupo.

Os antioxidantes biológicos permitem remover o oxigénio ou compostos altamente reactivos. Deste grupo fazem parte as enzimas.

Os agentes quelantes têm a finalidade de complexar iões metálicos principalmente o cobre e o ferro que catalisam a oxidação lipídica. Um par de electrões não compartilhado na sua estrutura molecular promove a complexação. Neste grupo insere-se o ácido cítrico e seus sais, fosfatos e o EDTA.

Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que se encontram em estudo como antioxidantes em alimentos. Dele fazem parte várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados do ácido cinâmico (ácido caféico).

Ao longo dos últimos anos, tem-se verificado um aumento do interesse por novos antioxidantes, bem como pelo efeito que estas substâncias proporcionam e a influência e a contribuição que cada grupo individual constituinte da molécula tem, na sua actividade e eficiência. O seu campo de aplicação é vasto nas indústrias química, alimentar, farmacêutica e cosmética.

Na indústria química, são utilizados por exemplo, como aditivos para retardar a auto-oxidação de produtos químicos como borrachas e plásticos que estão sujeitos a degradação, aumentando o seu tempo de vida útil.

Na indústria alimentar, é onde assumem maior destaque pois não só permitem conservar os alimentos prevenindo a sua deterioração oxidativa (rançar, adulterar o aroma e a cor) como podem ajudar a proteger o organismo dos efeitos nefastos dos radicais livres responsáveis pelos processos de oxidação (e subsequentes lesões celulares) que ocorrem constantemente no organismo.

O uso dos antioxidantes nos alimentos encontra-se regulamentado devendo satisfazer alguns requisitos [17] antes de serem adicionados aos alimentos como:

- Não transmitirem cor, odor e sabor estranhos, mesmo após longo período de armazenamento;
- Serem eficazes a baixas concentrações (de forma a não apresentar actividade pro-oxidante) e para temperaturas entre os 25 e os 30 °C por um período mínimo de um ano;

- Serem estáveis ao aquecimento, de forma a evitar a respectiva deterioração.
- Apresentarem compatibilidade com o alimento e serem de fácil aplicação.

Para além destes aspectos, deve-se ter em conta a legislação, o custo e a preferência do consumidor por antioxidantes naturais.

Na indústria farmacêutica, a sua aplicação surge em tratamentos à base de antioxidantes fenólicos no combate ao cancro, proporcionando tratamentos mais eficientes, com menos efeitos secundários e menos dolorosos para os pacientes [26;27;17].

Na indústria cosmética, como os radicais livres são responsáveis pelo aparecimento de rugas, flacidez e perda da vitalidade da pele têm surgido linhas de tratamento com o intuito de proporcionar a renovação celular. Estes produtos apresentam na sua composição antioxidantes como a vitamina A e E, alfa-hidroxiácidos e ceramidas [26;27;17].

Uma outra área de potencial aplicação dos antioxidantes é nos biocombustíveis. O biodiesel sem antioxidantes é instável podendo ocorrer oxidação lipídica e formação de polímeros insolúveis. Estes subprodutos podem causar danos aos motores por meio da corrosão ou através da formação de depósitos.

1.6.1 Derivados fenólicos

Embora existam muitas publicações acerca do efeito de antioxidantes naturais e sintéticos na estabilidade de óleos e gorduras, pouco ainda se tem estudado acerca do efeito destes no biodiesel.

Os compostos fenólicos têm sido alvo de um interesse crescente devido a sua influência tanto na qualidade dos alimentos minimizando os processos de oxidação, como no campo da saúde, uma vez que podem ser aplicados na prevenção e no tratamento de várias doenças como cancro, doenças inflamatórias, neurodegenerativas, coronárias e do envelhecimento [27]. Estes compostos, podem ser constituídos por um ou mais anéis benzénicos hidroxilados. Segundo Tan e Che Man (2002), existem antioxidantes que permitem melhorar a resistência à oxidação de óleos vegetais como palmitato de ascorbilo, tocoferóis, butil-hidroxianisole (BHA) e

propil galato (PrG). Antioxidantes como TBHQ (tetrabutylhidroquinona) e BHT (butilhidroxitolueno) revelaram retardar os efeitos de oxidação nomeadamente na viscosidade, acidez e índice de peróxido do biodiesel [28].

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização [29]. Encontram-se presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas [30]. Podem encontrar-se também em chá verde, vinho tinto, cerveja e outros alimentos. Os componentes fenólicos que se encontram mais presentes na constituição das plantas e que resultam do seu metabolismo secundário são os ácidos hidroxicinâmicos (ácido p-coumárico, ácido caféico e ferúlico).

Os compostos fenólicos encontram-se divididos em dois grandes grupos: os flavonóides e derivados, e os ácidos fenólicos (ácidos benzóicos, fenilacéticos, cinâmicos) e cumarinas.

Os flavonóides (favonóis, flavonas, flavanóis e isoflavonas) possuem uma estrutura básica formada por 15 átomos de carbono ($C_6-C_3-C_6$), sendo os compostos quimicamente mais diversificados do reino vegetal.

Os ácidos fenólicos encontram-se por sua vez divididos em três grupos. O primeiro grupo é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono (C_6-C_1), e são os ácidos fenólicos de estrutura química mais simples encontrados na natureza. Dentro deste grupo, os ácidos protocatecuico, gálico e salicílico são os mais comuns (figura1.4) [31].

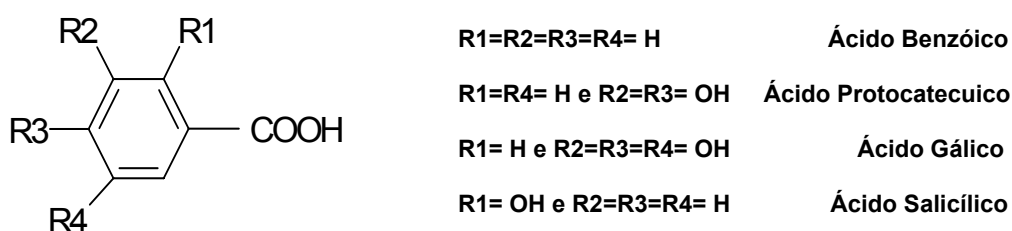


Figura 1.4 – Estrutura química do ácido benzóico e alguns dos seus derivados

O segundo grupo é formado pelos ácidos fenilacéticos tendo na sua constituição 8 átomos de carbono (C_6-C_2). O ácido 3,4-diidroxifenilacético (DOPAC) é o mais conhecido dentro desta classe (figura1.5) [31].

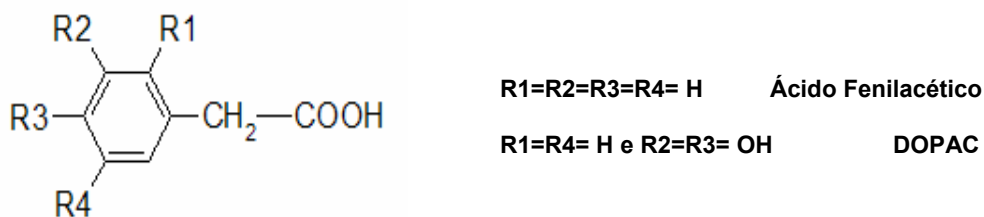


Figura 1.5 – Estrutura química do ácido fenilacético e um dos seus derivados.

O terceiro é formado pelos ácidos cinâmicos, que apresentam na sua constituição nove átomos de carbono (C_6-C_3). Os ácidos coumárico, ferúlico, cafeico e sinápico são os mais comuns deste grupo podendo ser encontrados no reino vegetal (figura1.6) [31].

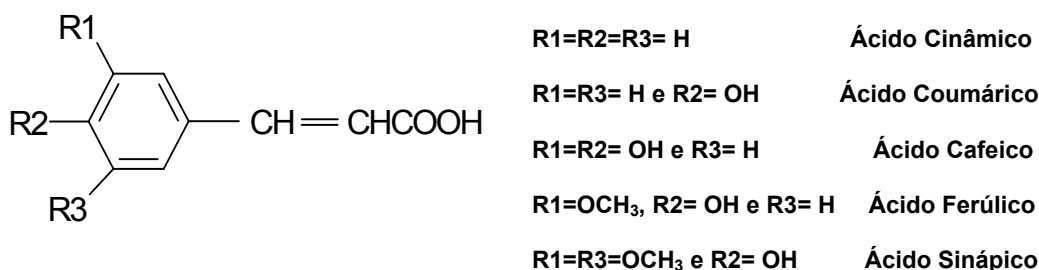


Figura 1.6 – Estrutura química do ácido cinâmico e alguns dos seus derivados.

Os antioxidantes fenólicos mais utilizados na indústria são os sintéticos (BHA, BHT, PrG, TBHQ) pois apresentam uma excelente estabilidade química, baixo custo e disponibilidade, embora estejam em estudo também os compostos fenólicos naturais. A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação. Desta forma, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres que podem ser estabilizados sem promover reacções de oxidação.

A presença dos compostos fenólicos em plantas tem sido muito estudada por estes apresentarem actividade farmacológica e antinutricional e também por inibirem a oxidação lipídica e a proliferação de fungos [32], além de participarem de processos responsáveis pela cor, adstringência e aroma em vários alimentos. Os compostos fenólicos presentes em sementes de canola são predominantemente ésteres do ácido sinápico. O ácido sinápico e seus derivados do tipo éster compõem 1-2% das sementes de matéria seca e contribuem para o gosto amargo, adstringência e cor

escura de produtos de colza. Sendo oxidado durante o processamento de óleo de semente, os ésteres do ácido sinápico podem formar complexos com proteínas.

Os antioxidantes fenólicos (ArOH) funcionam como captadores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais [33], agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. O mecanismo da reacção deste tipo de antioxidantes pode ser descrito como:



Onde: ROO e R representam os radicais livres e ArOH o antioxidante com um átomo de hidrogénio.

Os produtos intermediários, formados pela acção destes antioxidantes, são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias [34]. Na fase inicial da oxidação dos compostos fenólicos, há a formação de um radical fenoxilo. Este radical é estabilizado através da deslocalização do electrão desemparelhado no anel aromático. É mais estável quanto maior for a capacidade dos grupos substituintes de o estabilizar.

A actividade sequestradora de radicais livres de ácidos fenólicos depende em grande medida das suas características estruturais, especialmente no número e disposição de grupos OH fenólicos no núcleo aromático, a extensão da conjugação estrutural, a presença de grupos dadores ou aceitadores de densidade electrónica no anel aromático [35].

A inserção de um espaçador etilénico entre um anel aromático portador de um grupo hidroxilo e um grupo carboxílico foi descrito como tendo um efeito positivo sobre as propriedades antioxidante dos compostos.

A posição do grupo hidroxilo no anel fenólico é importante na avaliação do poder antioxidante pois quando este grupo ocupa a posição para, os antioxidantes são considerados mais activos do que quando se encontram em posição orto ou meta [36]. Para além disso, compostos com 2 ou 3 grupos hidroxilos no anel aromático apresentam maior poder antioxidante do que os monohidroxilados. Marinova e Yanishlieva (1992), demonstraram que o poder antioxidante dos compostos fenólicos aumenta consideravelmente quando existe dois grupos hidroxilos nas posições 3 e 4

(ácidos cafeico e 3-4 dihidroxibenzóico) e nos seus estudos apresentaram a seguinte ordem de actividade antioxidante: ácido cafeico > ácido protocatecuico > ácido sinápico > ácido siríngico > ácido ferúlico > ácido coumárico > ácido vanílico [37]. A eficiência de alguns ácidos fenólicos foi também estudada por Dziejcz e Hudson (1984) e por Marta Martins (2009) tendo observado que o ácido cafeico, ferúlico, gálhico e sinápico apresentam uma boa actividade antioxidante [38].

Cada antioxidante tem uma relação hidrofílica/lifofílica que determina a sua solubilidade. A lipofilicidade representa a afinidade de uma molécula para um meio lipofílico sendo uma propriedade que assume bastante importância. Esta propriedade encontra-se relacionada com o coeficiente de partilha (LogP) que é definido pela razão entre a concentração do composto na fase orgânica e a sua concentração na fase aquosa. Quanto maior for o seu valor, maior é a afinidade do composto na fase orgânica, tornando-o assim mais lipofílico. Os ácidos fenólicos possuem baixa solubilidade em meio lipofílico. Uma alternativa para aumentar a lipofilicidade dos antioxidantes é introduzir grupos mais lipofílicos como ácidos gordos de cadeia longa ou álcoois. De acordo com os estudos efectuados por Silva e seus colaboradores (2000) e Marta Martins (2009), verificou-se que a lipofilicidade de um éster fenólico é uma propriedade de grande importância em diversas áreas (alimentos, cosméticos e farmacêuticos) pois o aumento da cadeia alquílica no grupo carboxílico encontra-se relacionado com uma maior afinidade com a camada interna da dupla camada lipídica (hidrofóbica) [39].

Os compostos fenólicos e alguns de seus derivados são, portanto, eficazes para prevenir a oxidação lipídica; entretanto, poucos são os permitidos para o uso em alimentos, devido principalmente a sua toxicidade. Em geral, apresentam mais carácter ácido que básico sendo mais compatíveis com produtos com pH menor que 7.

Os ácidos fenólicos têm sido amplamente investigados como potenciais modelos para o desenvolvimento de novos antioxidantes primários, que pode impedir ou atrasar in-vitro e / ou em processos de oxidação in-vivo.

1.7 Métodos analíticos para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode ser afectada conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou pela presença de contaminantes provenientes da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante o seu armazenamento. Para garantir a sua qualidade de forma a obter o máximo desempenho como combustível, principalmente durante o seu tempo e condições de armazenamento é

necessário recorrer a técnicas apropriadas que permitam avaliar determinados parâmetros, como o período de indução de oxidação. A estabilidade oxidativa é expressa por este parâmetro e relaciona-se com o tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos de oxidação. O método Rancimat bem como os métodos termo analíticos permitem monitorizar o período de indução de oxidação. A duração do período de indução é influenciada pela presença de antioxidantes no composto em estudo.

