

Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de óleo de girassol de genótipos convencional e alto oleico

Oxidative stability of sunflower oil methyl biodiesel of the conventional and high oleic genotypes

Larissa Oliveira Berbel

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
lari_berbel@yahoo.com.br

Edson Perez Guerra

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
epguerra@unicentro.br

Guilherme José Turcatel

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
guilhermeturcatel@gmail.com

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
prprodrigues@unicentro.br

Tiago Sawczen

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
tiagosawczen@gmail.com

Everson do Prado Banczek

Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Guarapuava, PR
edopradobanczek@yahoo.com.br

Resumo: Os óleos e seus produtos derivados são susceptíveis a oxidação, devido aos ácidos graxos insaturados presentes em sua composição. O óleo e o biodiesel obtidos de oleaginosas apresentam valores baixos de estabilidade oxidativa, variando com o percentual de ácidos graxos insaturados. O presente trabalho visa o estudo da estabilidade oxidativa e caracterização do biodiesel obtido a partir de óleo de girassol com diferentes graus de insaturação. Foram selecionados três genótipos para extração mecânica de óleo, sendo dois do tipo convencional e um do tipo alto oleico. Posteriormente, o óleo vegetal foi submetido à reação de transesterificação via rota metálica utilizando-se de católise homogênea. O biodiesel foi caracterizado para massa específica, teor de umidade, índice de acidez, índice de iodo, estabilidade oxidativa e teor de ésteres. Os biodieseis das variedades de óleos de girassol convencional apresentaram como características baixos valores de estabilidade oxidativa, porém o biodiesel derivado do óleo tipo alto oleico SYN 3950 apresentou maior estabilidade oxidativa e menores valores de índice de iodo indicando menor teor de insaturações. As

análises cromatográficas do biodiesel do óleo alto oleico comprovaram os resultados obtidos, sugerindo que este resistirá a um período mais longo à oxidação.

Palavras-chave: Óleo vegetal; transesterificação; católise homogênea.

Abstract: Oils and their derivatives products are susceptible to oxidation due to the unsaturated fatty acids present in their composition. The oil and biodiesel obtained from oilseeds have low values of oxidative stability, varying with percentage of unsaturated fatty acids. This work aims to study the oxidative stability and characterization of biodiesel obtained from sunflower oil with different degrees of unsaturation. Three genotypes were selected for mechanical extraction of oil, two of the conventional type and a one high oleic type. Then the vegetable oil was submitted to transesterification reaction via methyl route using homogeneous catalysis. Biodiesel has been characterized for specific weight, moisture content, acid value, iodine value, oxidative stability and ester content. The biodiesels variety of conventional sunflower oils showed the following characteristics, low levels of oxidative stability, but the biodiesel oil type high oleic SYN 3950 had greater oxidative stability and iodine index lower values indicating lower unsaturation content. The chromatographic analysis of high oleic oil biodiesel confirmed the results, suggesting that it will resist a longer oxidation period.

Key words: Vegetable oil; transesterification; homogeneous catalysis.

1 Introdução

É grande o interesse pela busca de energias renováveis, pois grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis, tais como o petróleo, carvão e o gás natural [1, 2]. Dentre os vários tipos de energias renováveis pode-se citar o biodiesel, que é um biocombustível derivado de biomassa renovável, com aplicação alternativa em substituição aos combustíveis fósseis [3].

A caracterização de óleos vegetais é de grande importância para garantir a qualidade para a produção de biodiesel e para o consumo. Dentre estas características, a estabilidade oxidativa é uma das mais importantes a ser estudada, pois o óleo quando oxidado se torna impróprio para consumo e reduz o tempo de vida útil do biodiesel. A ocorrência da oxidação está diretamente relacionada à presença de ar, água, aquecimento e também, à presença de insaturações nos óleos vegetais [4]. Para avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais e/ou biodiesel podem ser utilizados alguns procedimentos experimentais, tais como: a Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PDSC), PetroOXY e o Rancimat, como prevê a norma EN 14112 a 110°C. Neste último a amostra é submetida a uma condição de oxidação acelerada, sendo expressa pelo período de indução, que é o tempo em que a amostra estudada leva para resistir à degradação por oxidação, quanto mais insaturações apresentar os ésteres metálicos, maior sua propensão em oxidar-se, e mais baixo seu período de indução [5]. A norma EN 14112 determina que a estabilidade oxidativa do biodiesel atinja mínimo de seis horas até o início da desestabilização a uma temperatura de 110 °C, porém estas características dependem da matéria-prima utilizada na preparação do biodiesel [6].

A rancidez oxidativa depende também do perfil do ácido graxo presente em óleos e gorduras, principalmente, ácidos graxos insaturados, tais como ácido oleico (C18:1), linoleico

(C18:2) e linolênico (C18:3) [7]. Quanto maior for o grau de insaturação de um ácido graxo, mais propenso ele está à oxidação, pois o ácido linoleico e linolênico (com duas e três duplas ligações, respectivamente) podem ser oxidados a uma velocidade de 64 a 100 vezes maior que o ácido oleico (com uma dupla ligação)[8].

No Brasil há uma grande variedade de matérias-primas para a obtenção de biodiesel com condições de cultivo agronomicamente viáveis, sendo a soja a principal fonte de óleo processada [6, 9]. Dentre as demais oleaginosas utilizadas na produção de biocombustíveis, a cultura do girassol (*Helianthus annuus* L.) destaca-se por apresentar boa produtividade de grãos, resistência à seca, ciclo curto, fácil acessibilidade e alto rendimento de óleo, gerando um óleo de boa qualidade [10, 11].

