



PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE BLENDAS DE ÓLEO DE FRITURA E SEBO BOVINO.

Jéssica Violin Berni¹; Thiago Luiz Belo Pasa²; Fernanda Naiara Campos de Almeida²;
Natália Dolfini³; Nehemias Curvelo Pereira²

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química – Pós-graduação em
Bioenergia – jessica.v.b@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Estadual de Maringá, Graduação em Engenharia Química

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável, sustentável e limpo, atraindo em todo o mundo crescente interesse, principalmente devido às pressões ecológicas que incluem mudanças climáticas. Na produção de biodiesel a separação e purificação é uma etapa crítica. As matérias-primas utilizadas apresentam características físico-químicas diferentes, o sebo bovino é constituído principalmente por ácidos graxos saturados e apresenta um alto teor de acidez ($24,85 \pm 0,30$), enquanto no óleo de fritura tem-se uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados, com uma acidez menor ($2,08 \pm 0,5$), por esse motivo foi produzida e utilizada a blenda. Neste trabalho foi realizada uma caracterização completa das matérias-primas. A reação de transesterificação para a produção de ésteres etílicos foi realizada utilizando o etanol e o ácido sulfúrico como catalisador. As reações foram realizadas a 78°C e 350 rpm em duplicata, com a razão molar de 1:36:0,46 (Blenda:EtOH:H₂SO₄). Os resultados indicam que o biodiesel purificado por centrifugação com adição de água alcalina a 0,5 (v/v) de NaOH, obteve uma acidez (0,5 mg KOH/g óleo) que esta dentro do limite da ANP, já o biodiesel lavado com água destilada a 90°C obteve uma acidez (7,18 mg KOH/g óleo).

Palavras-chave: Biodiesel, óleo de fritura, sebo bovino, purificação, catálise ácida

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversos países tem dado uma maior atenção ao biodiesel devido à necessidade de maiores e diversificadas fontes de energia que diminuam as emissões de gases poluentes. A utilização do biodiesel tornou-se, então, uma alternativa atrativa por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel extraído do petróleo, dispensando modificações nos motores automotivos do ciclo diesel [FRANÇA, 2013].

A redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel é essencial. Assim, matérias-primas baratas

como gorduras residuais e gorduras animais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por esta razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversas oleaginosas, mas principalmente pela análise da possibilidade de



reaproveitamento de desses resíduos [DIB, 2010].

O índice de acidez corresponde a uma das características físico-químicas mais significativas para a escolha do método a ser utilizado para a produção de ésteres etílicos. Tanto a acidez quanto a rancificação de um óleo ou gordura podem ser provocadas pela presença de teores de água, enzimas ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação e essa característica exerce forte influência na qualidade do biodiesel produzido [RODRIGUES, 2007].

Segundo Knothe, *et al.* [2006] a transesterificação é o método mais utilizado para a obtenção de ésteres alquílicos, denominado biodiesel. Geralmente, a transesterificação pode ser realizada por catálise ácida ou básica. Em catálise homogênea, catalisadores alcalinos (hidróxido de sódio e de potássio) proporcionam processos mais rápidos que catalisadores ácidos, o mais utilizado é o ácido sulfúrico [FREEDMAN *et al.*, 1984; VAN GERPEN, *et al.* 2004].

A transesterificação ácida requer mais tempo de reação, pelo menos 3 horas, uma elevada razão molar e temperaturas próximas a de ebulição do álcool utilizado como agente da reação. Essa rota é mais eficiente quando a quantidade de ácidos graxos livres no óleo é superior a 1% [RAMOS, *et al.* 2011; ZHENG, *et al.* 2006].

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, pode ser separada por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas. Por

essa razão é feita a purificação do biodiesel, com o objetivo de remover os excessos de glicerol, álcool e impurezas e também neutralizar o catalisador utilizado [DIB, 2010; PARENTE, 2003].