O método Rancimat, permite analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel com um valor mínimo de período de indução de 6h. Neste método, o biodiesel é mantido à pressão atmosférica num vaso de reacção á temperatura de 110°C, formando-se peróxidos que são os principais produtos obtidos na primeira etapa da oxidação do biodiesel. Com o decorrer do processo de oxidação, são formados compostos orgânicos voláteis como ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde os ácidos orgânicos são detectados pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção desses ácidos é denominado período de indução.

A análise térmica engloba um grupo de técnicas analíticas (DSC, DTA, TGA, TMA e DMA) que permitem estudar as propriedades físicas de uma determinada substância e/ou a sua reactividade em função da temperatura em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica) numa atmosfera específica. As técnicas termoanalíticas têm adquirido uma importância crescente nas últimas décadas, em todas as áreas de conhecimento da química básica e aplicada. As áreas de aplicação vão desde as indústrias Farmacêutica, Alimentar, Cosmética e Polímeros. Esta análise tem adquirido particular importância, pois contribui não só para a investigação e desenvolvimento de um processo ou produto, como também, para o controlo de qualidade de matérias-primas e dos produtos. Os métodos termoanalíticos têm sido muito usados para avaliar o comportamento antioxidante a altas temperaturas. Kowalski em 1991, usou esta técnica para estudar a capacidade antioxidante de óleos vegetais aquecendo as amostras até 360°C [40].

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC - Differential Scanning Calorimetry) com o oxigénio como gás de purga permite determinar a temperatura de indução de oxidação (TIO), tornando esta metodologia uma forma rápida e expedita para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel em contacto com antioxidantes.

Esta técnica regista o fluxo de energia calorífica associado com alterações físicas ou químicas da amostra tais como transições de fase ou reacções de desidratação, fusão, decomposição, em função da temperatura (figura 1.7).

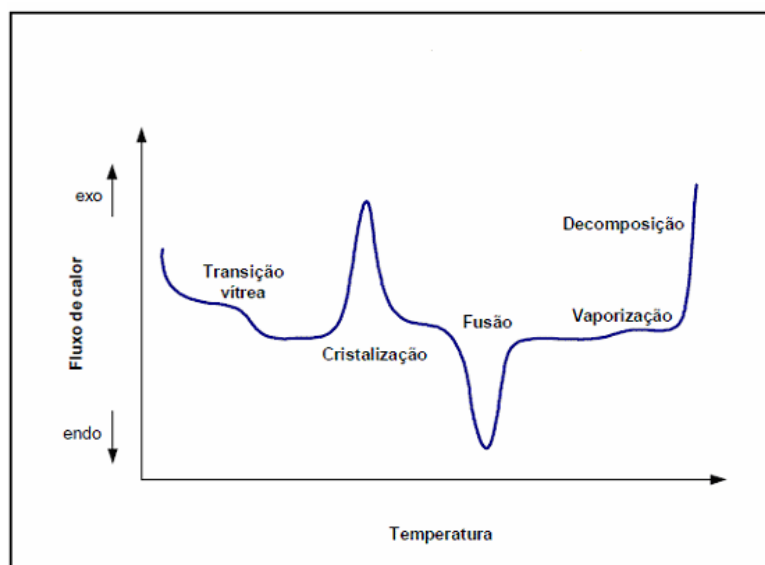


Figura 1.7 – Termograma característico do DSC.

É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada da temperatura. Para avaliar a temperatura de indução de oxidação a amostra é colocada num cadinho de alumínio e aquecida até uma determinada temperatura, numa atmosfera com oxigénio.

Em termos experimentais, o DSC apresenta benefícios práticos. Além de possibilitar medidas de baixos valores de variação de entalpia, possibilita também o uso de pequenas quantidades de amostra (3 a 4 mg), o que torna esta particularidade vantajosa pois muitas vezes os ensaios são destrutivos. No entanto, o tempo de cada ensaio depende da velocidade de aquecimento/arrefecimento (5 a 20°C/min) e da gama de temperaturas a ensaiar podendo durar de alguns minutos a algumas horas. Praticamente qualquer estado físico de amostra (sólido, líquido ou em solução) pode ser estudado por esta técnica. Como limitações desta técnica, existe alguma dificuldade na interpretação de resultados podendo ser necessário recorrer a outros métodos complementares para a análise correcta dos resultados obtidos.

Velasco (2004), comparou estes dois métodos (Rancimat e DSC) no estudo da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, concluindo que os períodos de indução

determinados pelo DSC são menores que os obtidos pelo método de Rancimat [41]. A diferença nos resultados obtidos é explicada por uma possível razão elevada entre a superfície de contacto de amostra e o volume de ar utilizado.

1.8 Bibliografia

- [1] Diário da República, I série A, Nº 57, 21 de Março de 2010.
- [2] Cardoso, M, Pereira, J, *Biocombustíveis*, Seminário Técnico Fontes de Energia e Políticas Energéticas, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2006.
- [3] Teixeira, C.M, Morales, M.E, *Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel*, Rio de Janeiro (Versão pdf do documento descarregado em Março de 2010).
- [4] Pedrotti, F, *Biodiesel-combustível ecológico*, Escola Técnica da UFRGS.
- [5] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/história/biodiesel-historia.htm>, acedido em Março de 2010.
- [6] Silva, F. A, *Óleo vegetal utilizado como fonte de biodiesel*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Versão ppt do documento).
- [7] Robey and Shermer, *The damaging effects of oxidation feed mix*, 1994, 22-26.
- [8] Ferrari, R. A., Souza, W. L., *Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes*, Quim.Nova, Vol.32, No.1, 106-111, 2009.
- [9] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-produção / biodiesel - processo-produção.htm>, acedido em Março de 2010.
- [10] Almeida, A.A.F, *Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de Técnicas espectroscópicas*, Tese de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, Junho de 2007.
- [11] Gerpen, J. V., *Biodiesel processing and production*, Fuel Processing Technology, 2005, vol.86, 1097-1107.
- [12] Meher, L.C.; Vidya Sagar, D., Naik, S.N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review*, Renewable and Sustainable Energy Review, 2006, vol.10, 248-268.

- [13] Pinheiro, R, Fernandes, R, *Biodiesel – Que futuro como alternativa*, Seminário Técnico Fontes de Energia e Políticas Energéticas, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2006.
- [14] Gomes, R, *Manual do biodiesel*, Litexa Editora, 2006.
- [15] [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Azeite_de_colza](http://pt.wikipedia.org/wiki/Azeite_de_colza)
- [16] <http://www.iberol.com.pt/qualidade.php>, *acedido em Março de 2010*
- [17] Santos, C.M., *Síntese e Avaliação da Actividade Antioxidante de 2-Estirilcromonas*, Tese de Mestrado em Química dos Produtos Naturais e Alimentos, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2000.
- [18] Melo, E. A., Guerra, N.B., *Acção antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presente em alimentos*, Boletim da SBCTA, Campinas, 2002.
- [19] Bobbio, P.A., Bobbio, F.O., *Química do processamento de alimentos*, São Paulo, Livraria Varela, 2001.
- [20] Raemy, A., Froelicher, I., Loeliger, J., *Thermochimica Acta*, 1987, 114,159.
- [21] Litiwinienko, G., Autooxidation of unsaturated fatty acids and their esters, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, Vol. 65, 639-685.
- [22] Halliwell, B., *The Antioxidant Paradox*. *Lancet*, 2000, 355, 1179-1185.
- [23] Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M; Mazur, M., Telser, J.; *Free Radicals and Antioxidants in Normal Physiological Function and Human Disease*, *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 2007, 39 (1), 44-84.
- [24] *Dossiê antioxidants*, Food Ingridients Brasil No6, 2009 (versão PDF do documento descarregado em Março de 2010).
- [25] Laguerl, M., Lecowte, J., Villeneuve, P., *Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, news trends and challenges*. *Progress in lipid research*, 2007, 46, 244-282.
- [26] Gaspar, A.M.N., *Síntese de Novos Antioxidantes Lipofílicos. Avaliação da Actividade Antioxidante*, Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, 2007.

- [27] Silva, F. A., *Síntese de Derivados de Ácidos Cinâmicos: Determinação da Actividade Antiradicalar e Antioxidante*, Tese de Mestrado em Controlo da Qualidade, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, 1998.
- [28] Tan, C. P., Che Man, Y.B., Selemat, J., Yusoff, M.S.A., *Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods*, Food Chemistry, 2002, vol. 76, 385-389
- [29] Bravo, L., *Polyphenols: Chemistry, Dietary sources, Metabolism and Nutritional Significance*, Washington, 1998, vol. 56 (11), 317-333
- [30] Croft, K.D., *The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1998, 854, 435-442
- [31] Reis, B, *Síntese de Derivados de Ácidos Fenólicos e Estudo da sua Actividade Antioxidante*, Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Dezembro de 2008.
- [32] Hollman, P.C., Katan, M.B., *Bioavailability and health effects of dietary flavonoids in man archives of toxicology supplement*, 1998, vol.20, 237-248
- [33] Shahidi, F., Janita, P.K., WanasunDara, P.D., *Phenolic antioxidants. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1992, vol. 32 (1), 67-103
- [34] Nawar, W.W., *Lipids.Food Chemistry. 2ed. New York: Marcel Dekker*, 139-244, 1985
- [35] Saito, S., Gao, H., Kawabata, J., *DPPH Radical- Scavenging Reaction of Protocatechuic Acid Esters in Alcohols: Formation of Bis- Alcohol Adduct*, Helvetica Chimica Acta, 2006, 89, 821-831
- [36] Cheng, Z., Ren, J., Yan, G., Li, Y., Chang, W., Chen, Z., *Quantitative Elucidation of the Molecular Mechanisms of Hydroxyl Radical Quenching Reactivity of Phenolic Compounds*, Biorganic Chemistry, 2003, 31(2),149-162.
- [37] Marinova, E. M., Yanishlieva, N. V., *Inhibited Oxidation of Lipids II: Comparison of the Antioxidative Properties of some Hydroxy Derivatives of Benzoic and Cinnamic Acids*, Fett-Wissenschaft Technologie, 1992, 94 (11), 428-432.
- [38] Diedzic, S. Z, Hudson, B.J.F, *Phenolic Acids and Related Compounds as antioxidants for Edible Oils*, Food Chemistry, 1984, 14, 45-51.

- [39] Silva, F. M., Borges, F., Guimarães, C., Lima, J.L.F.C., Matos, C., Reis, S., *Phenolic Acids and Derivatives: Studies on the Relationship Among Structure, Radical Scavenging Activity and Physicochemical Parameters*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48, 2122-2126.
- [40] Kowalski, B., *Evaluation of the stability of some antioxidants for Fat-Based Foods*, Thermochemica Acta, Warsaw, may 1990, vol.177, 9-14.
- [41] Velasco, J., Andersen, M.L., Skibsted, L. H., *Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spins resonance spectroscopy with rancimat method and differential scanning calorimetry*, Food Chemistry, 2004, vol.85, 623-632.
- [42] [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel](http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel) , acedido em Março de 2010.
- [43] Lobo, I.P, Ferreira, S.L.C, Cruz, R. S., *Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos*, Quim. Nova, Vol.32, No.6, 1596-1608,2009.
- [44] Barreto, B, *Caracterização de Antioxidantes com Potencial Interesse Industrial*, Tese de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Dezembro de 2008.
- [45] Knothe, G, *Some aspects of Biodiesel oxidative stability*, Fuel Processing Technology (2007):669-677.
- [46] Dinkov, R, Hristov, G, Stratiev, D, Aldayari, V.B, *Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability*, Fuel 88 (2009):732-737.
- [47] Xin, J, Imahara, H, Saka, S, *Kinetics on the oxidation of Biodiesel stabilized with antioxidant*, Fuel 88(2009):282-286.
- [48] Dunn, O. R, *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*, Fuel Processing Technology 86 (2005): 1071-1085.
- [49] Guzman, D.R, Tang, H, Salley, S, NG, K.Y.S, *Synergistic effects of antioxidants on the antioxidants of Soybean Oil- and Poultry Fat – Based Biodiesel*, Journal of the American Oil Chemistry Society (2009) 86: 459-467.
- [50] Tang, H, Wang, A, Salley S.O, NG, K.Y.S, *The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability*, Journal of the American Oil Chemistry Society (2008) 85: 373-382.

[51] Waynick, J. A, *Characterization of Biodiesel oxidation and oxidation products*, Southwest Research Institute San Antonio, Texas, 2005.

[52] Diwani, G. El, Rafie, S. El, Hawash, S, *Protection of Biodiesel and Oil from degradation by natural antioxidants of Egyptian Jatropha*, Inst. J. Environ. Sci. Tech 6(3), 369-378 (2009).

[53] Mittellback, M, Schober, S, *The influence of antioxidants on the oxidation stability*, Journal of the American Oil Chemistry Society, Vol. 80 , N° 8, 817-823.

2. Procedimento experimental

2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de qualidade pró analysis ou superior das firmas Merck e Sigma-Aldrich.

O metanol, o etanol, o propanol e o butanol foram adquiridos na Merck com um grau de pureza de 99.8%.

O ácido linoleico (ácido *cis*, *cis*-9,12-octadecadienóico) foi fornecido pela Sigma – Aldrich com um grau de pureza de 99%.

O ácido sinápico (ácido 3- (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) prop-2-enóico) foi adquirido pela Sigma – Aldrich com um grau de pureza de 97%.