O girassol é a quarta maior cultura em produção de óleo de sementes, após soja, colza e algodão. A produção mundial em abril de 2015 foi de 40,2 milhões de toneladas de grãos de girassol, em 25,5 milhões de hectares, porém no Brasil a produção de óleo de girassol em comparação com outros países ainda é muito baixa. O país tem grande potencial de produção de oleaginosas de sementes, sendo o segundo maior produtor com 97,7 milhões de toneladas de óleo, composta principalmente pela soja com 94,5 milhões de toneladas [12]. Cultivares de girassol apresentam alto teor de óleo e sua composição constitui, normalmente, de alto teor de ácido linoleico. A partir destes surgiram genótipos por mutações genéticas naturais com alto teor de ácido oleico, acima de 80% da constituição do óleo. Ferfui e Vannozzi [13] identificaram efeito materno no controle genético do alto oleico, além da variabilidade genética controlada por três genes ou mais, e obtiveram genótipo acima de 90% de ácido oleico na composição do óleo. A combinação de seus alelos, mais os efeitos ambientais, promovem interação genótipo versus ambiente. A razão entre ácido oleico e linoleico é controlada geneticamente e influenciada por variações de temperatura durante a formação dos aquênios. Na Bulgária, um dos principais países produtores de óleo de girassol, Zlatanov e Angelova [14] avaliando a composição do óleo, observaram a variação de 52,4% a 85,1% no teor de ácido oleico durante o crescimento dos aquênios. Grunvald et al. [15] citam que a maioria dos híbridos selecionados para rendimento de grãos e/ou de óleo, entre 2007 e 2009 no Brasil, são genótipos de girassol tipo convencional (55% a 65% de ácido linoleico). Concluem que os genótipos alto oleicos devem ser preferidos pelos produtores, nos casos em que a indústria pague um bônus pela cultivar com melhor qualidade de óleo. O óleo de girassol é um dos mais susceptíveis à oxidação, pois as cultivares convencionais, do tipo linoleico, apresentam composição de elevado teor de ácidos graxos insaturados (aproximadamente 83%), sendo que deste percentual, a maior parte é composta de ácido linoleico e um reduzido teor de ácido linolênico [16]. Os genótipos de girassol tipo alto oleico são obtidos a partir de programas de melhoramento genético. O óleo obtido apresenta menor teor de ácido linoleico e maior de ácido oleico em sua composição, o que eleva a estabilidade oxidativa do óleo. O biodiesel de soja também possui baixos valores de estabilidade oxidativa, porém em relação ao biodiesel de girassol, estes valores são maiores, como observado no trabalho de Vale [17], no qual a estabilidade do biodiesel metálico de soja antes de sofrer armazenagem foi de 3,88 h, enquanto que para o biodiesel de girassol foi de 1,17 h. Esta diferença se dá porque o óleo de soja apresenta maiores quantidades de tocoferóis os quais atuam como antioxidantes naturais, retardando o processo de oxidação [7]. Uma desvantagem que o biodiesel apresenta em relação ao diesel mineral é que apresenta baixos valores de estabilidade oxidativa. Este fator é de grande importância levando em consideração que pode levar meses desde a etapa de produção até o produto final chegar ao consumidor. Desta maneira, estudos são necessários para avaliar e investigar a viabilidade de produção de biodiesel com maiores tempos de estabilidade oxidativa [5]. O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade oxidativa do

biodiesel de girassol do tipo convencional e tipo alto oleico.

2 Materiais e Métodos

Os trabalhos foram conduzidos no Campus CEDETEG da Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, localizada na cidade de Guarapuava - Paraná, com instalação de experimento de campo para avaliação de genótipos de girassol, a fim de se obter a matéria-prima para extração do óleo vegetal e processamento do biodiesel.

2.1 Matéria-prima

As sementes de girassol para o experimento foram cedidas pela Embrapa Soja, que coordena a Rede de Ensaio de Avaliação de Genótipos de Girassol. Foi instalado experimento de campo e realizadas avaliações de caracteres agronômicos. Dentre os materiais mais adaptados, de alto rendimento de grãos, foram selecionados genótipos para extração de óleo e realização das análises laboratoriais que apresentassem: a) diferentes ciclos de maturação, dos tipos precoce, médio e tardio, que podem influenciar na qualidade do óleo; b) diferenças no tipo de óleo, sendo convencional com alto teor de ácido linoleico ou do tipo com alto teor de ácido oleico; c) de diferentes tipos de obtenção, sendo variedade de polinização aberta, em que o produtor pode produzir as sementes para o próximo cultivo e também tipo híbrido, de alta produtividade.

Assim, foram selecionados os genótipos: Embrapa 122, uma variedade de ciclo precoce e óleo tipo convencional, de alto teor de ácido linoleico; SYN 3840, um híbrido de ciclo médio e óleo tipo convencional ou linoleico; e SYN 3950, híbrido de ciclo tardio e de óleo tipo alto oleico, com alto teor de ácido oleico.

2.2 Cultivo do girassol

Foi instalado experimento de campo na UNICENTRO, no campus CEDETEG, safra 2012/2013. O delineamento experimental foi realizado em blocos ao acaso com semeadura de dez genótipos em quatro repetições, em parcelas de quatro linhas de 6,0 m, com espaçamento de 0,80 m entre linhas e 0,30 m entre plantas. A adubação, baseada em análise do solo, foi realizada nos sulcos de semeadura, e 25 dias após a emergência, foi realizada adubação em cobertura com 45 kg ha^{-1} de nitrogênio e também de 2,0 kg ha^{-1} de Boro.

2.3 Caracteres avaliados

Foi avaliada a produtividade de grãos (kg ha^{-1}) por meio da colheita da área útil nas duas linhas centrais de cada parcela e obtida a média dos genótipos nos quatro blocos. Foi avaliado o teor de umidade dos aquênios de girassol e corrigido para 11 %. Também foram avaliados o número de dias para o florescimento (NDF), número de dias para maturação (NDM) e altura da planta (cm).

