7ª JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DO IFSULDEMINAS
12 de novembro de 2015 | Poços de Caldas - MG

MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO BIODIESEL DE GERGELIM BRANCO (*SESAMUM INDICUM* L.): via técnicas ópticas

José N. da CONCEIÇÃO[1]; Anderson R.L. CAIRES[2]

RESUMO

Biocombustíveis são oriundos de matéria orgânica vegetal, animal ou microbiana. Todavia estão suscetíveis a processos que alteram sua qualidade. Neste trabalho as técnicas de Absorção UV-Vis, Espectroscopia de Fluorescência e Fluorescência por Imagem (FI) são usadas para monitorar a degradação de amostras de biodiesel de gergelim branco. Mostram supressão de fluorescência em 671 nm e 337 nm. Aumento de fluorescência em 450 nm. Supressão na FI da clorofila em função do tempo de degradação.

INTRODUÇÃO

Diante da possibilidade finita na produção mundial de combustível derivado de petróleo, os biocombustíveis, provenientes de matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, como as algas, emergem como fontes de energia extremamente promissoras por apresentarem reduzida emissão de poluentes e serem renováveis. Neste contexto, destaca-se o biodiesel (KNOTHE et al., 2006).

No entanto, o biodiesel, assim como os óleos vegetais, microbianos e gorduras, está suscetível a processos de oxidação. Estudos vêm sendo realizados e têm mostrado que estes processos estão relacionados com a estabilidade oxidativa do biodiesel e quando exposto a altas temperaturas está sujeito a sofrer uma degradação térmica (MELO, 2009; DANTAS, 2010).

[1] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Câmpus Pouso Alegre. Pouso Alegre/MG - E-mail: jose.nilson@ifsuldeminas.edu.br
[2] Grupo de Óptica Aplicada, Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados/MS - E-mail: andersoncaires@ufgd.edu.br

O monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel é feito por técnicas tradicionais como: Rancimat®, Índice de Iodo e Índice de Acidez (KNOTHE, 2006). Estas técnicas apresentam algumas limitações como a necessidade de um pré-preparo das amostras e a Espectroscopia de Fluorescência (EF) vem sendo utilizada e tem se mostrado capaz de vencê-las ao avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

Tena e colaboradores (2012) verificaram mudanças em amostras de óleo de oliva virgem termodegradados(35). Por outro lado, Tomazzoni e colaboradores (2014), identificaram a presença de óleo vegetal e biodiesel adicionados em amostras de diesel.

O trabalho apresentado por Scherer e colaboradores (2011) foi pioneiro no estudo de biodieseis e misturas por meio da EF e determinaram a quantidade de biodiesel presente nas blendas biodiesel/diesel.

Além da EF, a espectroscopia de fluorescência por imagem (EFI) vem ganhando destaque e sendo utilizada nas mais diversas aplicações por meio da análise de imagens de fluorescência, como por exemplo, para monitorar o estresse sofrido por plantas devido, entre outros fatores, à escassez de água, alta temperatura, exposição excessiva à luz, poluição (GORBE; CALATAYUD, 2012), e à compatibilidade de enxerto (CALATAYUD et al., 2013). Esta técnica pode trazer alguns ganhos bastante significativos, isto porque possibilita obter uma resolução espacial na análise do material em estudo, enquanto que na fluorescência convencional a resolução é pontual.

Neste sentido, este trabalho monitorou a estabilidade termo-oxiativa de amostras de biodiesel de gergelim branco (BGB) através de medidas de espectroscopia fluorescência convencional e fluorescência por imagem de fluorescência.

MATERIAL E MÉTODOS

A extração do óleo de gergelim branco (OGB) foi através do método de prensagem a frio utilizando-se uma mini-prensa (Ecirtec® - 5 CV). Em seguida, o óleo de gergelim branco (OGB) foi filtrado a vácuo em um funil de Buchner acoplado a uma bomba de vácuo (MARCONI® – MA 059) e armazenado em um recipiente com tampa envolto em papel alumínio a 4ºC no refrigerador.

O biodiesel foi obtido pelo processo de transesterificação do OGB usando-se NaOH como catalizador e uma taxa molar de 6:1 óleo/metanol, conforme descrito por Scherer e colaboradores (SHERER et al., 2011).

O processo de termodegradação das amostras aconteceu em estufa com circulação de ar (Sterilifer® SXCR42) em temperatura constante de 110ºC por um período de 0 a 48 horas, onde nas primeiras 12 horas foram retiradas alíquotas a cada 1 hora, depois após 24 e 48 horas, respectivamente.

As análises de EF foram feitas por meio de um espectrofluorímetro de bancada (Cary Eclipse – Varian) com excitação das amostras em 250 nm, varredura com início em 260 nm e final em 800 nm, fenda com abertura de excitação e emissão em 5 nm, no modo 3D com excitação final em 550 nm, incremento de 5 nm com um controle de escaneamento médio e filtros de excitação e emissão abertos. As alíquotas de 3 mL foram depositadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm e as quatro faces polidas.