Os ésteres do ácido sinápico foram sintetizados por reacção de esterificação de Fisher a partir do ácido sinápico usando os diferentes álcoois: metanol, etanol, propanol e butanol de forma a obter os ésteres pretendidos (figura2.1). O procedimento experimental para a síntese destes ésteres encontra-se descrito na literatura [1].

Posteriormente, foi efectuada a purificação destes compostos utilizando cromatografia em coluna (CC) e recristalização. A caracterização dos compostos sintetizados foi estabelecida através de dados de IV, RMN e de espectroscopia de massa por impacto electrónico.

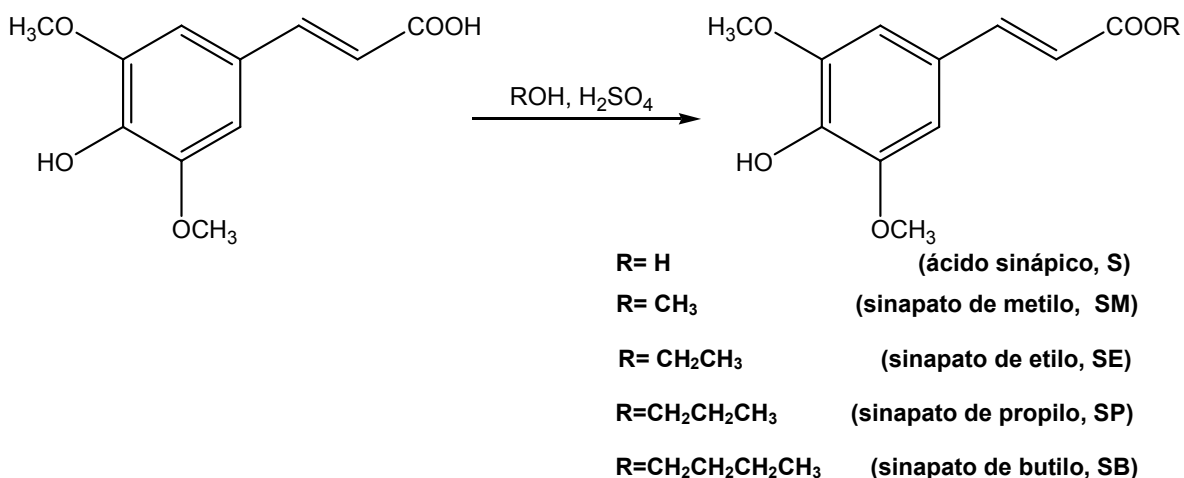


Figura 2.1– Reacção de esterificação de Fisher

2.2 Biodiesel

O biodiesel testado nos ensaios de calorimetria de varrimento diferencial foi cedido gentilmente pelo Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Química do ISEP. O biodiesel foi produzido a partir de pastas de gorduras animais/vegetais (tabela 2.1) através de uma reacção de transesterificação em meio alcalino e caracterizado de acordo com as normas estabelecidas (tabela 2.2). Para evitar eventuais alterações e/ou degradação, o biodiesel foi armazenado a 4°C.

Tabela 2.1– Condições experimentais da produção do biodiesel

$T_{\text{banho}} (^{\circ}\text{C})$	65
Agitação (rpm)	65
Tempo de ensaio (h)	3
massa das pastas (g)	115,4
secagem	1h na mufla

Tabela 2.2– Parâmetros de caracterização do biodiesel

Índice de acidez (mg KOH/g)	0,33
Índice de iodo (g/100g iodo)	92,66
Teor de água médio (mg/L)	410,9
Densidade (g/cm^3)	0,90274
Teor de sódio (mg/L)	1,0
Temperatura de filtrabilidade ($^{\circ}\text{C}$)	-2
Viscosidade média (mm^2/s)	5,43

2.3 Equipamento

As quantidades necessárias para a realização dos ensaios assim como os cadinhos de alumínio, foram pesados numa balança analítica, marca Mettler (modelo AE240), com sensibilidade à centésima do miligrama.

Foram usadas também micro-pipetas de capacidade variável 100 e 1000 μ L das marcas VWR e α Plus.

Calorímetro de Varrimento Diferencial

Para os ensaios calorimétricos foi utilizado um calorímetro de varrimento diferencial da marca Netzsch modelo DSC 204 (Netzsch, Alemanha) com um controlador do tipo TASC 414/3A.

A aquisição e tratamento de dados foi efectuada usando um computador com o programa Netzsch DSC 204 Measurement versão 3.4. A introdução de gases na câmara do calorímetro foi controlada por medidores de caudal da marca Netzsch.



Figura 2.2 - Calorímetro de Varrimento Diferencial

Nas análises efectuadas para avaliar a estabilidade termo-oxidativa, foram usados cadinhos de alumínio da marca Netzsch. A temperatura de indução de oxidação (OIT) foi determinada a partir do gráfico do fluxo de calor (W/g) em função da temperatura gerado pelo computador. A OIT representa o início da oxidação.

A escala de temperaturas do DSC foi calibrada utilizando In, Bi, Sn, Zn e KNO₃. A calibração da entalpia foi realizada com o calor de fusão das mesmas substâncias de referência.

As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente (cerca dos 25°C) até à temperatura de 220°C com uma velocidade de 5K.min⁻¹, em atmosfera de oxigénio e com um caudal de 50mL.min⁻¹. Em atmosfera de azoto, as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até aos 400°C com uma velocidade de 5K.min⁻¹ e com um caudal de 20L.min⁻¹.

2.4 Preparação das soluções de antioxidante

2.4.1 Ácido Linoleico

Primeiramente, realizou-se o estudo do efeito da concentração do ácido sinápico na estabilidade oxidativa do ácido linoleico (0,05M; 0,07M; 0,085M e 0,10M). Estas soluções foram preparadas fazendo diluições sucessivas a partir de uma solução mãe 0,10 M (tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Preparação das soluções de ácido sinápico (0,050M;0,070M e 0,085M).

Antioxidante	Concentração (mol/L)	Volumes solução mãe + metanol (µL)
Ácido sinápico	0,050	500 + 500
	0,070	700 + 300
	0,085	850 + 150

Seguidamente avaliou-se a estabilização oxidativa do ácido linoleico para as várias concentrações de antioxidante (0,070M e 0,012M). Este estudo foi realizado para todos os antioxidantes. As soluções de antioxidante foram preparadas fazendo diluições sucessivas a partir de uma solução mãe (0,12 M) (tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Preparação das soluções de antioxidante (0,070M e 0,012M).

Antioxidante	Concentração (mol/L)	Volumes solução mãe + metanol (µL)
Antioxidante	0,012	100 + 900
	0,070	583 + 417

2.4.2 Biodiesel

Foi efectuado um estudo prévio para avaliar a estabilização oxidativa do biodiesel para várias concentrações de ácido sinápico (0,05M; 0,07M; 0,085M e 0,10M). As soluções de antioxidante foram preparadas, fazendo diluições sucessivas a partir de uma solução mãe (C=0.10M) conforme descrito na tabela 2.3 referenciada anteriormente.

Posteriormente, foram preparadas as soluções dos vários antioxidantes. Pesou-se uma quantidade apropriada de antioxidante numa balança analítica, tendo em conta, a respectiva concentração pretendida (0,08M). As massas pesadas foram dissolvidas em 1mL de metanol. Procedeu-se também á avaliação da eficácia de diferentes solventes [1]. Na tabela 2.5, apresentam-se as quantidades de antioxidantes usadas para a preparação das soluções dos diferentes antioxidantes.

Tabela 2.5– Preparação das soluções dos diferentes antioxidantes em metanol

Antioxidante	Massa molecular (g/mol)	Massa (mg)	Concentração (mol/L)
Ácido sinápico	224,10	17,95	0,0801
Sinapato de metilo	238,24	19,06	0,0800
Sinapato de etilo	252,26	20,24	0,0802
Sinapato de propilo	266,29	21,32	0,0801
Sinapato de butilo	280,32	22,46	0,0801

2.5 Ensaio realizados

2.5.1 Antioxidantes

Para avaliar a termo-estabilidade dos antioxidantes foram realizados ensaios, pesando cerca de 3mg de cada um deles num cadinho de alumínio tapado com tampa perfurada e em atmosfera de oxigénio.

2.5.2 Ácido linoleico e Biodiesel

Neste trabalho, utilizou-se o DSC para avaliar a capacidade anti-oxidativa de alguns antioxidantes fenólicos (ácido sinápico, sinapato de metilo, sinapato de etilo, sinapato de propilo e sinapato de butilo), nas amostras de referência, ou seja, no ácido linoleico e num biodiesel. As misturas de ácido linoleico e de biodiesel com os antioxidantes foram preparadas adicionando 10µL de solução de antioxidante a 3 mg da substância de referência de cada uma das amostras, directamente nos cadinhos de alumínio. Os cadinhos de alumínio eram então tapados com tampa perfurada para a análise no DSC. Antes de proceder á análise no DSC, foi necessário esperar 1h para evaporar completamente o solvente que foi utilizado na preparação das soluções de antioxidante, o metanol [2].

Avaliação do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico e do biodiesel

Foram realizados ensaios para estudar o efeito da concentração de ácido sinápico (0,05M; 0,07M; 0,085M e 0,10M) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico e do biodiesel, em cadinhos de alumínio tapados com tampa perfurada. No estudo referente ao biodiesel, tendo em conta os resultados obtidos, escolheu-se a concentração mais adequada para a análise do efeito dos diferentes antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

Avaliação do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo -oxidativa do ácido linoleico e do biodiesel.

Para o estudo do ácido linoleico, comparou-se os resultados obtidos para a oxidação do ácido linoleico sem antioxidante e com adição de soluções dos diferentes antioxidantes para várias concentrações (0,07 M e 0,012M).

Para o estudo do biodiesel, analisou-se comparativamente a oxidação do biodiesel sem antioxidante e com adição de soluções dos diferentes antioxidantes a 0,08 M, em cadinhos de alumínio tapados com tampa perfurada e em atmosfera de oxigénio.

2.6 Bibliografia

[1] Gaspar, A, Martins, M, Silva, P, Garrido, E. M, Garrido, J, Firuzi, O, Miri, R, Saso, L Borges, F, *Dietary phenolic acids and derivatives. Evaluation of the antioxidant activity of sinapic acids and its alkyl esters*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58, 11273-11280.

[2] Reis, B, Martins, M, Barreto, B, Milhazes, N, Garrido, E. M, Silva, P, Garrido, J and Borges, F, *Structure –Property- Activity Relationship of Phenolic Acids: Protocatechuic Acid Alkyl Esters*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58 (11), 6986-6993

3. Análise e Discussão de Resultados

O estudo do comportamento termo-oxidativo do ácido linoleico bem como do biodiesel assume grande importância pelo facto da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel ser constituída fundamentalmente por ácidos gordos como, o ácido linoleico, daí o interesse deste estudo nas duas matrizes lipídicas. A eficiência dos antioxidantes no biodiesel vai depender da matéria-prima utilizada na sua produção e da sua constituição química, nomeadamente, o tipo de ácidos gordos que o constituem. Assim sendo, foram efectuados ensaios calorimétricos em atmosfera de oxigénio e de azoto num intervalo de temperaturas entre 25 – 220 ° C e 25 – 400 ° C, respectivamente.

3.1 Avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos antioxidantes

De modo a avaliar o comportamento termo-oxidativo dos antioxidantes, realizou-se o estudo da termo-estabilidade de diversos antioxidantes fenólicos (ácido sinápico, sinapato de metilo, sinapato de etilo, sinapato de propilo e sinapato de butilo) em atmosfera de oxigénio num intervalo de temperaturas entre os 25°C e os 220°C.

Efectuou-se o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido sinápico em atmosfera de oxigénio, tendo-se obtido um termograma em que se observa a presença de dois picos endotérmicos bem definidos à temperatura de 196°C e 203°C, respectivamente (figura 3.1).

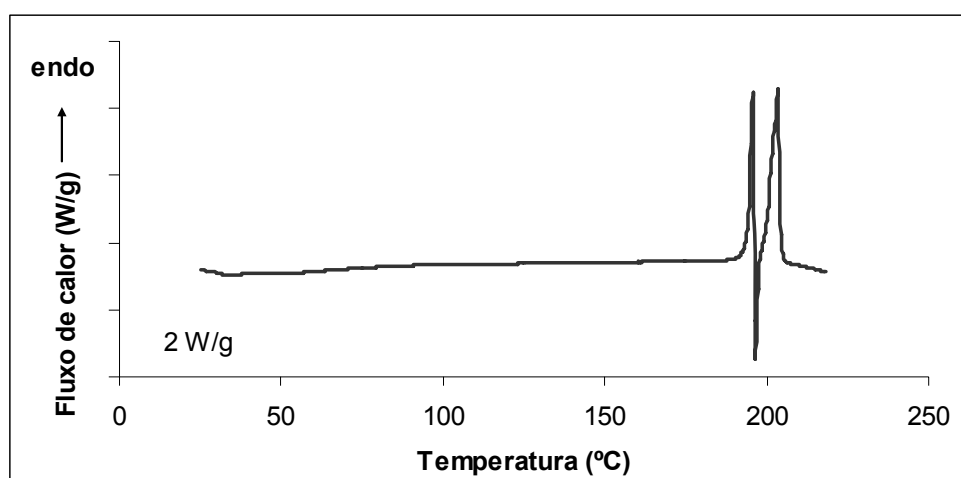


Figura 3.1 – Termograma obtido para o ácido sinápico em atmosfera de oxigénio.

O segundo pico evidenciado no termograma está aparentemente relacionado com a fusão do ácido sinápico uma vez que o intervalo de fusão de acordo com o que se encontra referido na literatura para este composto é de 203-205°C [1]. Para melhor compreender os fenómenos térmicos ocorridos, efectuou-se igualmente o estudo da estabilidade térmica do ácido sinápico em atmosfera de azoto num intervalo de temperaturas entre os 25°C e os 400°C (figura 3.2).