2.4 Extração do óleo bruto

Os genótipos selecionados para análise foram Embrapa 122 e SYN 3840 (tipo linoleico) e SYN 3950 (alto oleico). O óleo de girassol foi extraído dos aquênios por meio de uma prensa da marca Scott Tech [®]. A prensa é do tipo mecânica contínua (extratora radial

tubular ERT 75), com capacidade de extração a frio de 100 kg hora⁻¹, comandada por inversor de frequência. Após a prensagem, o óleo permaneceu em repouso para decantação em embalagens fechadas e em seguida foi filtrado a vácuo, com papel filtro de 28 μm , a fim de obter um óleo limpo e livre de sujidades. O teor de óleo dos aquênios foi avaliado na Embrapa Soja, como parte do ensaio oficial da Rede de Ensaio de Girassol.

2.5 Teor de ácido graxo dos óleos vegetais

A fim de investigar as insaturações presentes nos óleos dos genótipos convencionais e alto oleico foi realizado um ensaio de cromatografia utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu[®] a gás com um espectrômetro de massa acoplado. A coluna de polietileno possuía 30 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro. A temperatura utilizada no ensaio foi de 180 °C e o volume da amostra injetado foi de 1 μL . O software utilizado para coletar os dados foi o Class-5000 Shimadzu. Os espectros obtidos foram comparados a espectros do banco de dados.

2.6 Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel, o óleo bruto de cada amostra de óleo de girassol convencional e alto oleico sofreu o processo de transesterificação, onde foi utilizado o álcool metílico como agente de transesterificação e KOH como catalisador da reação. As condições para preparação do biodiesel foram utilizando-se de proporção 12:1 (álcool:óleo) m/m, tempo de reação de 1 h, temperatura de 60 °C e catalisador a 1,5 % (m/m) KOH [18].

Após a obtenção do biodiesel, as amostras permaneceram em repouso por 24 h para separação da glicerina. Para a purificação do biodiesel, foram realizadas três lavagens a fim de remover da amostra substâncias em excesso, tais como: catalisador ou álcool do biodiesel. As lavagens foram realizadas em um funil de decantação. Inicialmente foi feita uma lavagem com 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v); em seguida, a amostra foi lavada com 50 mL de solução saturada de NaCl. Posteriormente, lavou-se com 50 mL de água destilada. Como não deve haver excesso de umidade no biodiesel, foi adicionado neste, sulfato de magnésio anidro para remover o excesso de umidade do biodiesel [19].

2.7 Massa específica

Uma amostra de biodiesel foi colocada em uma proveta. O densômetro (0,800 à 0,900 g cm⁻³) foi imerso na proveta e foi realizado um movimento giratório para evitar que o instrumento ficasse aderido à parede da proveta. Após a estabilização foi realizada a medida da massa específica, ao mesmo tempo em que foi executada a medida da temperatura da amostra, conforme a norma ABNT NBR 7148 [20].

2.8 Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico foi aferido através do uso de fitas indicadoras de pH, a qual foi imersa na amostra do biodiesel, e após, a coloração obtida foi comparada às cores específicas de cada faixa de pH impressas na embalagem. Os resultados do ensaio foram comparados com as especificações da norma EN 14112 [21].

2.9 Teor de umidade, índice de acidez, índice de iodo

O teor de umidade, o índice de acidez e o índice de iodo foram determinados pelo método citado por Moretto e Fett [22].

2.10 Estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo de girassol

A estabilidade oxidativa foi realizada a 110 °C, com taxa de insuflação de 10 L h⁻¹ no aparelho Rancimat, da marca METROHM, modelo 873, como prevê a norma EN 14112 [23].

2.11 Análise cromatográfica do biodiesel

Os ésteres metílicos foram analisados em cromatógrafo gasoso modelo 431-GC da marca Varian, equipado com coluna capilar de sílica fundida VF-5ms (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme) e detector de massas modelo 210-MS da mesma marca. A temperatura inicial da coluna foi de 80 °C seguida de duas rampas de aquecimento: a primeira taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ até 100 °C e a segunda, de 15 °C.min⁻¹ até 250 °C permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram 200 °C e 250 °C, respectivamente. O fluxo do gás de arraste (He) foi de 1 mL.min⁻¹ e a razão de divisão da amostra (split) foi de 1:50. A detecção foi feita em um detector de massas, utilizando a técnica de ionização por impacto de elétrons, com energia de 70 eV, nas seguintes condições: corte do solvente em 2,0 minutos (tempo de não ionização); temperatura da linha de transferência: 280°C, temperatura de fonte de íons a 250°C, modo de aquisição scan. As injeções foram realizadas em duplicatas e o volume de injeção foi de 1µL. A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação com os espectros de massa da biblioteca do software do equipamento e por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com padrões Sigma (EUA), composta de 34 ésteres metílicos de ácidos graxos de C8:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização de genótipos de girassol

Tabela 1. Resumo da análise de variância de dez genótipos de girassol de ensaio conduzido na UNICENTRO em Guarapuava, PR, na safra 2012/2013.