Este trabalho teve como objetivos utilizar e caracterizar as matérias-primas, com ênfase na purificação do biodiesel a fim de reduzir sua acidez, utilizando o método de centrifugação com adição de água alcalina.

2. METODOLOGIA

Nos experimentos para a caracterização da matéria-prima, e para a obtenção de ésteres etílicos foram utilizados o óleo de fritura doado pelo restaurante universitário da Universidade Estadual de Maringá e sebo bovino doado pela Graxaria Osso Líder, localizado em Nova Esperança, Paraná. O etanol anidro foi fornecido pela Cocafé (Astorga, Paraná).

As características físico-químicas foram determinadas conforme a metodologia oficial AOCS [American Oil Chemist's Society]. O catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico obtido pelo FMAIA.

2.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas a um tratamento, contudo Leung, *et al.* [2006] afirma que é importante monitorar a qualidade das matérias-primas.

O óleo de fritura foi filtrado em filtro de pano e seco em bomba à vácuo acoplado a um kitassato e chapa aquecedora. O sebo bovino foi aquecido (100 mL) e diluído com 30 mL de éter de petróleo, esse solvente foi destilado em rotoevaporador a 80°C, sob vácuo (-700 mmHg) conforme metodologia utilizada por Oliveira [2013].

A determinação do índice de acidez foi realizada conforme o método oficial da AOAC - 940-28.



O índice de saponificação foi determinado de acordo com a norma AOCS Cd 3-52.

O teor de umidade foi determinado utilizando-se um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade controle KF-1000, pelo método ASTM D – 4377.

Para a determinação da massa específica foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000.

A análise de perfil de ácidos graxos foi realizada através do método apresentado pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz [2008], utilizando um cromatógrafo da marca Thermo Scientific, modelo Trage GC Ultra, com uma coluna da marca SGE Analytical Science, modelo BPX 70.

2.1. Obtenção dos Ésteres Etilícos

Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, para a obtenção dos ésteres etílicos a partir da blenda de cocção e sebo bovino. Na reação de transesterificação, o álcool utilizado na reação foi o etanol anidro por possuir a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável e como catalisador foi utilizado o ácido sulfúrico.

Para o preparo da blenda foi utilizado à metodologia de Oliveira [2013], com uma razão de 22:3 (óleo:sebo).

De acordo com a metodologia utilizada por Abreu [2012] e Oliveira [2013] a reação de transesterificação foi realizada em um balão de 2000 mL com 3 bocas equipado com um agitador, um condensador de refluxo e um termômetro. O balão foi imerso em banho de água com temperatura constante. As reações foram realizadas a 78°C e 350 rpm em duplicata, com uma razão molar de 1:36:0,46 (Blenda:EtOH:H₂SO₄), a reação foi acompanhada por 8 horas.

Após o termino da reação de transesterificação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo marca Fisatom, modelo 803, ligado a uma

bomba hidro vácuo sob vácuo de 600 mmHg, e temperatura do banho a 60°C para a recuperação do álcool excedente. A separação dos ésteres etílicos e da água foi realizada por decantação, em um funil de decantação.

Após a decantação e separação do glicerol, a fase superior é direcionada para a etapa de purificação dos ésteres etílicos. De acordo com a metodologia usada por Medeiros [2013] que realizou centrifugação com adição de água acidificada a 0,5 (v/v) de HCl, a partir dessa metodologia foi realizada centrifugação com 2000 rpm por 8 minutos com adição de água basificada a 0,5% (v/v) de NaOH e 10% (v/v) de água destilada.

Para as análises dos ésteres, foi utilizado um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama [DIC], contendo uma coluna capilar específica para separação de ésteres [BP – X70 – SGE] de 30 m x 0,25 mm. Hélio foi utilizado como gás de arraste, numa razão split de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciada a 110°C, com aquecimento até 160°C a 8 C/min e 230°C a 3,5°C/min. A temperatura do detector foi mantida em 220°C e a do injetor em 260°C.

