

Avaliação do potencial antioxidante do extrato da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) em biodiesel

Nicolly Luiza Moreira de Melo¹, Patrícia Abrao Oliveira Molinari², Itânia Pinheiro Soares³

Resumo

Desde a inserção do biodiesel na matriz energética nacional um dos temas frequentes nos debates é a qualidade do biocombustível. O fato se deve pela composição do biodiesel, que diferentemente do diesel de petróleo é formado por compostos oxigenados e com ligações duplas conjugadas, o que favorece os processos oxidativos. Assim, a estabilidade à oxidação é um dos parâmetros mais importantes na especificação do biodiesel. Em 2019 a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP) publicou uma resolução que alterou de 8 para 12 horas o tempo mínimo de estabilidade no ensaio de oxidação acelerada. Para atingir esse parâmetro de qualidade, os fabricantes utilizam aditivos antioxidantes de base petroquímica que agregam custos ao produto. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial antioxidante de um aditivo obtido de fonte renovável em biodiesel, pelo método de oxidação acelerada, utilizando Rancimat. Foram utilizadas duas amostras do extrato da casca de Coco (*Cocos nucifera* L.), a primeira foi preparada apenas com extração em heptano, e a segunda com extração em 80% heptano e 20% etanol. Em concentrações de 400 ppm e 730 ppm, a primeira amostra apresentou média de período de indução de 4,34 horas e 6,91 horas, respectivamente. A segunda amostra, na concentração de 2.550 ppm, apresentou média de período de indução de 8,54 horas. Ainda que os valores apresentados sejam inferiores as 12 horas mínimas estabelecidas pela norma da ANP, a atividade antioxidante do extrato em questão se mostrou bastante promissora.

Palavras-chave: biocombustíveis, oxidação, rancimat.

Introdução

Os biocombustíveis têm representado uma importante parcela na matriz energética nacional, podendo substituir parcial ou totalmente os combustíveis provenientes do petróleo, em algumas situações. Nesse cenário, o biodiesel tem se destacado como o segundo biocombustível líquido mais utilizado no Brasil (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020), sem falar do destaque internacional, uma vez que o Brasil é o terceiro maior produtor mundial (Statista, 2020).

A inserção do biodiesel na matriz energética ocorreu em 2005, a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e da lei 11.097, que, sancionada, regulamentou a comercialização do biocombustível na mistura com diesel,

¹ Graduanda em Farmácia, Universidade de Brasília, estagiária da Embrapa Agroenergia, n1mm.nicolyluiza@gmail.com

² Farmacêutica, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, patricia.oliveira@embrapa.br

³ Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

em caráter autorizativo, e em 2008, em caráter compulsório. Atualmente, o percentual do biodiesel no diesel de petróleo deve seguir o cronograma preconizado na Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018, sendo que no ano de 2019 foi autorizada a mistura de 12% de biodiesel no diesel. A referida lei determina, ainda, que o percentual da adição deve sofrer o acréscimo de 1% até alcançar o limite máximo fixado de 15%, em 2023.

Apesar do grande sucesso do PNPB, um fator que inspira cuidados é a estabilidade do biodiesel frente aos processos de oxidação. As duplas ligações conjugadas presentes nos ésteres que formam o biodiesel favorecem esses processos. Dessa forma, um dos importantes parâmetros para a garantia da qualidade do biodiesel é a estabilidade oxidativa, que é obtida pela adição de aditivos antioxidantes, usualmente o TBHQ (Pinheiro, 2013). O limite de aditivação do biodiesel com antioxidantes é estabelecido pela Resolução ANP nº 1, de 06 de janeiro de 2014, não sendo permitidas concentrações que excedam 5.000 ppm.

Desde o início do PNPB o parâmetro de estabilidade oxidativa teve três alterações nos limites mínimos referentes ao tempo que o biodiesel aditivado deve permanecer estável. Em 2019, a exigência passou de 8 para 12 horas, por meio da Resolução ANP nº 798/2019.