Fonte de variação	Quadrado médio				
	GL	Rendimento	NDF	NDM	Altura
Bloco	3	55040,56 <i>ns</i>	0,09 <i>ns</i>	0,23 <i>ns</i>	53,82 <i>ns</i>
Genótipos	9	304442,15 *	82,29 **	81,19 **	214,22 **
Resíduo	27	129262,59	0,17	0,80	34,28
Total	39				
Média		2336,10	58,38	94,98	161,65
C.V. (%)		15,39	0,70	0,94	3,62

*, ** – significativo pelo teste F a 5% e a 1% de probabilidade, respectivamente; ns - não significativo; C.V. - coeficiente de variação; Unidades das Médias: Rendimento (kg ha⁻¹); NDF- número de dias para o florescimento (dias); NDM- número de dias para a maturação(dias); Altura (cm).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos caracteres avaliados apenas dos três genótipos selecionados, Embrapa 122 e SYN 3840 (tipo linoleico) e SYN 3950 (alto oleico).

Tabela 2. Caracteres avaliados de genótipos de girassol selecionados para produção do biodiesel, Guarapuava - Paraná.

Genótipo	Rendimento de grãos (kg ha ⁻¹)	Teor de óleo (%)*	Rendimento de óleo (kg ha ⁻¹)	NDF (dias)	NDM (dias)	Altura (cm)
SYN 3840	2373,6	43,7	1038,0	65,8	101,0	165,1
Embrapa 122	2048,2	43,2	883,0	52,3	88,0	160,8
SYN 3950	2485,0	43,7	1087,0	73,0	116,0	178,0

* Determinados na Embrapa Soja; NDF = número de dias para o florescimento; NDM = número de dias para a maturação.

Observa-se na Tabela 2 que a floração inicial média (NDF) dos três genótipos foi de 64 dias e a maturação fisiológica média de 104 dias. O genótipo de florescimento mais precoce foi o Embrapa 122 com 52 dias e maturação fisiológica de 88 dias. O genótipo SYN 3840 foi o mais tardio para florescimento entre os genótipos de óleo convencional. A média do rendimento de aquênios dos três genótipos selecionados foi de 2295,5 kg ha⁻¹, superior à produtividade nacional de 1556 kg ha⁻¹ na safra 2014/2015 [17]. Ensaio oficiais em Guarapuava apresentaram rendimento médio de grãos de 2336,1 Kg ha⁻¹ na safra 2012/2013, indicando alto potencial produtivo da cultura na região [24]. O teor médio de óleo foi de 43,6 % e o rendimento médio de óleo foi de 1004,2 kg ha⁻¹. Estes valores são considerados de alto rendimento quando se observa a produtividade de óleo de soja de 600 kg ha⁻¹ em média no país. Porém a produção nacional de girassol ainda é baixa, de 184,5 mil toneladas de grãos, comparada com a da soja de 94.280 mil toneladas e com potencial de produção de 18.800 mil toneladas de óleo [25]. Este volume de produção, dentre outros motivos, tem direcionado a aplicação do óleo de soja para processamento de biodiesel no país. A cultura do girassol teve incremento de área acima de 100% nos últimos dois anos para produção de óleo para consumo e processamento de biodiesel, em função de suas qualidades agrônomicas, época de cultivo de segunda safra na região Centro-Oeste do país, alto rendimento de óleo e de alta qualidade.

3.2 Teor de ácidos graxos dos óleos vegetais

A partir dos cromatogramas das amostras de óleos de girassol foi possível determinar os percentuais dos ácidos graxos presentes. A identidade química dos ácidos graxos foi determinada por espectrometria de massas e os resultados são apresentados na Tabela 3. A partir da qual, é possível observar quantitativamente os teores de ácidos graxos saturados e insaturados nas amostras de óleos vegetais. Foi possível observar que o genótipo SYN 3840, apresenta 9,09 % de ácidos graxos saturados, entre eles estão o ácido mirístico, ácido palmítico, ácido heptadecanóico, ácido eicosanóico, ácido docosanóico e ácido tetracosanóico, 89,24 % de ácido linoleico (ácido octadecadienóico), e 1,17 % de ácido linolênico (ácido octadecatrienóico), sendo possível verificar que este genótipo apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, sendo classificado como genótipo tipo convencional.

Tabela 3. Análise de ácidos graxos de genótipos do óleo de girassol por espectrometria de massa.

	Fórmula molecular	SYN 3840(%)	Embrapa 122 (%)	SYN 3950 (%)
Ácido mirístico	$C_{15}H_{30}O_2$	0,075	-	-
Ácido Palmítico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,62	3,94	-
Ácido heptadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$	0,027	-	-
Ácido octadecadienóico	$C_{19}H_{34}O_2$	89,24	91,34	-
Ácido heptadecanóico	$C_{19}H_{38}O_2$	3,88	3,47	4,47
Ácido octadecatrienóico	$C_{19}H_{32}O_2$	1,17	-	-
Ácido eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,36	-	0,275
Ácido docosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,99	0,86	0,68
Ácido tetracosanóico	$C_{25}H_{50}O_2$	0,17	-	-
Ácido hexadecenóico	$C_{17}H_{32}O_2$	-	0,075	-
Ácido eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	-	0,50	0,199
Ácido hexadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	-	-	2,44
Ácido octadecenóico	$C_{19}H_{36}O_2$	-	-	92,11

O genótipo Embrapa 122 possui 91,34 % de ácido linoleico (ácido octadecadienóico), 0,575 % de ácidos graxos oleicos, tais como o ácido eicosenóico e o ácido hexadecenóico e 8,26 % de ácidos graxos saturados, dentre eles, o ácido palmítico, margárico e docosanóico, sendo classificado como genótipo tipo convencional. Enquanto o genótipo SYN 3950 apresentou 92,11 % de ácido oleico (ácido octadecenóico) e 7,87 % de outros ácidos saturados, tais como, palmítico, heptadecanóico, eicosanóico e o docosanóico, confirmando que o óleo SYN 3950 apresenta maior teor de ácido oleico em comparação com os óleos convencionais, sendo classificado como genótipo do tipo alto oleico.