Os componentes da amostra analisada foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção na coluna com os tempos de retenção de uma amostra padrão. Foi utilizado um FAME Mix [fatty acid methyl ester]. O padrão interno [PI] utilizado foi o éster metílico 23:0 Tricosanoato de metila [Sigma-Aldrich]. Este éster foi escolhido como PI por não ter sido identificado como componente da amostra de ésteres produzidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas das matérias-primas foram determinadas de acordo com a metodologia de



caracterização. Na Tabela 1 são apresentadas características das matérias-primas.

Tabela 1: Características físico-químicas das matérias-primas.

Características	Óleo de fritura	Sebo Bovino
Umidade (%)	0,229 ± 0,03	0,215 ± 0,03
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	2,08 ± 0,5	24,85 ± 0,30
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	232,6 ± 1,7	224,84 ± 14,4
Densidade 20°C (g/mL)	0,918	0,896

Leung [2006] ressalta que o óleo de fritura tem uma acidez relativamente alta comparada com óleo puro, devido à presença de impurezas. O índice de acidez encontrado está de acordo com Leung, 2006 [2,1 mgKOH/g de óleo] e acima dos resultados de Oliveira [2013] e Uzun, *et al.* [2012]. O sebo bovino teve uma acidez baixa comparada a Magalhães [2010], [53 mg KOH/g óleo].

O índice de saponificação das matérias-primas ficou de acordo com Oliveira [2013] e este resultado é um indicativo do comprimento da cadeia do ácido graxo.

O teor de umidade das matérias-primas é outro parâmetro importante, pois na presença de água os ésteres podem hidrolisar a ácidos graxos de cadeia longa, causando um aumento na acidez do biodiesel [KNOTHE *et al.* 2006].

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados a composição em ácidos graxos presentes nas matérias-primas

Tabela 2: Ácidos Graxos presentes no óleo de fritura.

Ácido graxo	Óleo de fritura
	%
Ácido Palmítico (C16:0)	14,8
Ácido Heptadecanóico (C17:0)	3,4
Ácido Esteárico (C18:0)	14,1
Ácido Oleico (C18:1n9c)	22,2
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	42,7
Ácido Linolênico (C18:3n3)	8,7

Podemos observar que no óleo de fritura há maior quantidade de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico), proporção que também é encontrada por Oliveira [2013] [22,4% de C18: 1n9c e 51,9% de C18:2n6c] e por Georgogianni *et al.* [2009], [24,5% de C18: 1n9c e 53% de C18:2n6c]. No entanto, quanto maior a razão entre os ácidos graxos insaturados e saturados, menor o ponto de liquefação, aumentando assim a fluidez e proporcionando melhores condições de desempenho no motor a baixas temperaturas [LEE *et al.* 2011; KNOTHE 2005].

Tabela 3: Ácidos Graxos presentes no sebo bovino.

Ácido graxo	Sebo bovino
	%
Ácido Mirístico (C14:0)	4,1
Ácido Palmítico (C16:0)	19,6
Ácido Esteárico (C18:0)	25,6
Ácido Oleico (C18:1n9c)	51,4
Ácido Linoleico (C18:2n6)	3,8

Os ácidos graxos presentes no sebo bovino foram os mesmos analisados por Oliveira [2013]. Além disso, Holanda [2004] cita que o ácido esteárico está presente em grande proporção no sebo bovino.

Zuniga *et al.* [2011] explica que o ponto de névoa e de fluidez de um biodiesel proveniente de gordura animal é



maior que o de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados, como o ácido esteárico [C18:0] e palmítico [C16:0].

Devido a estas diferenças nas características das matérias-primas, foi utilizada a blenda para a reação, desta forma, uma matéria-prima supre a necessidade da outra, a fim de atender as especificações exigidas pela ANP para o ser classificado biodiesel.