As imagens de fluorescência da Chl contida no BGB foram obtidas utilizando-se o espectrofluorímetro portátil (EFP) (Ocean Optics®) com excitação das amostras em um comprimento de onda de 405 nm na presença de um filtro também de 405 nm acoplado ao Closed FluorCam (Photon Systems Instruments® - República Tcheca), um sistema capaz de gerar a Imagem da Fluorescência da Clorofila (Chl).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra mapas de excitação/emissão em 3D das amostras de BGB na qual é possível observar alterações na fluorescência em três regiões: supressão de fluorescência com pico máximo em 337 nm, excitação em 315 nm, possivelmente associado aos tocoferóis (SUN; XIAO, 2014). Também em 671 nm, com excitação em 405 nm, atribuído à clorofila (Chl) (PULLEN; SAEED, 2012) e aumento de fluorescência com pico máximo em 450 nm, quando excitado em 380 nm, associado aos tetraenos conjugados formados no processo de degradação (MAGALHÃES et al., 2014).

Quando observamos as regiões dos mapas de contorno de excitação/emissão em 3D, após 48 horas de degradação a Chl, um antioxidante natural presente nos óleos vegetais que não passaram por um processo de refino, desaparece completamente, indicando sua degradação.

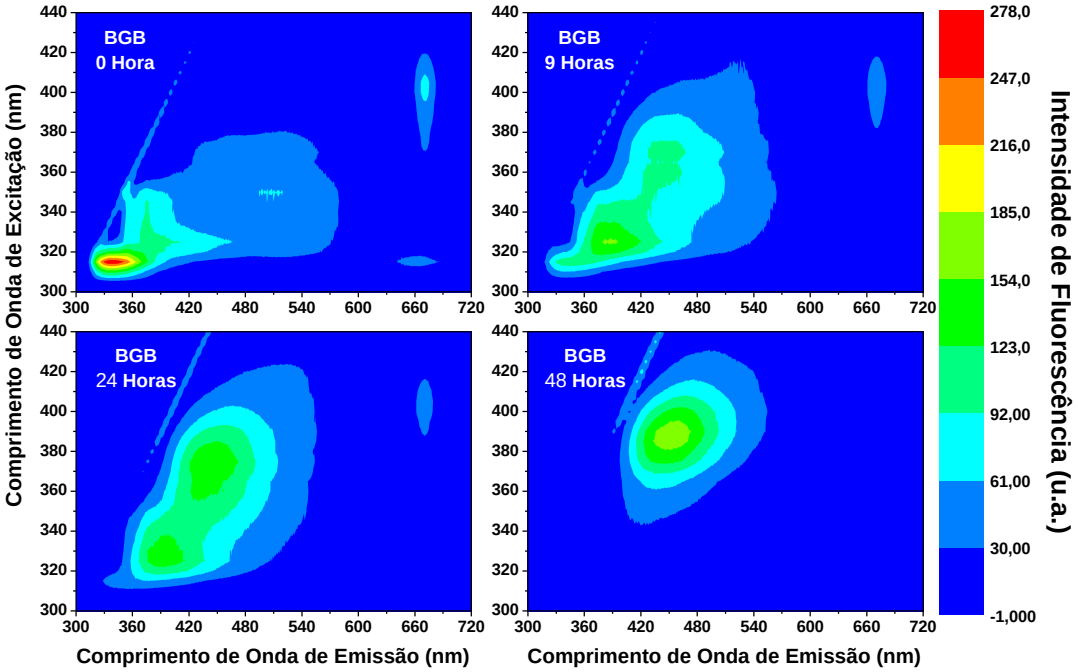

Figura 1. Mapas de contorno de excitação/emissão em 3D de quatro regiões das amostras de Biodiesel de Gergelim Branco que passaram pelo processo de termodegradação acelerado.

A figura 2 mostra a imagem de fluorescência da Chl presente nas amostras de BGB. Observa-se que após 12 horas de estresse térmico a Chl praticamente deixa de existir indicando sua completa degradação. Isso sugere que o BGB sofreu degradação durante o processo de termodegradação acelerado (CAIRES et al., 2014).