3.3 Caracterização do biodiesel dos genótipos de girassol

Na Tabela 4 apresenta-se os resultados das análises físico-químicas do biodiesel para pH e massa específica.

Tabela 4. Medida potenciométrica, massa específica do biodiesel e índice de acidez de dois genótipos do tipo convencional (CO) e um genótipo do tipo alto oleico (AO) obtido em Guarapuava, PR.

Genótipos	pH*	ME*	IA*
SYN 3840 (CO)	7,0	0,893	0,083 ± 0,016
Embrapa 122 (CO)	7,0	0,889	0,114 ± 0,011
SYN 3950 (AO)	6,0	0,863	0,028 ± 0,018

* pH segundo a norma EN 14112; ME = Massa Específica ($g\ cm^{-3}$)(NBR 7148); IA = Índice de Acidez ($mL\ g^{-1}$) EN 14101.

O pH inicial de todas as amostras após a reação de transesterificação, antes da purificação, encontrava-se em torno de 10, sendo que este deve ficar em torno de pH 5 à 7 de acordo com as especificações da ANP (EN 14112) [21]. Após o biodiesel sofrer a etapa de lavagem, houve a retirada do excesso de reagentes existentes, que permaneceram após a transesterificação e o pH medido está de acordo com a norma EN 14112. Alguns trabalhos da literatura tais como, Borsato et. al [26] e Miyashiro et. al [27], relatam que o pH do biodiesel deve se manter neutro, entre 6,0-7,0 para que não aja desgastes da bomba injetora e corrosão do motor.

Os valores de massa específica estabelecidos pela norma NBR 7148 estão em torno de 0,800 a 0,900 (g cm^{-3}), indicando que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro os padrões estabelecidos. Em seu trabalho Milli et. al [28], obteve resultados dentro do estabelecido de massa específica pela norma NBR 7148 para o biodiesel de sebo bovino com óleo de canola e para o biodiesel de sebo bovino com óleo de algodão. A massa específica obtida por Santos [29] em seu trabalho utilizando rota metílica e etílica para produção do biodiesel a partir do óleo de babaçu apresentou resultados dentro do limite especificado pela ANP, como observado pela norma.

A análise do índice de acidez de um biodiesel apresenta grande importância, pois uma elevada acidez prejudica os componentes metálicos do motor aumentando a taxa de corrosão dos mesmos. Na Tabela 4 é possível observar que os valores de acidez para todas as amostras foram baixos, o que sugere que estes biodieseis são pouco corrosivos aos componentes metálicos [30]. Os valores encontrados estão dentro os especificados pela ANP na qual o índice de acidez máximo deve ser de $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ [21]. Segundo Völz [31], o índice de acidez apresentou valores menores do que $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ quando houve a lavagem do biodiesel, isto ocorreu devido a retirada dos sabões formados e de catalisados retirados nesta etapa.

3.4 Cromatografia e ésteres presentes nos biodieseis

A CG-MS foi utilizada para determinar a composição química do biodiesel de óleo de girassol preparado. Os picos principais foram observados por CG, a partir da Figura 1, e estão destacados nas Tabelas 5, 6 e 7. Cada pico está relacionado a éster metílico de ácido graxo e a identidade química dos ésteres metílicos foi determinada por espectrometria de massas. A análise dos resultados apresentados nas referidas tabelas demonstra que todas as amostras apresentaram valores em percentuais de ésteres metílicos acima dos valores exigidos pela ANP EN 14112 [18]. A partir dos resultados de composição em ésteres metílicos das amostras de biodiesel, foi possível avaliar a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes em cada genótipo. As variedades de girassol apresentaram diferenças em sua composição de ácidos graxos insaturados e pode ser observado que as variedades Embrapa 122 e SYN 3840 apresentaram maiores teores de ácido linoleico que é mais insaturado quando comparado ao ácido oleico. Para a variedade SYN 3950 foi determinado como principal constituinte ácido oleico. Estes resultados são importantes, pois o menor teor de ácidos graxos insaturados obtidos para a amostra SYN 3950 promove características interessantes ao biodiesel obtido a partir do óleo desta variedade, tais como, maior estabilidade oxidativa e menor índice de iodo. Os resultados de CG-MS estão de acordo com a literatura [32], porque os ésteres metílicos apresentaram tempos de retenção e identidade química semelhantes.