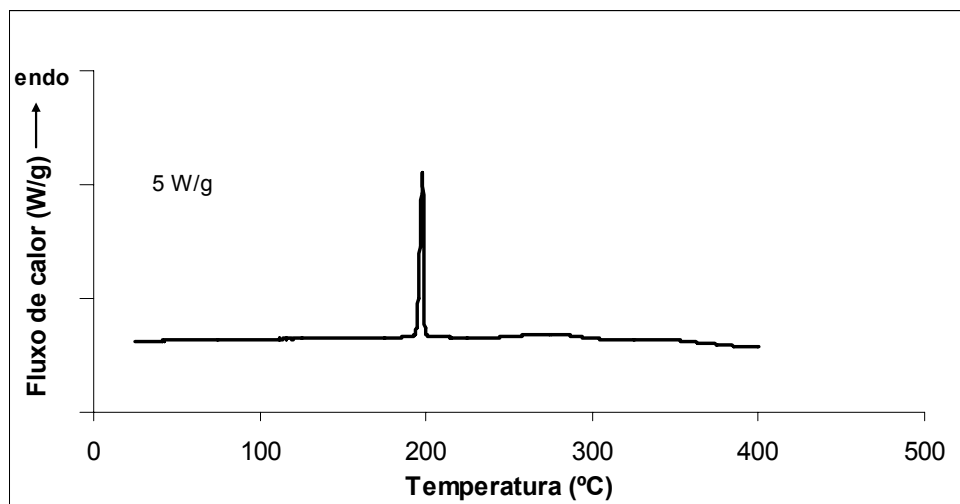


Figura 3.2 – Termograma obtido para o ácido sinápico em atmosfera de azoto.

Em atmosfera inerte, observa-se apenas a ocorrência de um único pico endotérmico definido aos 198°C. Deste resultado ressalta o facto do pico endotérmico ocorrer a uma temperatura intermédia das verificadas para os dois picos observados em atmosfera de oxigénio. A razão para tal disparidade de comportamento térmico encontra-se neste momento em fase de estudo.

Tendo em vista a avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos ésteres do ácido sinápico, procedeu-se ao estudo do sinapato de metilo (figura 3.3).

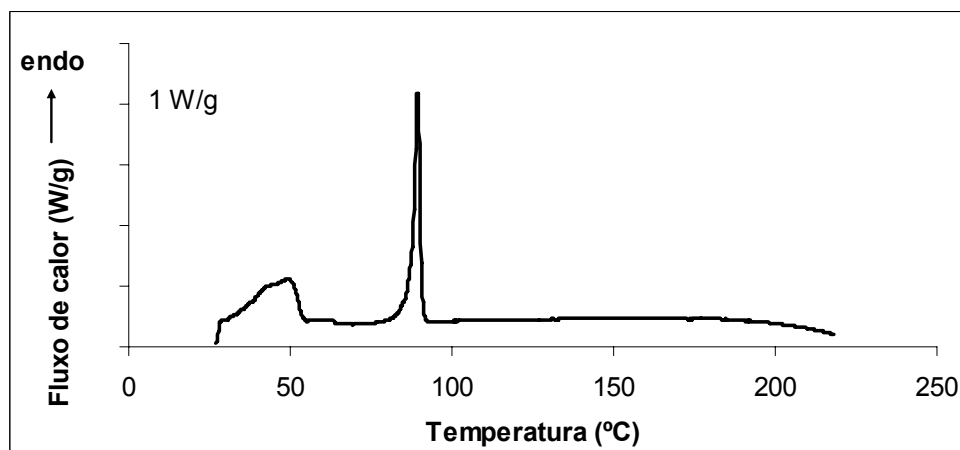


Figura 3.3 – Termograma obtido para o sinapato de metilo em atmosfera de oxigénio

No intervalo de temperaturas estudado foi possível observar-se a existência de vários fenómenos térmicos. De facto, verifica-se a ocorrência de um fluxo de calor endotérmico aos 49°C (temperatura de pico) que poderá corresponder à dessolvatação (eliminação de resíduos de solventes utilizados na síntese e/ou evaporação de moléculas de água). Aos 87°C (temperatura de onset) é observado um outro pico endotérmico que deverá ser indicativo da fusão do composto. A temperatura de “onset” obtida para este pico é consistente com a temperatura de fusão descrita na literatura para este composto que é de 88°C [2].

Na figura 3.4 apresenta-se o termograma referente ao estudo da estabilidade termo-oxidativa do sinapato de etilo.

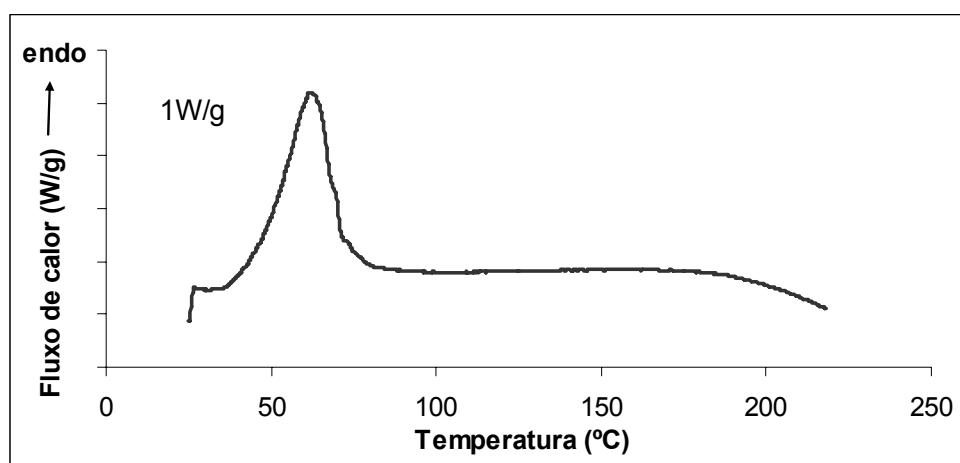


Figura 3.4 – Termograma obtido para o sinapato de etilo em atmosfera de oxigénio.

No termograma observa-se um pico endotérmico largo que ocorre aos 78°C (temperatura de onset) o que poderá sugerir a sobreposição de vários fenómenos térmicos. De facto, considerando o comportamento verificado para o sinapato de metilo é provável que o pico largo observado inclua igualmente fluxos de calor correspondentes à dessolvatação (eliminação de solventes utilizados na síntese e/ou evaporação de água) e à fusão do composto. A temperatura de fusão descrita na literatura para o sinapato de etilo é de 83°C [3].

No estudo da estabilidade termo-oxidativa do sinapato de propilo verificou-se a ocorrência de um pico endotérmico largo aos 73°C (figura 3.5).

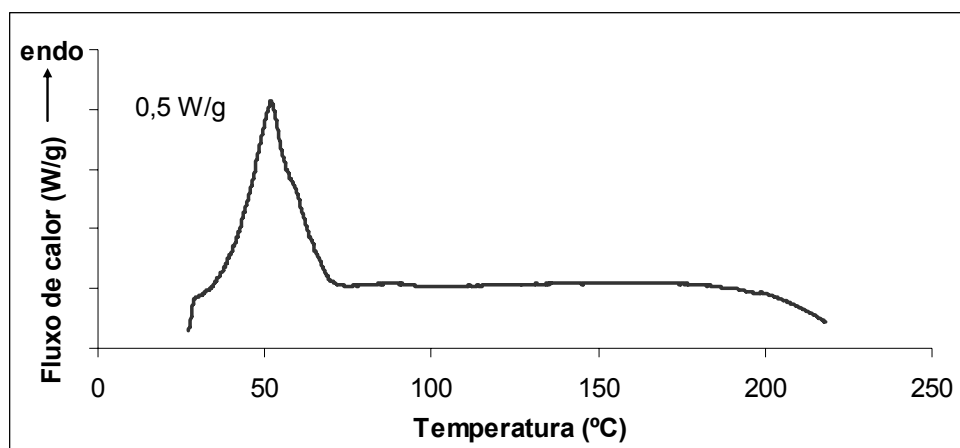


Figura 3.5 – Termograma do sinapato de propilo em atmosfera de oxigênio.

Dada a semelhança de comportamento térmico, comparativamente com os ésteres anteriores, é igualmente espectável que o pico endotérmico observado resulte de fluxos de calor provenientes da dessolvatação (eliminação de solventes utilizados na síntese e/ou evaporação de água) e da fusão do composto.

O termograma obtido para a estabilidade termo-oxidativa do sinapato de butilo encontra-se apresentado na figura 3.6.

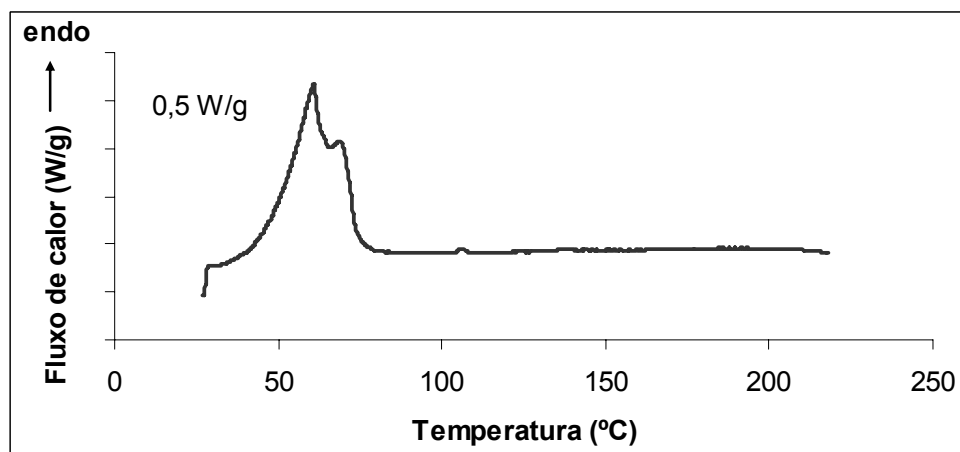


Figura 3.6 – Termograma obtido para o sinapato de butilo em atmosfera de oxigênio.

Verifica-se a ocorrência de um fluxo de calor endotérmico com uma temperatura de onset que ocorre ao 70° C. A existência de picos máximos de temperatura a 60°C e a 68°C parecem indicar que o fluxo de calor é o resultado não só da fusão do composto como também da dessolvatação (eliminação de solventes utilizados na sua síntese

e/ou evaporação de água). O resultado obtido para o sinapato de butilo é consistente com os que foram obtidos anteriormente para os outros ésteres estudados.

Na tabela 3.1 apresentam-se, de um modo resumido, os resultados obtidos usando DSC para as temperaturas de fusão dos vários antioxidantes em estudo e dos valores referenciados na literatura.

Tabela 3.1– Temperaturas de fusão para os vários antioxidantes.

Antioxidantes	Temperaturas de fusão (°C) obtidas nos ensaios	Temperaturas de fusão (°C) encontradas na literatura
ácido sinápico	203	203 ^[1]
sinapato de metilo	87	88 ^[2]
sinapato de etilo	78	83 ^[3]
sinapato de propilo	73	-
sinapato de butilo	70	-

Nota: - não foi encontrado

Os resultados obtidos permitem verificar que o ácido sinápico é o composto que apresenta uma temperatura de fusão mais elevada e que à medida que se aumenta o número de átomos de carbono na cadeia do grupo éster a temperatura de fusão dos compostos vai diminuindo.

3.2 Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico

O ácido linoleico tem sido muito usado como referência em estudos de termo-oxidação. Litwinienko e seus colaboradores [4], verificaram nos seus estudos a formação de dois picos durante o processo de oxidação deste composto. Um primeiro pico correspondente à auto-oxidação (iniciação e formação de produtos primários) e um segundo não tão significativo correspondente à oxidação de produtos secundários (aldeídos, ésteres, acetonas). Uma das razões que também tem levado ao estudo dos antioxidantes fenólicos é o facto de estes apresentarem actividades biológicas promissoras [5], podendo inibir ou retardar in-vitro e/ou processos de oxidação in-vivo. Recentemente, algumas modificações têm sido introduzidas neste tipo de compostos a fim de melhorar as suas propriedades. A esterificação dos antioxidantes fenólicos hidrofílicos tem se revelado muito eficiente no aumento da sua solubilidade em meios apolares [6]. Tendo em vista uma posterior avaliação da eficiência dos antioxidantes

sintetizados em limitar ou retardar o processo de oxidação do ácido linoleico, efectuou-se o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico em atmosfera de oxigénio num intervalo de temperaturas entre os 25°C e os 220°C.

A figura 3.7 apresenta o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

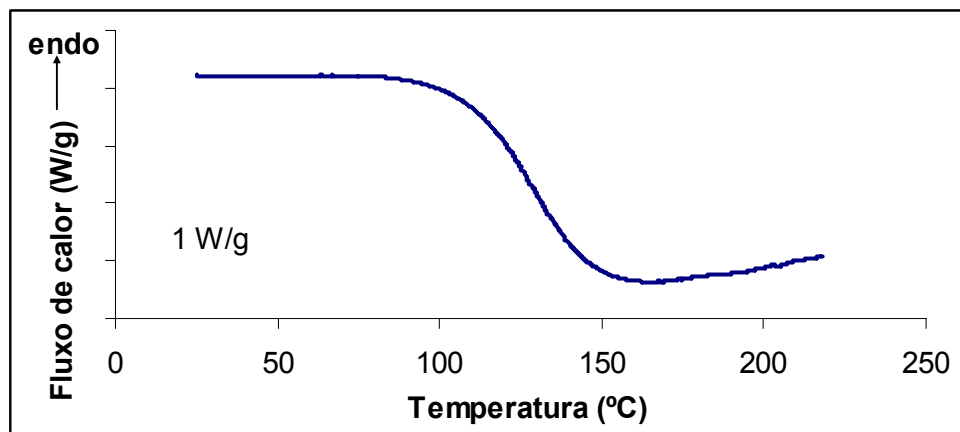


Figura 3.7– Termograma obtido para o ácido linoleico em atmosfera de oxigénio.