Um estudo realizado por Oliveira (2012) testou a atividade antioxidante dos extratos de hortelã, alecrim, erva-mate e saburá (pólen apícula coletado pelas abelhas Jataí, *Tetragonisca angustula*) aditivados no biodiesel a 1.000 ppm. Apenas o extrato de Saburá atendeu as especificações da ANP como antioxidante, apresentando o maior período de indução da oxidação, de 11 horas. O potencial antioxidante do Saburá pode ser explicado pela sua composição rica em polifenóis, tocoferóis e flavonoides.

O trabalho de França (2014) abordou o potencial da *Moringa oleifera* (Moringaceae) como fonte antioxidante para biocombustíveis. A adição do extrato de *Moringa oleifera* ao biodiesel de soja aumentou significativamente o tempo de indução das amostras, tendo como comparativo o biodiesel sem a presença de aditivo antioxidante (biodiesel puro). Porém, apenas na concentração de 2.000 ppm o valor ficou dentro do limite especificado pela norma da ANP (6 horas, na época do estudo).

A adição de antioxidantes de base petroquímica agrega mais custos ao produto. Sendo assim, uma importante frente de pesquisa tem sido a busca por aditivos que possam reduzir os custos ao produtor e, de preferência, que possam ser obtidos de fontes renováveis.

O extrato de Coco (*Cocos nucifera* L.) é amplamente conhecido devido às suas propriedades antioxidantes, que podem ser justificadas pela presença de compostos fenólicos (Oliveira, 2015). Assim, o objetivo deste estudo foi analisar o potencial de extratos da casca de coco (*Cocos nucifera* L.), utilizando heptano e a mistura heptano/etanol como solventes de extração e análise de estabilidade oxidativa por Rancimat.

Material e Métodos

Materiais

Foram utilizados reagentes Sigma Aldrich, etanol pureza 99,8, heptano 99% e sulfato de sódio anidro 99,0%. As cascas de coco coletadas no Distrito Federal foram trituradas em

tritador de facas para coco, Trapp, modelo TRC 40. Em seguida, foram secas em estufa de ar circulante, a temperatura de 35 °C, por 3 dias.

Produção do biodiesel

O biodiesel foi produzido utilizando a razão molar álcool/biodiesel de 6:1 e 0,7% de KOH em relação à massa do óleo. A reação foi processada por um período de 60 minutos, a temperatura de 45 °C. Após o processo de lavagem, o biodiesel foi rotaevaporado, passando ainda por secagem com sulfato de sódio anidro.

Produção do extrato 80% heptano e 20% etanol

O biodiesel é solúvel em solventes orgânicos como o heptano. Porém, os solventes polares costumam extrair compostos que apresentam ação antioxidante, como os fenólicos. Por esse motivo, a mistura dos solventes etanol e heptano foi escolhida para extração de compostos na casca do coco.

Primeiramente, pesaram-se 5g de casca de coco, previamente triturada, adicionaram-se 40 mL de heptano e 10 mL de etanol. Os reagentes ficaram sob refluxo por 3 horas, à temperatura de 45 °C. A amostra foi filtrada a vácuo e em seguida rotaevaporada e concentrada, com volume final de 4 mL.

Produção do extrato 100% heptano

Pesaram-se 5g de casca de coco, previamente triturada, e em seguida foram adicionados 60 mL de heptano. Os reagentes ficaram sob refluxo por 4 horas, a temperatura de 45 °C. A amostra foi filtrada a vácuo e em seguida rotaevaporada e concentrada, com volume final de 5,74 mL.

Preparo das amostras de biodiesel com os extratos

Como continham solventes, os extratos foram adicionados em determinado volume a um béquer, e aguardou-se a evaporação do solvente; adicionou-se biodiesel; fez-se a homogeneização e calculou-se a real concentração do material.

Foram preparadas as seguintes amostras:

- 2 mL de extrato obtido pela extração com etanol/heptano e 10 g de biodiesel – concentração final 2550 ppm.
- 1 mL de extrato obtido pela extração apenas com heptano e 10 g de biodiesel – concentração final 400 ppm.
- 2 mL de extrato obtido pela extração apenas com heptano e 10 g de biodiesel – concentração final 730 ppm.

Análise das amostras

As análises foram feitas em triplicata utilizando um analisador de estabilidade à oxidação, Metrohm (modelo: Rancimat 873), previamente ajustado para o método EN141102. As amostras somente foram inseridas quando o bloco de aquecimento atingiu a temperatura de 110 °C.