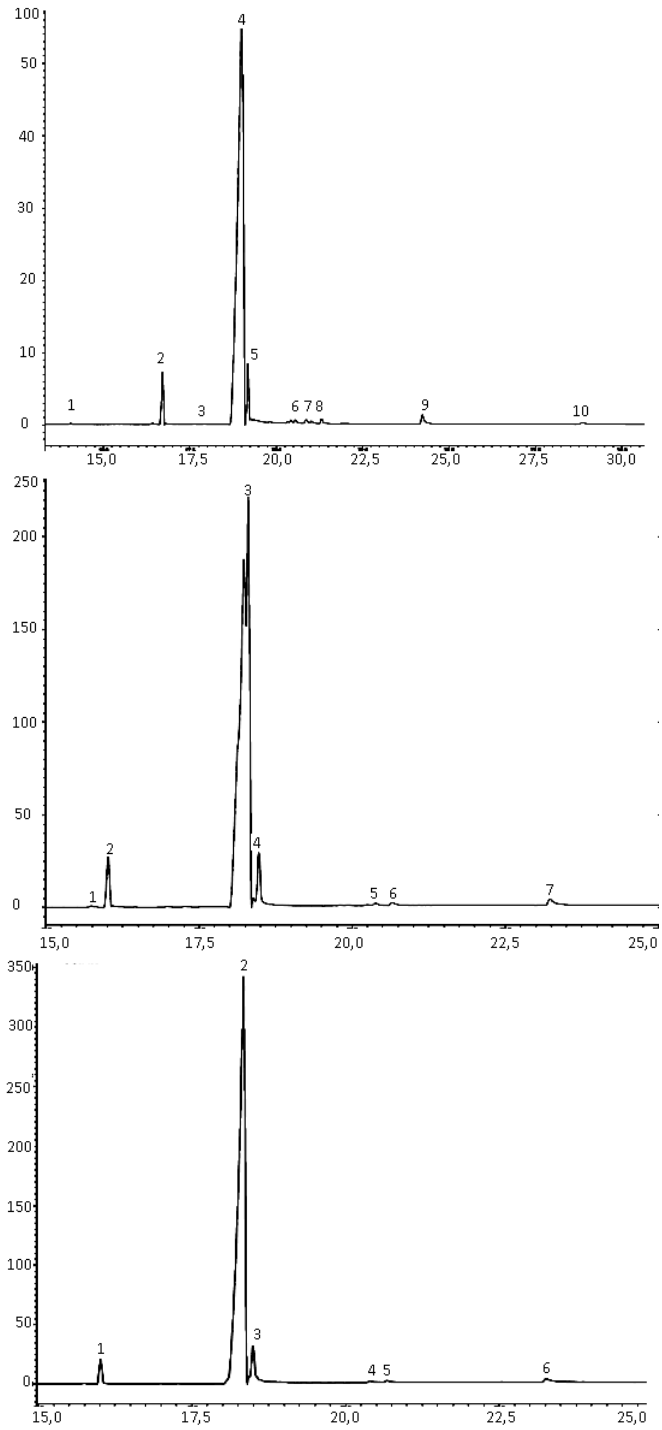


Figura 1. Cromatogramas das amostras de biodiesel de genótipos de girassol (a) SYN 3840, (b) Embrapa122 e (c) SYN 3950

Tabela 5. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol SYN 3840 obtido em Guarapuava, PR

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 3840	1	Metil tetradecanóico (mirístico)	$C_{15}H_{30}O_2$	0,075
	2	Metil pentadecanóico	$C_{17}H_{34}O_2$	3,624
	3	Metil heptadecanóico (margárico)	$C_{18}H_{34}O_2$	0,027
	4	Metil 9-cis 11-trans octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	89,24
	5	Metil 16 – metil heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,88
	6	Metil-9-cis-11-trans, 13 trans-octadecatrienóico (linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,64
	7	Metil-9-cis-11-trans, 13 trans-octadecatrienóico (linolênico)	$C_{19}H_{32}O_2$	0,53
	8	Ácido eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,36
	9	Metil éster docosanóico (beênico)	$C_{23}H_{46}O_2$	0,99
	10	Metil éster tetracosanóico	$C_{25}H_{50}O_2$	0,17
TOTAL				99,54

Tabela 6. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol Embrapa 122 obtido em Guarapuava, PR

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
Embrapa 122	1	Metil éster hexadecanóico	$C_{17}H_{32}O_2$	0,07
	2	Metil éster hexadecanóico (palmítico)	$C_{17}H_{34}O_2$	3,94
	3	Metil éster 9,12 octadecadienóico (linoleico)	$C_{19}H_{34}O_2$	91,32
	4	Metil éster heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	3,47
	5	Metil éster 9 eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,16
	6	Metil éster eicosenóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,33
	7	Metil éster 20- metil heneicosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,85
TOTAL				100,0

Tabela 7. Percentuais de ésteres metílicos presentes no biodiesel do genótipo de girassol Embrapa 122 obtido em Guarapuava, PR

Amostra	PICO	Substância	Fórmula Molecular	Percentual (%)
SYN 3950	1	Metil éster hexadecanóico (palmítico)	$C_{17}H_{34}O_2$	2,44
	2	Metil éster octadecenóico (oleico)	$C_{19}H_{36}O_2$	92,10
	3	Metil éster 14- metil heptadecanóico (margárico)	$C_{19}H_{38}O_2$	4,47
	4	Metil-13-eicosenóico	$C_{21}H_{40}O_2$	0,19
	5	Metil éster eicosanóico	$C_{21}H_{42}O_2$	0,27
	6	Metil-20-Metil hexeicosanóico	$C_{23}H_{46}O_2$	0,68
TOTAL				100,0

3.5 Índice de iodo para o biodiesel dos genótipos de girassol

A Tabela 8 mostra os valores do índice de iodo das amostras de biodiesel na condição (metanol:óleo) 12:1 e catalisador 1,5 %.

Tabela 8. Valores de índice de iodo para os biodieseis dos genótipos de girassol convencional e alto oleico obtidos em Guarapuava, PR

Amostra	Índice de Iodo EN 14214
SYN 3840	100,3 ± 3,379
Embrapa122	101,0 ± 7,212
SYN 3950	71,78 ± 0,289

O índice de iodo mede o grau de insaturação presente nos ésteres em uma amostra de biodiesel. Esta medida é feita por meio da quantidade de iodo (gramas) absorvido por 100g de amostra. O iodo pode ser quantitativamente adicionado às duplas ou triplas ligações, de maneira que, quanto maior o grau de insaturação do ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo, sendo possível o controle da degradação do biodiesel [5, 22]. Os resultados da Tabela 8 indicam que a amostra do tipo alto oleico SYN 3950 apresentou os menores valores de índice de iodo em relação às amostras do tipo convencional SYN 3840 e Embrapa 122. Isto indica que a amostra alto oleica SYN 3950 é menos insaturada em relação as outras amostras. Porém, os valores observados para todas as amostras estão de acordo com a norma EN 14214 que aceita como valor máximo 120 g I₂/100 g [21]. Os resultados de índice de iodo estão de acordo com os resultados de cromatografia, confirmando que o genótipo SYN 3950 (alto oleico) possui menores insaturações e maior quantidade de metil éster oleico em relação aos genótipos convencionais. Na literatura são relatados valores de índice de iodo de 117,9 para o biodiesel do óleo de girassol, resultado este que se enquadram na norma EN 14214 e também se encontra próximos aos resultados obtidos para as amostras do tipo convencionais [7].