No estudo do perfil termo-oxidativo do ácido linoleico (figura 3.7), observa-se uma depressão clara e definida aos 108°C representativa do início da oxidação do ácido linoleico. A temperatura de indução da oxidação referenciada na literatura para este composto é de 106° C [6].

3.3 Avaliação do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico

De modo avaliar a influência da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico efectuou-se um estudo usando diferentes concentrações entre 0 e 0.100M em atmosfera de oxigénio num intervalo de temperaturas entre os 25°C e os 220°C. O antioxidante usado para este estudo foi o ácido sinápico. Comparou-se os resultados obtidos na presença e ausência de antioxidante.

Na figura 3.8 encontra-se apresentado o estudo do efeito da concentração de antioxidante (ácido sinápico) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

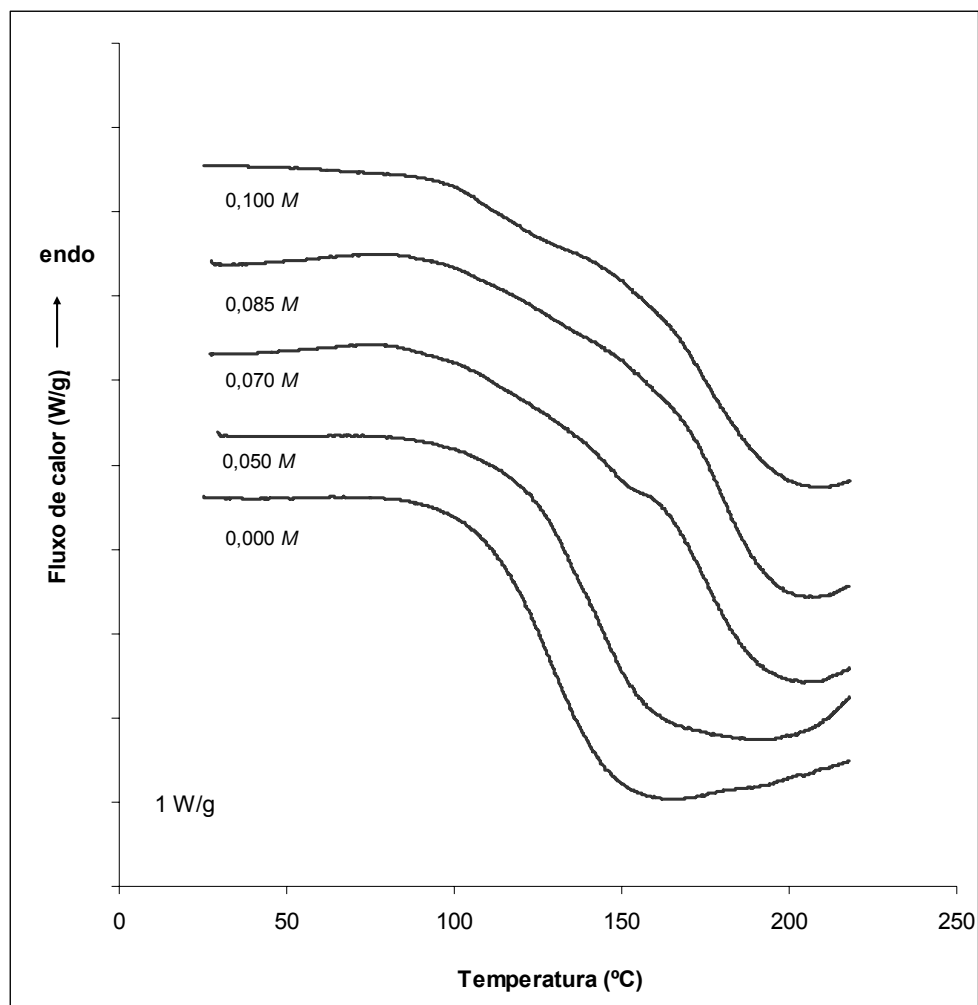


Figura 3.8 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico após adição de diferentes concentrações de ácido sinápico.

Os termogramas diferenciais surgem como complemento de análise dos termogramas originais, principalmente, quando existe dificuldade na determinação das temperaturas de indução de oxidação, devido à cinética da reação não ser muito rápida após o período de indução. Através destes termogramas, é possível determinar a temperatura de pico da derivada (PTDC) que corresponde à velocidade máxima de oxidação.

Na figura 3.9 apresentam-se os termogramas diferenciais correspondentes a este estudo da influência da concentração do ácido sinápico na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

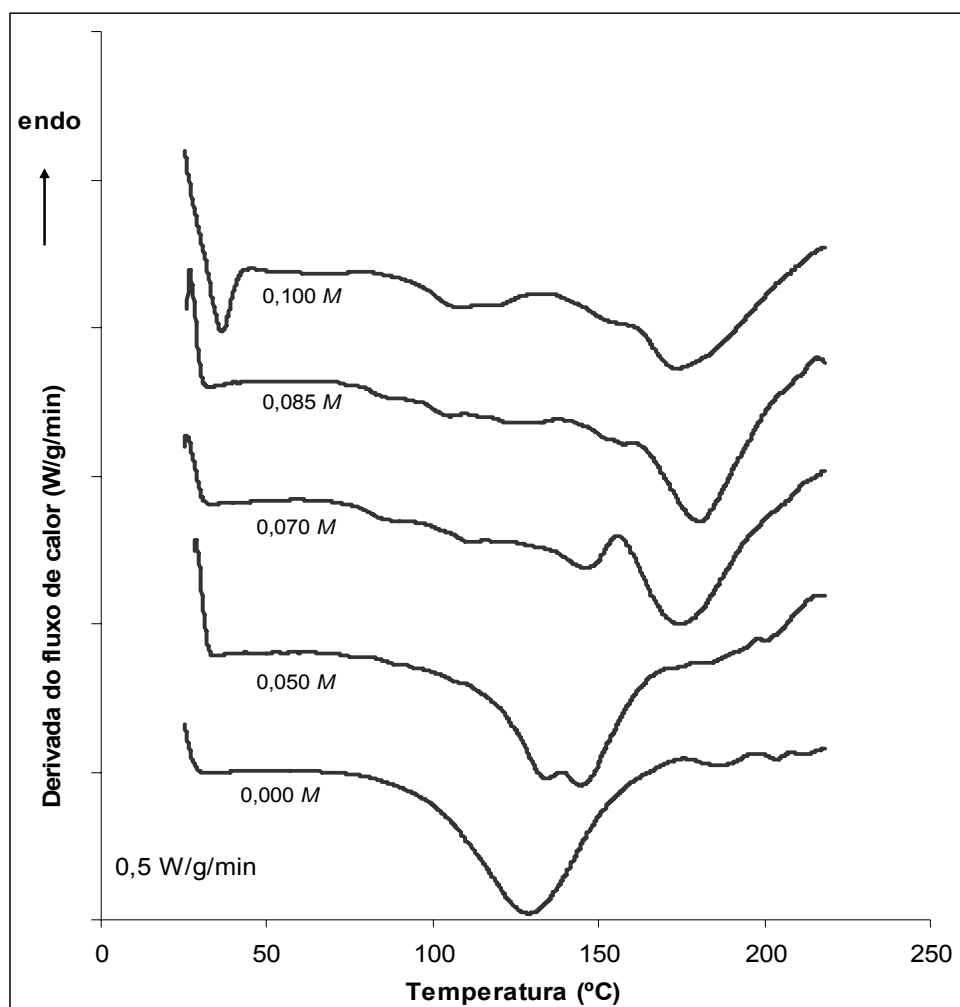


Figura 3.9 – Derivadas dos termogramas representativos da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico após adição de diferentes concentrações de ácido sinápico.

A tabela 3.2 apresenta os valores determinados para as temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC).

Tabela 3.2 – OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com diferentes concentrações de ácido sinápico.

Concentração (M)	% molar antioxidante	OIT (°C)	PTDC (°C)
0,000	0	108,1	128,7
0,050	4,7	117,9	144,3
0,070	6,5	162,6	174,6
0,085	7,9	167,6	180,1
0,100	9,2	155,4	174,0

Os resultados obtidos permitem observar que a estabilidade à oxidação do ácido linoleico aumenta progressivamente até atingir um máximo após o que se verifica uma estabilização da OIT e da PTDC. De referir, que os valores obtidos para as OIT e PTDC são coerentes entre si. De facto, a partir da concentração de 0,070M, deixa de ser notado qualquer efeito significativo da concentração de antioxidante na estabilização termo-oxidativa do ácido linoleico.

3.4 Avaliação do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico

Para avaliar a capacidade que os diferentes antioxidantes têm para inibir a auto-oxidação lipídica, efectuou-se o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico usando uma concentração 0,070 M de cada um dos compostos. De modo a aferir e comparar a influência da concentração dos diferentes antioxidantes relativamente ao ácido sinápico, neste estudo foi igualmente testado a concentração de 0,012 M.

Os termogramas relativos ao estudo da estabilização termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,012 M encontram-se apresentados na figura 3.10.

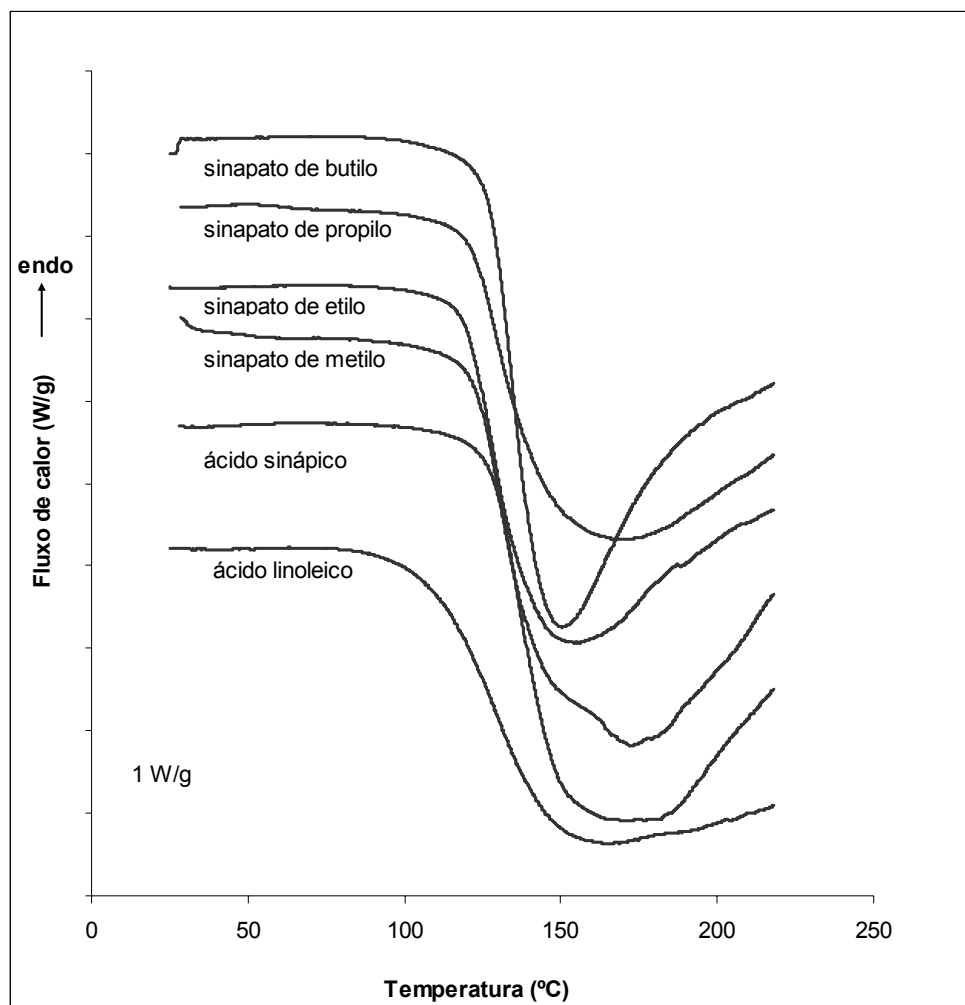


Figura 3.10 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com os vários antioxidantes a 0,012 M.