O biodiesel não tratado contém várias impurezas como excessos de glicerol, álcool e demais elementos (água, sedimentos e odores), por exemplo, a presença de glicerídeos e sabão em biodiesel leva à formação de resíduos de alto teor de carbono, que pode obstruir ou bloquear o injetor do motor, enquanto que a presença de glicerol pode aumentar as emissões de aldeído e acroleína (propenal), por esse motivo é necessário a etapa de purificação [BERRIOS e SKELTON, 2008].

Na Tabela 4 são apresentadas as características físico-químicas do biodiesel produzido a partir da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.

Tabela 4: Caracterização do biodiesel e as exigências da ANP.

Características ANP	Biodiesel purificado com água alcalina	Biodiesel lavado com água destilada
Densidade a 20°C [0,850-0,900]	0,875 g/mL	0,882 g/mL
Umidade [0,500 máx]	0,114%	0,153%
Acidez [0,500 máx]	0,5 mg KOH/g óleo	7,1 mg KOH/g óleo
Teor de Glicerol livre [0,02]	0,001%	0,017%
Viscosidade a 40°C [3,0-6,0]	4,77 mm ² /s	6,83 mm ² /s

Com base nos valores apresentados na Tabela 4, percebe-se que o biodiesel

purificado com água alcalina alcançou resultados satisfatórios, com valores de índice de acidez dentro dos padrões de análise para controle de qualidade exigido pela ANP.

Um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02% pela ANP. Tal resultado significa a adequada separação de fases entre o biodiesel e a glicerina após a reação de transesterificação, facilitada pela centrifugação.

Ngamlerdpokina et al. [2011], realizou testes de lavagem do biodiesel com água acidificada com três tipos de ácidos diferentes como: H₂SO₄, HNO₃ e HCl para a remoção de ácidos graxos livres. No entanto, os três ácidos renderam diferentes níveis de eficiência de remoção de ácidos graxos livres, em que o H₂SO₄ proporciona um melhor resultado, com 24,5 ml/L.

Medeiros [2013], obteve seu melhor resultado a partir de uma centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, fato que se torna viável pela rotação e tempo baixos

A viscosidade cinemática, que é um dos parâmetros mais importantes do biodiesel, foi obtida com o valor de 6,83 Mm²/s para o biodiesel lavado com água destilada. Entretanto, tal resultado é elevado se comparado ao limite da ANP [6,00 mm²/s].

A densidade do biodiesel, ligeiramente superior a do óleo diesel convencional, exerce efeito direto sobre o desempenho do motor devido ao fornecimento de uma massa ligeiramente maior de combustível em mesma unidade de volume. Ainda assim, este parâmetro está dentro do intervalo de valores adequados de acordo com a ANP [DAPIEVE et al., 2014].

A Tabela 5 apresenta a composição em ésteres etílicos do biodiesel obtido por meio da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.



Tabela 5: Composição de ésteres etílicos do biodiesel da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.

Ésteres etílicos	Biodiesel purificado com água alcalina	Biodiesel lavado com água destilada
	%	
Ácido Palmítico (C16:0)	18,1	19,3
Ácido Esteárico (C18:0)	8,8	8,6
Ácido Oleico (C18:1n9t)	32,1	31,7
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	41,0	40,4

Percebe-se que ambos obtiveram os mesmos ácidos graxos em concentrações próximas, destacando o ácido linoleico, que se encontra de acordo com os resultados obtidos por Oliveira [2013].

A partir da análise cromatográfica de quantificação de ésteres formados na reação, foi determinado o teor de ésteres etílicos. Na Tabela 6 é apresentado o teor de ésteres etílicos de cada produto.

Tabela 6: Rendimento em ésteres etílicos.