3.6 Estabilidade oxidativa do biodiesel dos genótipos de girassol

Na Figura 2 é apresentada a curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol à temperatura de 110 °C, como previsto na norma EN 14112.

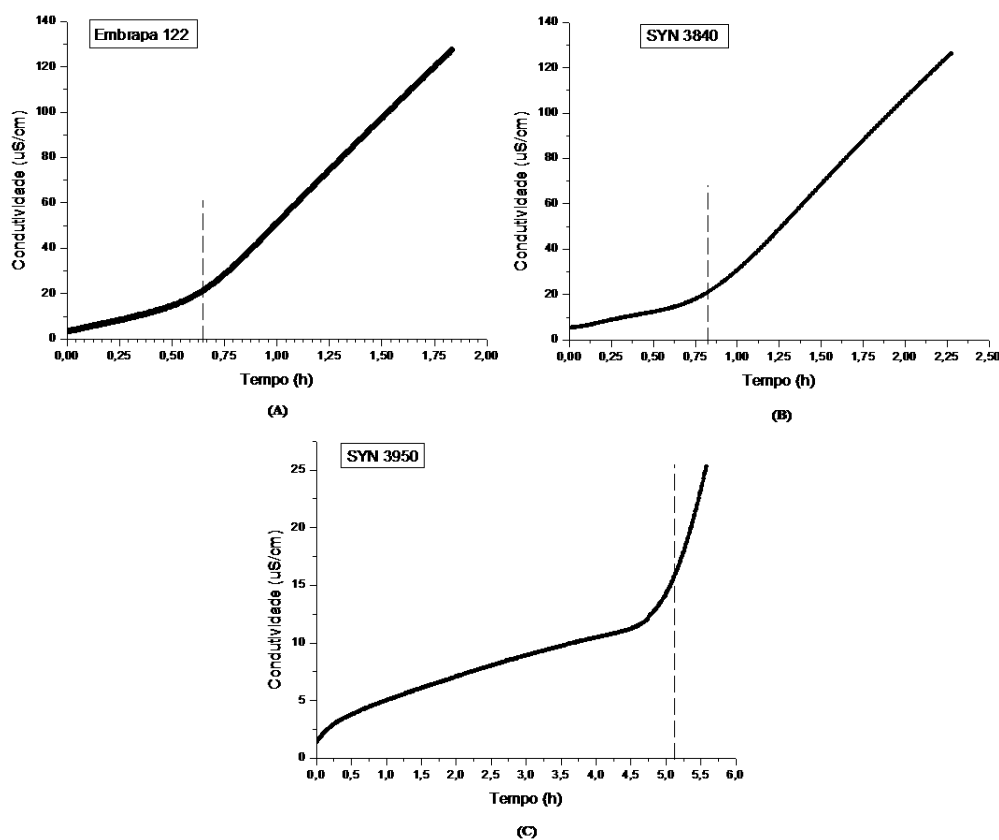


Figura 2. Curvas de Estabilidade Oxidativa (110 °C) do biodiesel para os genótipos de girassol do tipo convencional em A e B (Embrapa 122 e SYN 3840) e para o genótipo tipo alto oleico (SYN 3950) em C. A curva representa os dados experimentais e a reta mostra o ponto de inflexão do biodiesel

Tabela 9. Estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol convencional e alto oleico (SYN 3950) obtido pelo método Rancimat

Amostra	Período de indução (horas)
SYN 3840	0,81
Embrapa122	0,64
SYN 3950	5,11

Na Tabela 9 são apresentados os valores do período de indução para as amostras do biodiesel de girassol.

As amostras do biodiesel submetidas ao ensaio de estabilidade oxidativa não atenderam à especificação da ANP, em que o biodiesel deve resistir por pelo menos 6 horas, como pode ser observado na Tabela 9. A estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol é baixa, sendo estas características referentes a matéria-prima para obtenção do biodiesel. Os baixos valores de tempo de indução obtidos se devem ao grau de insaturação da amostra, pois o óleo de girassol possui uma grande quantidade de ácido linoleico, o que causa a diminuição da estabilidade oxidativa [33]. A ANP especifica que a estabilidade oxidativa deve apresentar o valor mínimo de 6 horas para o biodiesel com antioxidante. O biodiesel da variedade SYN 3950 apresentou um tempo de indução de 5,11 horas, que é muito próximo às 6 horas da especificação. Ressalta-se que a este biodiesel não foi adicionado antioxidantes, sugerindo que a variedade alto oleíca é adequada para a obtenção de biodiesel. Ferrari e Souza [7] em seu trabalho obtiveram valores de período de indução de 1,17h a 110 °C, confirmando que a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol do tipo convencional é baixa em relação à variedade alto oleica. Pode-se utilizar a adição de antioxidantes, tais como, o TBHQ, BHT e BHA para se obter um maior período de indução dos biodieseis derivados de oleaginosas [34].

4 Conclusões

A estabilidade oxidativa do biodiesel do óleo de girassol alto oleico SYN 3950 foi maior quando comparada ao biodiesel do óleo do tipo convencional. Porém, o biodiesel de óleo de girassol não apresentou o mínimo exigido pela ANP, sendo necessário a adição de antioxidantes para se obter um maior período de indução.

O biodiesel derivado do óleo de girassol alto oleico SYN 3950 apresentou menores valores de índice de iodo, confirmando que este possui menor teor de insaturações com relação as outras amostras.