Resultados e Discussão

Os resultados das análises das amostras de biodiesel aditivadas com o extrato de heptano 100% e extrato 80% heptano 20% etanol são apresentados na Tabela 1.

As amostras que foram aditivadas com o extrato 100% heptano nas concentrações de 400 ppm e 730 ppm obtiveram média de período de indução de 4,34 horas e 6,91 horas, respectivamente.

As amostras aditivadas com o extrato 80% heptano e 20% etanol, na concentração de 25.50 ppm, obtiveram média de período de indução de 8,54 horas.

Observa-se que houve maior variação entre as replicatas na concentração de 730 ppm. Possíveis causas da diferença entre os valores podem ser atribuídas à falha na homogeneização da amostra, ou a uma evaporação incompleta do solvente, antes da adição do biodiesel ao tubo.

Não foram testadas concentrações mais altas dos extratos em questão, mas, pelos baixos limites testados e pelos resultados obtidos, é possível que se tenham períodos de indução bastante superiores ao estabelecido na norma, dentro do limite de 5.000 ppm.

Tabela 1. Período de indução (horas) das amostras aditivadas com extrato 100% heptano e das amostras 80% heptano 20% etanol e respectivos brancos.

Concentração (ppm)	Replicata 1 (horas)	Replicata 2 (horas)	Replicata 3 (horas)	Média (horas)	Desvio padrão
Heptano - 400	4,58	4,39	4,07	4,34	0,25
Heptano - 730	7,83	8,67	4,24	6,91	2,35
Branco (heptano)	3,01	4,01	-	3,51	0,70
Heptano/etanol 2550	8,52	8,38	8,73	8,54	0,17
Branco (heptano/etanol)	1,95	-	-	-	-

Conclusão

Os resultados dos extratos da casca de coco como aditivo antioxidante para o biodiesel se mostraram bastante promissores. Ainda que não se tenha atingido o mínimo estabelecido de 12 horas, cabe ressaltar que não foi utilizado o limite máximo de concentração dos extratos no biodiesel. Assim, trabalhos futuros devem ser realizados para encontrar uma condição de extração e concentração que possa atender à especificação exigida na norma da ANP.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 30 jul de 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil) ANP. **Resolução nº 798, de 01 de agosto de 2019**. Altera a Resolução ANP nº 45/2014, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação. Diário Oficial da União. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). ANP. **Resolução nº 1, de 06 de janeiro de 2014**. Dispõe sobre aditivos para combustíveis automotivos e outros dispositivos. Diário Oficial da União. 2014.

CPNE. **Resolução nº 16 de 29 de outubro de 2018**. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Diário Oficial da União. 2018.

FRANÇA, F. R. M.; MENEZES, D. S.; MOREIRA, J. J. S.; SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Potencial da *Moringa oleifera* Lam (Moringaceae) como fonte de antioxidante natural para biocombustível. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, pp.1-8 (2014). Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemengcobeq2014-0474-25313-189089>. Acesso em: 20 jul.2020.

OLIVEIRA, Mônica Bezerra dos Santos. **Avaliação da capacidade antioxidante e perfil químico de extratos etanólicos da fibra da casca de coco (*Cocos nucifera* L.)**. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Biotecnológica, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015. Disponível em: <http://200.17.114.109/bitstream/riufal/1531/1/Avaliação%20da%20capacidade%20antioxidante%20e%20perfil%20químico%20de%20extratos%20da%20fibra%20da%20casca%20do%20coco%20%28Cocos%20nucifera%20L.%20Palmae%29.pdf>. Acesso em: 25 set. 2020.

OLIVEIRA, Ricardo Sonsim de. **Avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (glycine max)**. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioenergia, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012. Disponível em: <http://131.255.84.103/bitstream/tede/1806/1/Ricardo%20Sonsim%20de%20Oliveira.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2020.

PINHEIRO, Francisco Francielle. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. 2013. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/5816/3/2013_tese_ffpsantos.pdf. Acesso em: 20 set. 2020.

STATISTA. **Leading biodiesel producers worldwide in 2019, by country (in billion liters)**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>. Acesso em: 23 set. 2020