Na figura 3.11, encontra-se representado os termogramas diferenciais obtidos para o estudo do efeito dos antioxidantes ($C = 0,012 M$) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

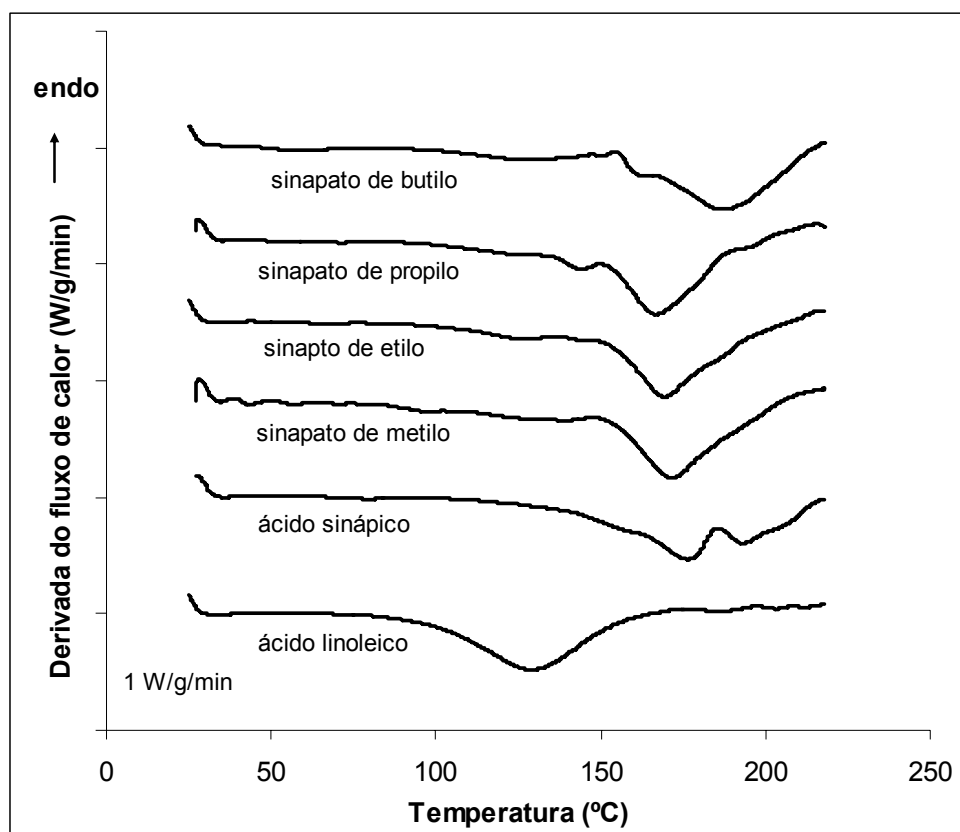


Figura 3.11– Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes (C=0,012 M) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

A Tabela 3.3 apresenta os valores determinados para as temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC).

Tabela 3.3 – OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,012 M.

Substância	OIT (°C)	PTDC (°C)
Ácido linoleico	108,1	128,7
Ácido linoleico+ S	126,8	137,1
Ácido linoleico+ SM	120,8	129,5
Ácido linoleico+ SE	118,4	129,3
Ácido linoleico+ SP	119,4	129,5
Ácido linoleico+ SB	119,5	134,8

Através da análise dos valores obtidos, pode constatar-se que para esta concentração, todos os antioxidantes testados têm um efeito estabilizador sobre a termo-oxidação do ácido linoleico. No entanto, não parecem existir diferenças significativas, em termos de capacidade antioxidante, entre os diferentes antioxidantes em estudo.

Na figura 3.12, encontra-se apresentado os termogramas relativos ao estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,070M.

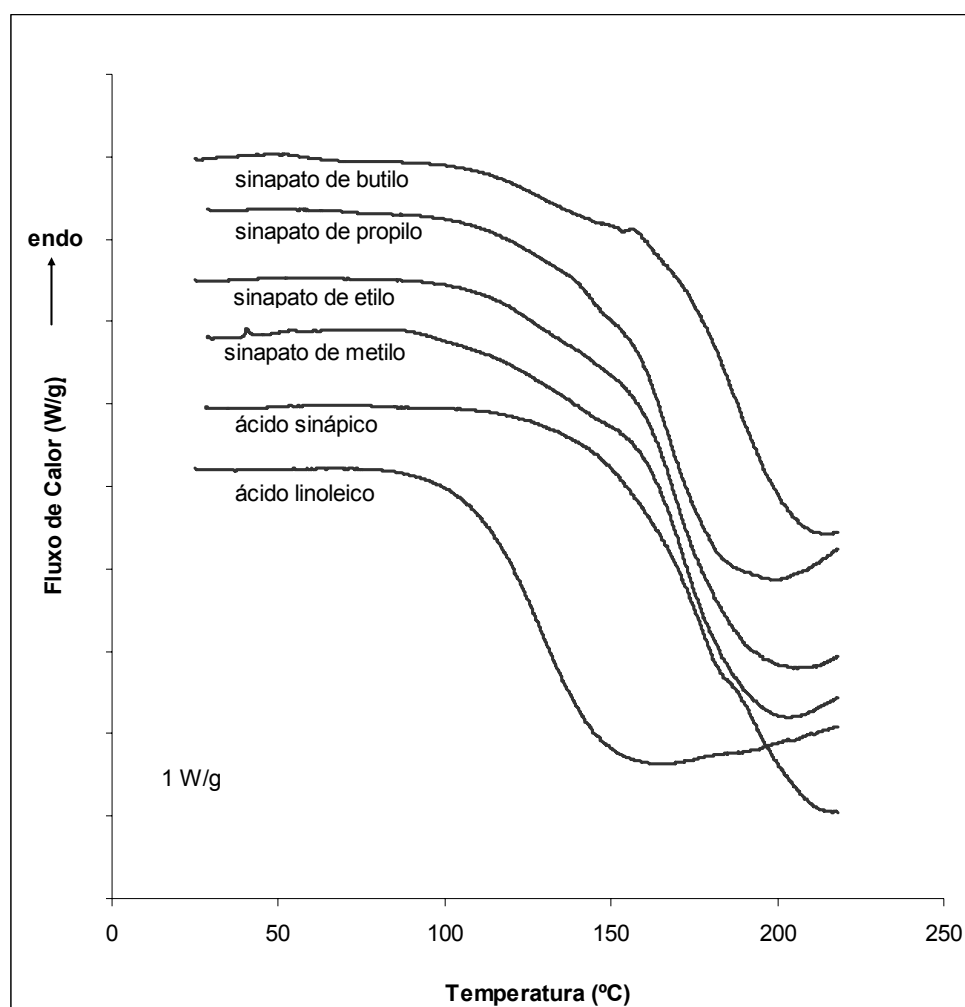


Figura 3.12 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com os vários antioxidantes a 0,070 M.

Na figura 3.13, encontra-se apresentado os termogramas diferenciais relativos ao estudo do efeito dos antioxidantes ($C= 0,070 M$) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

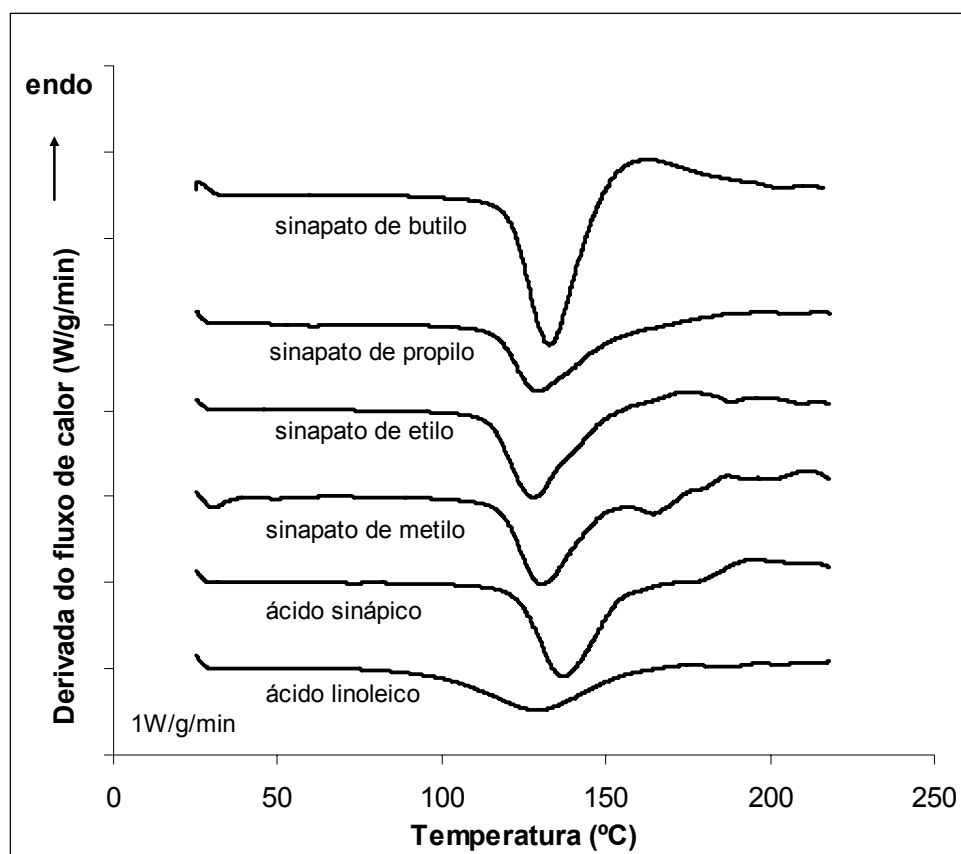


Figura 3.13 - Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes ($C=0,070 M$) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

A tabela 3.4 apresenta a determinação das temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC).

Tabela 3.4 – OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a $0,070 M$.

Substância	OIT (°C)	PTDC (°C)
Ácido linoleico	108,1	128,7
Ácido linoleico + S	150,3	176,2
Ácido linoleico + SM	161,1	171,7
Ácido linoleico + SE	159,4	169,4
Ácido linoleico + SP	159,3	167,0
Ácido linoleico +SB	162,2	187,1

Analisando os valores determinados de temperaturas de indução de oxidação para estes ensaios (tabela 3.4) verifica-se que não há diferenças significativas entre os

antioxidantes estudados. O ácido sinápico é aquele que apresenta uma OIT mais clara devido à cinética da reacção que este apresenta. Os ésteres possuem uma cinética diferente exibindo vários andamentos o que dificulta a determinação da temperatura de indução de oxidação. Quanto á determinação da temperatura de pico da derivada os valores obtidos parecem indicar o aumento da cadeia do grupo éster favorece a capacidade antioxidante, não estando de acordo com os valores determinados para as OIT.

Foi efectuado igualmente o estudo para a concentração de 0,012 M e 0,070M, utilizando um antioxidante de referência, o trolox. A figura 3.14 apresenta os termogramas referentes a este estudo.

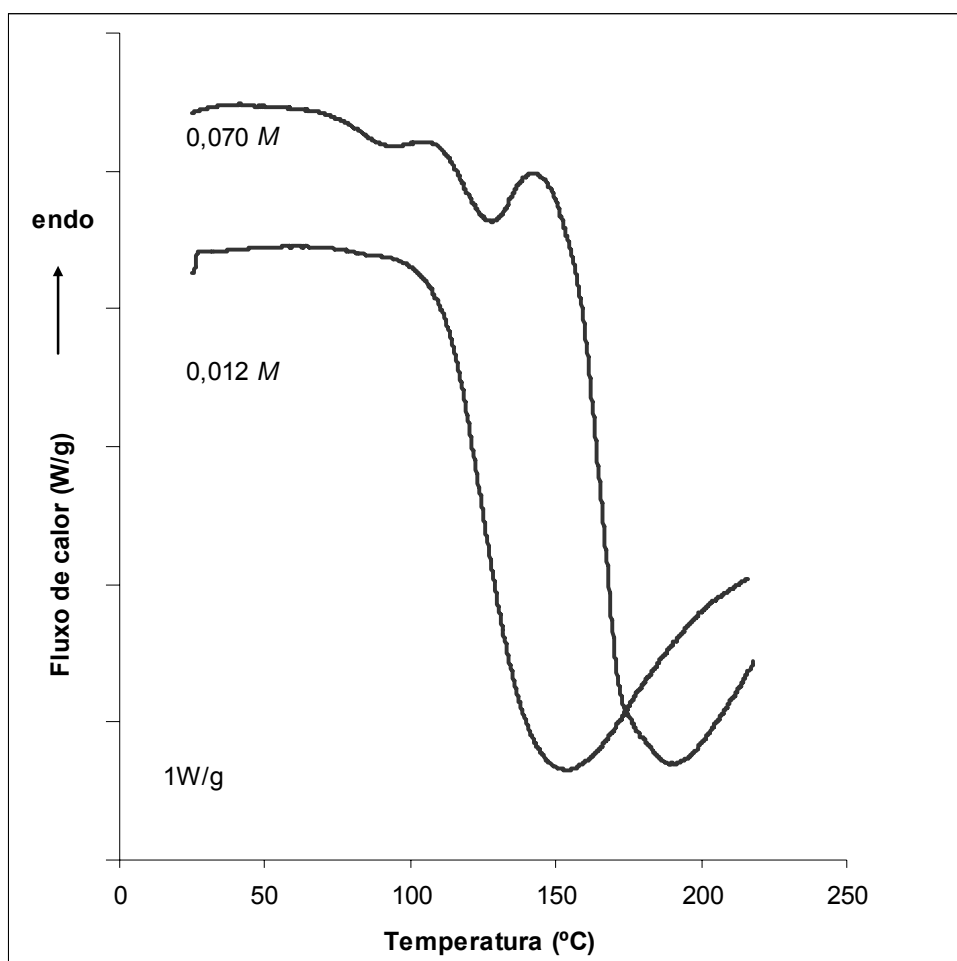


Figura 3.14 – Estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico com o trolox a 0,012 M e 0,070M.

Para este estudo foram analisados também os termogramas diferenciais correspondentes (figura 3.15).