O índice de iodo e análises cromatográficas do biodiesel comprovam os resultados obtidos pela estabilidade oxidativa, nos quais o genótipo alto oleico resistiu a um período mais longo à oxidação.

5 Agradecimentos

O primeiro autor agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

Referências

- [1] GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; BORGES, C. P. F.; RODRIGUES, P. R. P. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel B100 e de misturas Biodiesel/Diesel. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v.13, n.2, p.211-226, 2011.
- [2] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Scientia Agricola*, v.62, n.3, p.291-295, 2005.

- [3] OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa Oleífera Lam. *Holos* v.1, p.49-61, 2012.
- [4] MELO, M. A. R.; MARIA, A. M. F.; SILVA, E. V.; FILHO, J. R. C.; SOUZA, A. G. Study of the oxidative stability of oils vegetables for production of biodiesel. *Revista Verde*, v.9, n.1, p.84-88, 2014.
- [5] FILHO, A. O. B.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; VIEGAS, I. M. A.; MARQUES, D. B.; ROMARIZ, A. R.S.; SOUSA, R. M. de; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. *Fuel*, v.145, p. 127-135, 2015.
- [6] ANP. Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acesso em: Mai/2015.
- [7] FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v.32, n.1, p.106-111, 2009.
- [8] OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. 5ª. ed., p.201-213, Manole: São Paulo, 2006.
- [9] PIMENTEL, W. R. O.; GOMES FILHO, J. C.; SOLETTI, J. I. Obtenção de dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v.1, n.2, 2015.
- [10] ALVES, G. M. R.; MAGALHÃES, I. D.; COSTA, F. E.; SILVA, S. D.; ALMEIDA, A. E. S.; SOARES, C. S. Avaliação do crescimento de girassol no semiárido sob diferentes densidades de plantas. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. Inclusão Social e Energia. *Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão*, p. 1181-1185, João Pessoa, 2010.
- [11] VIANA, M. M. Inventário do ciclo de vida do biodiesel etílico do óleo de girassol. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [12] USDA. Oilseeds: World Markets and Trade. Table 01 Major Oilseeds: World Supply and Distribution (Commodity View). In: Foreign Agricultural Service/USDA. Circular Series, April 2015. Disponível em <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: Abr/2015.
- [13] FERFUIA, C.; VANOZZI, G. P. Maternal effect on seed fatty acid composition in a reciprocal cross of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Euphytica*, v.205, n.2, p. 325-336, 2015.
- [14] ZLATANOV, M.; ANGELOVA, M. The changes of lipid composition of high oleic sunflower oil during growing. *Scientia Agriculturae Bohemica*, v.35, p.99-103, 2004.

- [15] GRUNVALD, A. K.; CARVALHO, C. G. P.; AMÁBILE, R. F.; GODINHO, V. P. C.; OLIVEIRA, A. C. B.; RAMOS, N. P. Adaptability and stability of conventional and high oleic sunflower genotypes cultivated in Central Brazil. *Genomics and Quantitative Genetics*, v. 8, p.8-15, 2014.
- [16] ALBUQUERQUE, M. H. O.; GONDIM, A. D.; MARTINS, A. de F.; BRASIL, R. C. de O. D.; ARAÚJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de girassol com adição de diferentes concentrações de BHT pelo método Rancimat e PDSC. In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. Inclusão Social e Energia: *Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão*, p.18-23, João Pessoa, 2010.
- [17] VALE, M. A. S. Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- [18] CHAVES, A. Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Hellianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008
- [19] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.
- [20] NBR 7148: Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. Rio de Janeiro, 2013.
- [21] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- [22] MORETTO, E.; Fett, R.; óleos e Gorduras vegetais, 1a ed. Varela: Florianópolis, 1998.
- [23] NORMA EN 14112. Gorduras e Derivados de óleo - Ésteres Metílicos de ácidos Graxos - Determinação de Estabilidade à Oxidação. Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test).
- [24] GUERRA, E. P.; OLIVEIRA, T. M.; BERBEL, L. O.; BANCZEK, E. P. In: Resumos da Reunião Nacional de Pesquisa do Girassol e Simpósio Nacional sobre a Cultura do Girassol. Cuiabá, Brasil, 2013.
- [25] CONAB. Acompanhamento Safra Brasileira de Grãos, vol. 2, n. 7 – Safra 2014/15, – Sétimo Levantamento, abr. 2015. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_04_10_09_00_17_boletim_graos_abril.2015.pdf . Acesso em: Abr/2015.
- [26] BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. Otimização das condições de obtenção de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 31, n.1, p.3-13, 2010.

- [27] MIYASHIRO, C. S.; OLIVEIRA, C. de; CAMPOS, E.; TELEKEN, J. G. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.1, p.63-76, 2013.
- [28] MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. Produção de Biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. *Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer*, v.7, n.12, p.1-26, 2011.
- [29] SANTOS, J. R. J. Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, oxidativa e misturas binárias. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [30] OLIVEIRA, D. M.; VENDRÚSCULO, V.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; NACIUK, F. F. Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja. *Revista de iniciação científica da ULBRA*, n.10, p.51-56, 2012.
- [31] VÖLZ, M. D de A. Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.
- [32] NAUREEN, R.; TARIQ, M.; YUSOFF, I.; CHOWDHURY, A. J. K.; ASHRAF, M. A. Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzes methanolysis. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v.22, n.3, p.332-339, 2015.
- [33] MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. dos S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. *Química Nova* , v.31, n.5, p. 1053-1057, 2008.
- [34] ZHOU, J.; XIONG, Y.; LIU, X. Evaluation of the stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel*, v.188, p.61-68, 2017.