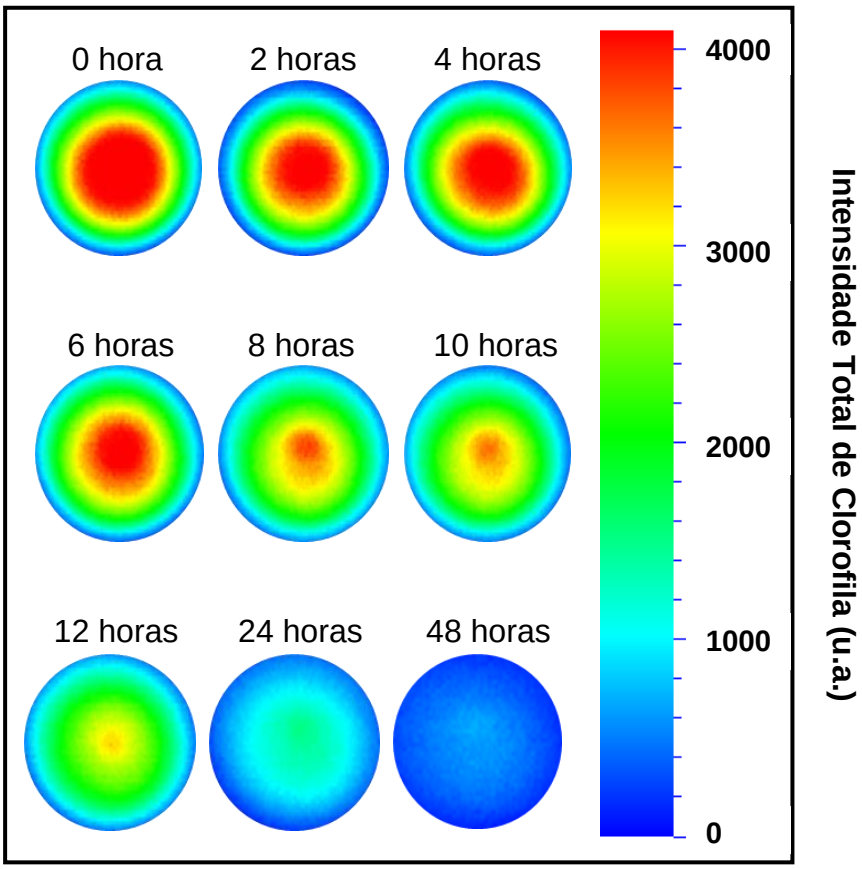

Figura 2. Imagem da fluorescência da Chl do BGB quando excitada com laser de 405 nm do sistema de EFP e gerada pelo sistema Closed FluorCam.

CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos que as técnicas ópticas de espetroscopia de fluorescência apresentam-se eficientes no monitoramento da estabilidade oxidativa do BGB. Os resultados apontam fortemente para a degradação dos tocoferóis e Chl presentes no BGB, devido à supressão na fluorescência apresentada por estes compostos, em 337 nm e 671 nm, respectivamente. Bem como o aumento na fluorescência em 450 nm, referente aos tetraenos conjugados. Já a espectroscopia de fluorescência por imagem é eficaz ao gerar imagem de fluorescência da Chl de forma imediata o que possibilita o uso deste composto como indicador da estabilidade oxidativa de biodieseis. Todavia, acreditamos que estudos futuros do biodiesel de outras fontes oleaginosas são necessários para consolidar a junção dessas técnicas ópticas de espectroscopia de fluorescência no controle da qualidade do biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KNOTHE, G. et. al. **Manual de Biodiesel**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. p. 10-34.

MELO, M. A R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro**. 2009. 70 p. Dissertação de (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedade de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. 2010. 115 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **JAOCS**, v. 83, n. 10, p. 823-833, out. 2006.

TENA, N. et al. Chemical Changes of Thermoxidized Virgin Olive Oil Determined by Excitation–Emission Fluorescence Spectroscopy (EEFS). **Food Research International**, v. 45, p. 103-108, out. 2012.

TOMAZZONI, et al. Identification of Vegetable Oil or Biodiesel Added to Diesel Using Fluorescence Spectroscopy and Principal Component Analysis. **J Am Oil Chem Soc**, v. 91, p. 215-227, set./jan. 2014.

SCHERER, M. D., et. al. Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: A Method Based on Fluorescence Spectroscopy. **Journal of Fluorescence**, v. 21, p. 1177-1182, dez./jan. 2011.

GORBE E.; CALATAYUD, A. Applications of Chlorophyll Fluorescence Technique in Horticultural Research: A Review. **Scientia Horticulturae**, v. 138, p. 24-35, set./jan. 2012.

CALATAYUD, A., et al. Use of Chlorophyll Fluorescence Imaging as Diagnostic Technique to Predict Compatibility in Melon Graft. **Scientia Horticulturae**, v. 149, p. 13-18, out./abr. 2013.

SUN, W., XIAO, R. Determination of Sesamol in Sesame Oil by Anion Exchange Solid Phase Extraction Coupled With HPLC. **Analytical Methods**, v. 6, p. 6432–6436, mar./mai. 2014.

PULLEN, J., SAEED, K. An Overview of Biodiesel Oxidation Stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 5924-15950, nov./ago. 2012.

MAGALHÃES, K. F., *et al.* Endogenous Fluorescence of Biodiesel and Products Thereof: Investigation of the Molecules Responsible for this Effect. **Fuel**, v. 119, p. 120-128, fev./nov. 2014.

CAIRES, A. R. L., et al. **Patente de Invenção: Processo Para Analisar Degradação do Biodiesel e Óleo Vegetal**. INPI - Instituto Nacional de Propriedade Intelectual Nº BR 1020140138960, 2014, Brasil.