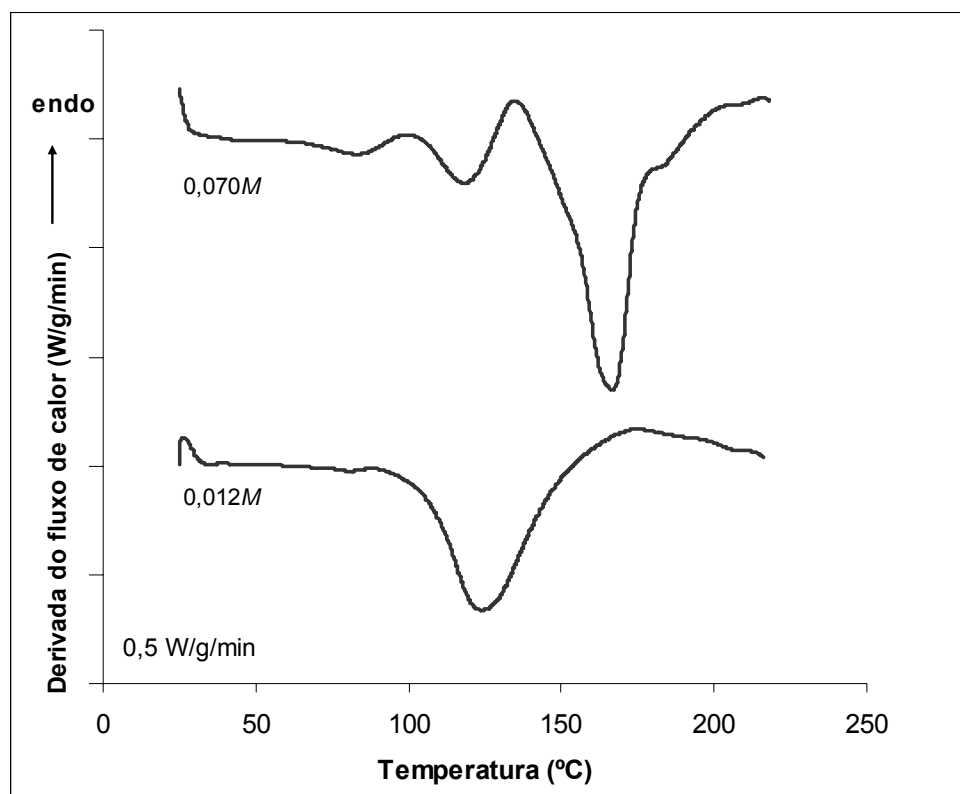


Figura 3.15 – Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito do trolox ($C=0,012\text{ M}$ e $0,070\text{ M}$) na estabilidade termo-oxidativa do ácido linoleico.

A tabela 3.5 apresenta a determinação das temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC), para o estudo efectuado com o trolox.

Tabela 3.5 – OIT e PTDC para a estabilização do ácido linoleico com as diferentes concentrações de trolox.

Concentração de trolox (M)	OIT (°C)	PTDC (°C)
0,000 M	108,1	128,7
0,012 M	109,5	126,8
0,070 M	146,5	165,5

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que para a concentração de 0,012M, o trolox não tem influência na estabilização termo-oxidativa do ácido linoleico, pois a sua temperatura de indução de oxidação é muito próxima do ácido linoleico. Para a concentração de 0,070 M, pode dizer-se, que o trolox estabiliza o ácido linoleico, pois existe um aumento da temperatura de indução da oxidação. De referir que os valores das OIT e PTDC, apresentam coerência entre si.

Os resultados obtidos no estudo da capacidade que os antioxidantes de síntese têm em estabilizarem o ácido linoleico permitiram concluir que para as concentrações estudadas, não existem diferenças significativas entre a actividade antioxidante dos compostos ácidos e ésteres. Comparando os resultados com os obtidos com o composto de referência, verifica-se que o poder estabilizador do trolox é inferior ao dos antioxidantes estudados anteriormente.

3.5 Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel

Uma vez que o biodiesel apresenta na sua constituição química ácidos gordos que favorecem a sua auto-oxidação, realizou-se o estudo do comportamento termo-oxidativo do biodiesel em atmosfera de oxigénio num intervalo de temperaturas compreendido entre os 25°C e os 220° C para períodos de tempo diferentes.

A figura 3.16 apresenta o estudo da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

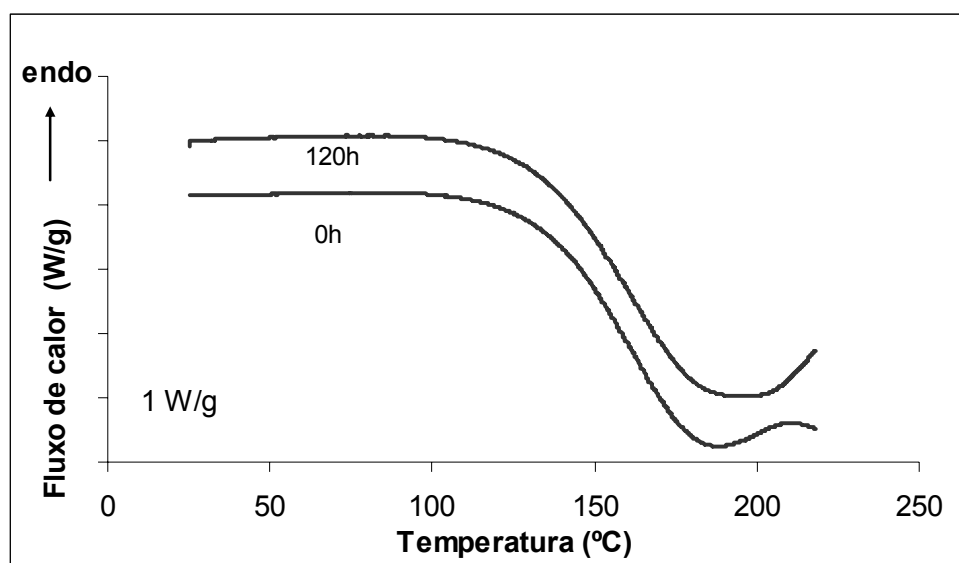


Figura 3.16 – Termogramas obtidos para o biodiesel para períodos de tempo diferentes.

Nos termogramas obtidos é notória uma rampa inicial e seguidamente uma depressão clara na cinética da reacção em todos eles, o que evidencia o fenómeno de oxidação presente no biodiesel. Relativamente aos resultados obtidos neste estudo (figura 3.16), verificou-se que o biodiesel oxida na gama de temperaturas entre os 25-220°C, tendo o seu início aproximadamente aos 135°C.

A tabela 3.6 apresenta os valores determinados para as temperaturas de indução de oxidação (OIT).

Tabela 3.6 – Determinação das OIT no estudo da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

Substância	OIT (°C)
Biodiesel 0h	134,8
Biodiesel 120h	131,9

Os valores de OIT determinados para estes ensaios (tabela 3.6), parecem indicar que o factor tempo tem influência na estabilidade oxidativa do biodiesel, ou seja, as condições em que é armazenado é de máxima importância. No entanto seriam necessários mais ensaios para avaliar a influência deste parâmetro nos resultados obtidos.

Este estudo foi importante pois permitiu comparar estes resultados com os obtidos com adição de antioxidantes, avaliando-se assim a eficiência destes aditivos em limitar ou retardar o processo de oxidação do biodiesel.

3.6 Avaliação do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel

De forma a verificar e comparar a influência que a concentração de antioxidante têm na estabilidade oxidativa do biodiesel foram realizados ensaios com diferentes concentrações de ácido sinápico entre 0 e 0,100M.

Os termogramas que ilustram os ensaios realizados encontram-se apresentados na figura 3.17.

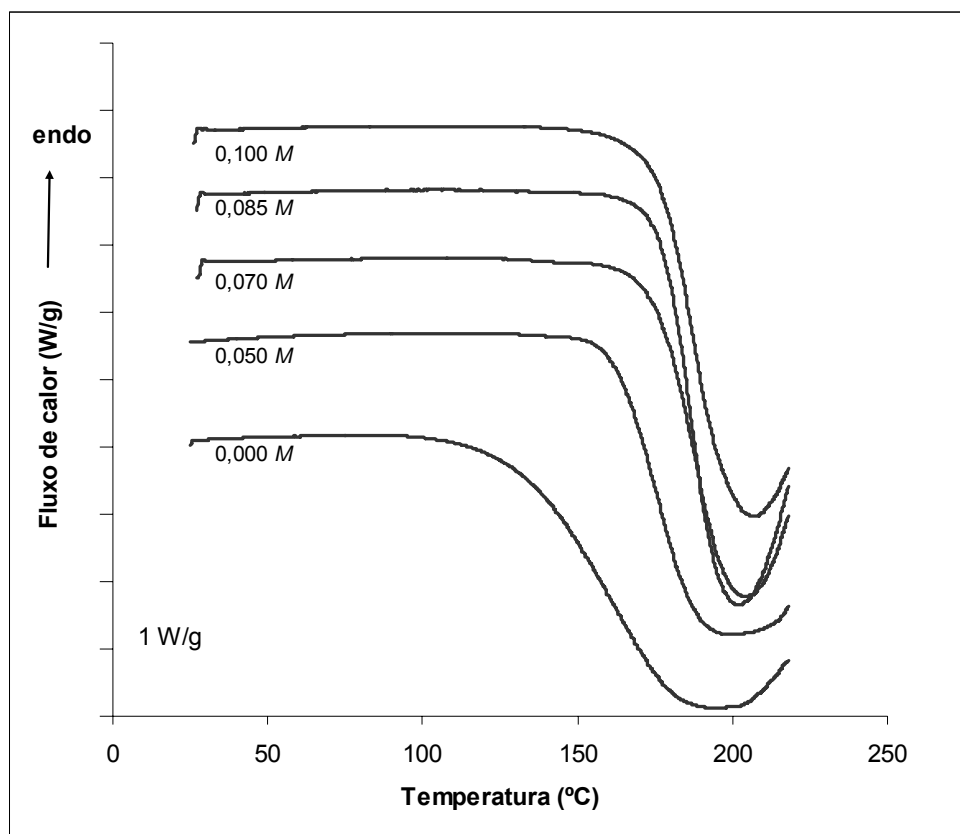


Figura 3.17 – Estabilidade termo-oxidativa do biodiesel para várias concentrações de ácido sinápico.

Procedeu-se á análise dos termogramas diferenciais relativos ao estudo do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo – oxidativa do biodiesel (figura 3.18).

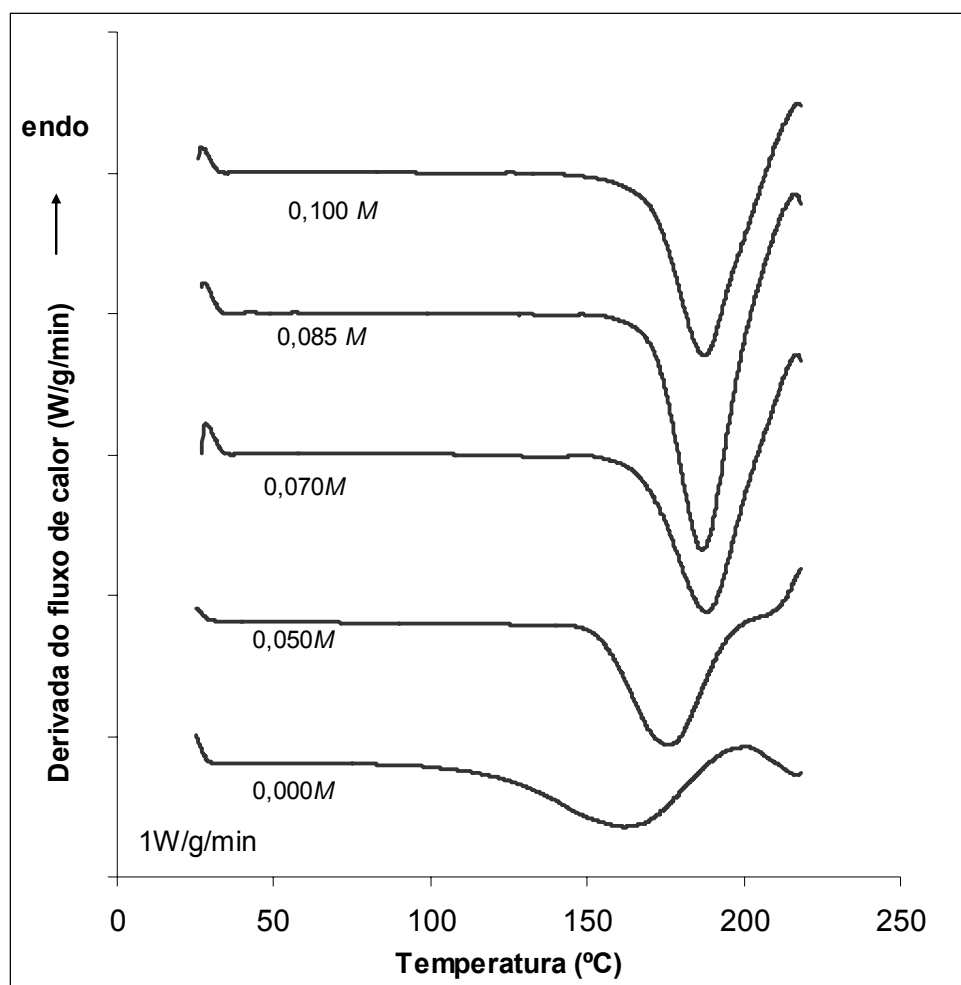


Figura 3.18 – Derivadas dos Termogramas representativas do estudo do efeito da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

A tabela 3.7 mostra os valores determinados para as temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC).

Tabela 3.7– OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel estabilizado com o ácido sinápico a diferentes concentrações.

Concentração (M)	OIT (°C)	PTDC (°C)
0,000	134,8	162,0
0,050	161,3	175,9
0,070	174,7	188,0
0,085	176,7	186,8
0,100	175,8	187,2

Analisando os resultados obtidos (tabela 3.7), verifica-se que a partir da concentração de 0.070M, a concentração de antioxidante não tem grande influência na estabilização termo-oxidativa do biodiesel.

À medida que a concentração de antioxidante aumenta existe um aumento da OIT até um determinado ponto, ou seja, o ponto de inflexão do termograma desloca-se para a direita, para a zona de maiores temperaturas. Atingindo esse ponto, mesmo que se continue aumentar a concentração de antioxidante, a variação da temperatura de indução de oxidação é desprezável. De salientar que os valores das OIT e PTDC, encontram-se concordantes entre si.

Uma vez que para concentrações superiores a 0.070M não é visível qualquer efeito estabilizador significativo no comportamento oxidativo do biodiesel, todos ensaios posteriores foram realizados com uma concentração de 0.080 M. A escolha desta concentração foi por ser uma concentração intermédia dentro do patamar a partir do qual não se regista um efeito estabilizador significativo.