	Biodiesel purificado com água alcalina	Biodiesel lavado com água destilada
Rendimento (%)	70,4	57,3

4. CONCLUSÕES

Podemos observar que houve uma grande melhora nas características físico-química do biodiesel centrifugado com adição de água alcalina, destacando o de teor de glicerol livre e acidez, 0,5 mg KOH/g óleo e 0,001% respectivamente, assim se enquadrando dentro das exigências da ANP.

O produto final não pode ser considerado um biodiesel, por não ter

atingido o teor exigido pela ANP. O biodiesel purificado por centrifugação com água alcalina apresentou as melhores características conforme normas da ANP, tornando a centrifugação um processo importante para complementar a lavagem úmida.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Paulo Giovanni de. HIGARASHI, Martha Mayumi. CUNHA JUNIOR, Anildo. Transesterificação com catálise ácida de resíduos de gordura de frango para produção de biodiesel: resultados preliminares. *Revista EMBRAPA*. 2012.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. v. 144, p. 459-465, 2008.

DAPIEVE, D. R. BITTENCOURT, P. R. S. LUKASIEVICZ, G. V. B. DEIMLING, C. V. **Influência da temperatura nas propriedades físicas em misturas de diesel/biodiesel**. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul. Foz do Iguaçu, 2014.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

FRANÇA, B. B. **Levantamento experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel de soja**. Universidade Federal do Rio de



Janeiro (Mestrado em Engenharia Química). Rio de Janeiro, 2013.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A.P., POMONIS, P.J., KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p.671-676, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, v.1, 3ª ed., São Paulo, 1985.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., *Manual de biodiesel*, Ed. Edgard Blucher, Sao Paulo, 2006, 340p.

LEE, H.V.; YUNUS, R.; JUAN, J.C.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 2420-2428, 2011.

LEUNG, D.Y.C., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 883-890, 2006.

LEUNG, D.Y.C., KOO, B.C.P., GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 250-256, 2006.

MAGALHÃES, Fabio Carvalho. **Blenda sebo/soja para produção de biodiesel: Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para agricultura familiar**. 2010, Dissertação (Mestrado em Química Tecnologia e Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Química Tecnologia e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 77p.

MEDEIROS, J.F; SOUZA, G.K; PEREIRA, N.C; GOMES, M.C.S; LIMA, O.C.M. Análise da Produção de Biodiesel de Óleo de Soja e Purificação por Centrifugação. *Biochemistry and Biotechnology Reports*. . v. 2, n. 3 p. 142-145, 2013.

NGAMLERDPOKINA, K.; KUMJADPAIA, S.; CHATANONA, P.; TUNGMANEEA, U.; CHUENCHUANCHOMA, S.; JARUWATB, P.; LERTSATHITPHONGSC, P.; HUNSOMA, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**. v. 92, p. 2454-2460, 2011.

OLIVEIRA, S.M; DALCOLLE, J.C; PEREIRA, N.C. Tratamento e caracterização físico-química do óleo de fritura e sebo bovino para desenvolvimento de blendas líquidas capazes de serem destinadas para produção de biodiesel etílico. *Fórum Ambiental da Alta Paulista*. v. 9, n. 1, p. 112-122, 2013.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 66p. 2003.

RAMOS, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. *Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.



RODRIGUES, H. de S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reação de transesterificação, a partir do óleo da palmeira macaúba latino americana macaúba, acrocomia aculeata.** Tese de Doutorado. USP. Ribeirão Preto. 2007.

UZUN, B.B., KILIC, M., OZBAY, N., PUTUN, A.E., PUTUN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy*. v. 44, p. 347-351, 2012.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Midwest Research Institute, **National Renewable Energy Laboratory**, Colorado, United States, 105p, 2004.

ZHENG, S; KATES, M; DUBÉ, M. A; MCLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*. v. 30, p. 267–272, 2006.

ZUNIGA, A. D. G; PAULA, M. M; MARTINS, E. C. A; SILVA, D. X; TELIS-ROMERO, J. Revisão: Propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, 2011.