3.7 Avaliação do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel

Após o estudo da optimização da concentração de antioxidante na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel, foi efectuado o estudo da capacidade dos vários antioxidantes em estabilizarem o biodiesel.

Comparando o termograma relativo á termo-oxidação do biodiesel sem antioxidante e o do biodiesel com antioxidante pode verificar-se um aumento da OIT e qual o efeito que este aditivo proporciona na estabilidade termo-oxidativa. Devido á dificuldade por vezes existente nas temperaturas de indução de oxidação foi efectuado também o estudo das derivadas dos termogramas diferenciais. Este estudo permite correlacionar os resultados obtidos dos termogramas originais.

Na figura 3.19, encontra-se apresentado o efeito que os vários antioxidantes estudados proporcionam na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel. Neste gráfico é possível verificar também as diferenças na termo-oxidação do biodiesel puro e na presença dos diferentes antioxidantes.

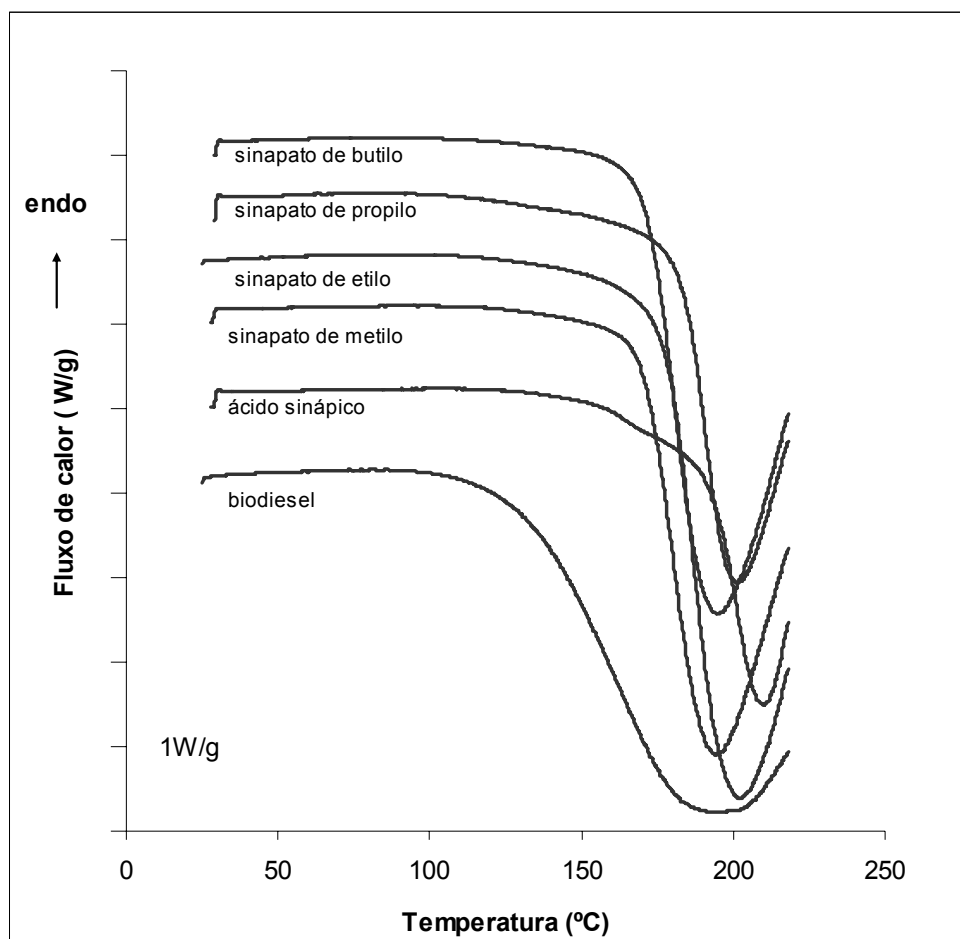


Figura 3.19 – Comparação entre a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel e do biodiesel estabilizado com os vários antioxidantes a 0.080 M.

Na figura 3.20 apresentam-se os termogramas diferenciais representativos do efeito dos antioxidantes na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

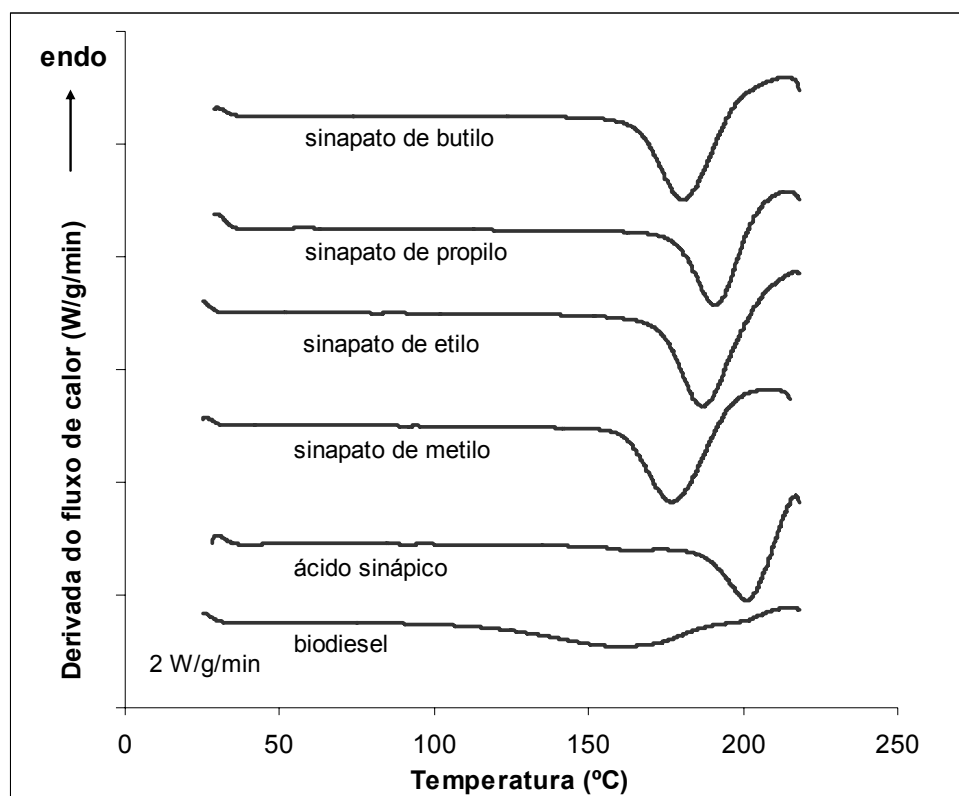


Figura 3.20 – Derivadas dos termogramas representativos do estudo do efeito dos antioxidantes ($C=0.080M$) na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

Em todos os termogramas representativos da estabilidade termo-oxidativa do biodiesel com antioxidante é possível visualizar o aumento da temperatura de indução de oxidação em relação ao biodiesel, proporcionando uma melhoria na sua estabilização quando é adicionado este tipo de aditivos. Em termos de cinética da reação, o ácido sinápico diferencia-se dos ésteres, pois existe uma fase inicial onde o antioxidante trava o processo de oxidação do biodiesel e outra onde existe aceleração na oxidação.

A tabela 3.8 apresenta os valores determinados das temperaturas de indução de oxidação (OIT) e temperaturas de pico da derivada (PTDC).

Tabela 3.8 – OIT e PTDC para o estudo da estabilidade termo – oxidativa do biodiesel linoleico estabilizado com os vários antioxidantes a 0,080M.

Substância	OIT (°C)	PTDC (°C)
Biodiesel	131,9	160,5
Biodiesel + S	186,7	201,1
Biodiesel + SM	169, 0	180,1
Biodiesel + SE	176,5	186,9
Biodiesel + SP	181,7	190,9
Biodiesel + SB	170,1	180,6

Através da análise da tabela 3.8, pode constatar-se que o ácido sinápico é aquele que apresenta uma OIT mais elevada (187°C) relativamente aos ésteres. Este resultado está coerente com o valor de PTDC determinado para este composto.

Os resultados obtidos permitem concluir que de todos os antioxidantes testados que o melhor antioxidante em estabilizar o biodiesel é o ácido sinápico. Nos ésteres estudados, as temperaturas de indução de oxidação aparentam ser muito próximas. Este facto permite-nos inferir que o aumento do número de C da cadeia alquílica no grupo éster não tem grande influência na estabilidade termo-oxidativa do biodiesel.

3.8 Bibliografia

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Sinapinic_acid , consultado em Março de 2010.

[2] Bhattacharya, J, Chaudhuri, D. K, *Isolation and characterisation of a crystalline antithiamine factor from mustard seed, Brassica juncea*, University of College of Science, India, 2003.

[3] Pearl, I, *A Syntesis and reactions of model compounds*, The Institute of Paper Chemistry, 1929.

[4] Litwinienko, G, Kaprzycka-Guttman, T, Studyzinsky, M, *Efects of Selected Phenol Derivatives on the Autoxidation of linoleic acid investigated by DSC non- isothermal methods*, Department of Chemistry, University of Warsaw, Poland, 8 September 1997.

[5] Hatano, Miyate, T, Natsume, H, Osakabe, M, Takizawa, N, Ito, T, H et al (2002) *Proanthocyanine glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their anti-oxidant effects*, *Phytochemistry*, 59,749-758.

[6] Reis, B, Martins, M, Barreto, B, Milhazes, N, Garrido, E. M, Silva, P, Garrido, J and Borges, F, *Structure –Property- Activity Relationship of Phenolic Acids: Protocatechuic Acid Alkyl Esters*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58 (11), 6986-6993

[7] Gaspar, A, Martins, M, Silva, P, Garrido, E. M, Garrido, J, Firuzi, O, Miri, R, Saso, L, Borges, F, *Dietary phenolic acids and derivatives. Evaluation of the antioxidant activity of sinapic acids and its alkyl esters*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 11273-11280.

4. Conclusões e Sugestões para trabalho futuro

A oxidação lipídica para além de causar graves problemas de saúde, desencadeia também alterações indesejáveis em óleos, gorduras e em alimentos que os contêm, diminuindo o seu tempo de vida. Os antioxidantes apresentam-se como uma alternativa para minimizar ou prevenir esses efeitos uma vez que são substâncias capazes de retardar ou reduzir a velocidade de oxidação. O biodiesel constitui actualmente uma boa alternativa aos combustíveis derivados do petróleo. Este combustível pode ser obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal sendo necessário garantir as suas condições de armazenamento para prevenir a deterioração oxidativa.

O objectivo deste trabalho residiu na avaliação da capacidade antioxidante de compostos fenólicos estabilizarem o ácido linoleico e o biodiesel com base em ensaios calorimétricos de DSC. O ácido sinápico é um dos compostos fenólicos mais presente em sementes oleaginosas. Foram usados derivados do ácido sinápico, nomeadamente ésteres, pois a esterificação aumenta a lipofilicidade dos compostos. Foi analisado o efeito da concentração dos diferentes antioxidantes na estabilização do ácido linoleico e do biodiesel, recorrendo à mesma técnica.

Os resultados obtidos mostraram que o ácido linoleico oxida a uma temperatura mais baixa que o biodiesel. Relativamente ao efeito da concentração de antioxidante na estabilização oxidativa do ácido linoleico e do biodiesel conclui-se que à medida que se aumenta a concentração de antioxidante há uma melhoria na estabilidade oxidativa. No entanto, para concentrações superiores a 0,070 M, o efeito estabilizador destes compostos embora seja visível, não é significativo.

Os resultados relativos à avaliação da capacidade dos antioxidantes estabilizarem o ácido linoleico, concluiu-se que o poder de estabilização do ácido e dos ésteres é muito semelhante. De facto todos os compostos usados originaram a obtenção de temperaturas de indução da oxidação semelhantes. Os resultados dos testes de estabilização oxidativa do ácido linoleico demonstraram que todos os compostos têm a capacidade de retardar o processo de oxidação após o período de indução de oxidação, embora esta aptidão seja mais visível no caso dos ésteres. O estudo comparativo da estabilização do ácido linoleico com o antioxidante de referência, o trolox, mostrou que este composto tem um poder de estabilização inferior a qualquer dos antioxidantes estudados. No estudo da estabilização do biodiesel, verificou-se que

o ácido sinápico revela ser mais eficaz que os ésteres. Seria de esperar, que os ésteres por serem mais lipofílicos, pudessem eventualmente ser mais eficazes que o ácido sinápico.

Os termogramas diferenciais mostraram ser uma ferramenta útil na avaliação da capacidade antioxidante. De facto, os termogramas diferenciais permitem determinar a temperatura de pico da derivada que corresponde a velocidade máxima de oxidação.

A metodologia usada para avaliar a estabilidade oxidativa lipídica demonstrou ser simples, directa, eficaz e expedita na determinação a capacidade antioxidante de substâncias em estudo, reduzindo assim, os custos de análise.

No decurso da execução deste trabalho, verificou-se que existem algumas variáveis que podem influenciar significativamente os resultados obtidos. De facto, o tempo de preparação das amostras e a temperatura à qual esta ocorre parecem ter efeito preponderante nas temperaturas de indução de oxidação. Assim, concluiu-se que é necessário um controlo rigoroso no armazenamento das amostras de forma a estas manterem as suas propriedades e a sua auto-oxidação não ser significativa.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se o estudo da influência da temperatura na estabilização do biodiesel ao longo do tempo, para garantir que este parâmetro não afecta significativamente os resultados obtidos. O estudo da estabilização do biodiesel com um composto de referência habitualmente usado nesta matriz (por exemplo o BHT ou o TBHQ) deverá ser efectuado para poder comparar com os antioxidantes que foram estudados. Para além disso, sugere-se o estudo com outras técnicas analíticas para validar e correlacionar os resultados obtidos neste trabalho.