



ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA E DO SEBO BOVINO UTILIZADOS COMO MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

Jéssica Violin Berni¹; Matheus Pereira de Oliveira¹; Thiago Luiz Belo Pasa²; Fernanda Naiara Campos de Almeida²; 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

RESUMO

Recentemente o biodiesel tornou-se mais atraente devido seus benefícios ambientais e também pelo fato de ser produzido a partir de recursos renováveis. O custo do biodiesel, no entanto, é o principal obstáculo para sua comercialização. Como alternativa o óleo de fritura e sebo bovino são utilizados como matéria-prima, cada uma com características diferentes. O sebo bovino apresenta um alto teor de acidez, constituído principalmente por ácidos graxos saturados, dificultando o seu uso individual na produção do biodiesel, com isso foi produzida uma blenda de óleo de fritura e sebo bovino. Foi realizada uma caracterização completa das matérias-primas com o intuito de determinar se houve degradação das mesmas. A reação de transesterificação para a produção de ésteres etílicos foi realizada utilizando etanol e o ácido sulfúrico como catalisador. As reações foram realizadas a 78°C e 350 rpm em duplicata, com uma razão molar de 1:36:0,46 (Blenda:EtOH:H₂SO₄). Os resultados indicam que as matérias-primas contêm características que tornam possível a produção de biodiesel, obtendo conversão de 94,5% em ésteres etílicos.

Palavras-chave: Biodiesel, blendas, óleo de fritura, sebo bovino, degradação das matérias-primas.

1. INTRODUÇÃO

O mundo atual está em constante busca pelo desenvolvimento sustentável, levando em consideração a importância da sustentabilidade aliada à viabilidade econômica. Juntamente com este dilema, surge o crescimento da população mundial e do consumo de alimentos, além do crescimento das indústrias que muitas vezes acarretam em problemas ambientais [CANESIN *et al.*, 2014].

Como fruto das pesquisas com combustíveis alternativos e, entre eles, os biocombustíveis, tem-se o biodiesel, que por ser um combustível renovável, possui algumas vantagens ambientais.

No entanto, o alto preço da matéria-prima e dos catalisadores, são as principais dificuldades para a produção de biodiesel [MANGESH *et al.*, 2007].

O Brasil possui como vantagem uma diversidade das matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo um dos poucos países que possui grandes variedades de oleaginosas. Porém o crescente interesse por alternativas renováveis eleva as buscas por novas fontes de oleaginosas e de outras fontes, os resíduos. Como o caso das gorduras animais e residuais [FERRARI *et al.*, 2005; JUNIOR 2010; MATA *et al.*, 2009].

Esses resíduos representam grande potencial de oferta. Um levantamento



primário de oferta de óleos residuais de fritura revela um potencial no país superior a 30 mil toneladas por ano. O Brasil produz anualmente cerca de 200.000 toneladas de sebo bovino, possuindo o segundo maior rebanho de gado bovino do mundo, sendo esta a segunda matéria-prima mais utilizada no Brasil, além de tudo, nosso país é também um grande produtor de etanol anidro e por isso torna-se mais vantajosa a produção de biodiesel em rota etílica [HOLANDA, *et al.*, 2004; MANSINI, *et al.*, 2007].

Segundo Knothe, *et al.* [2006] o método mais utilizado para a produção de ésteres alquílicos, ou biodiesel de óleos e gorduras, é a transesterificação. Esse método é eficiente na diminuição da viscosidade cinemática do biodiesel. A alta viscosidade de matérias graxas não transesterificadas conduz sérios problemas operacionais nos motores diesel, tais como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor.

Quando o óleo de fritura é utilizado como matéria-prima, constituída principalmente de ácido linoleico e oleico, mudanças no procedimento da reação são frequentemente necessárias devido a presença de água e de ácidos graxos livres (AGL) [KNOTHE, *et al.*, 2006].

Estudos utilizando sebo bovino em blendas estão cada vez mais aprofundados, o sebo bovino é uma matéria-prima com uma alta acidez e constituído principalmente por ácidos graxos saturados, diminuindo sua fluidez, dificultando assim a utilização dessa matéria-prima individual na produção do biodiesel, portanto uma diminuição da acidez do sebo bovino e uma melhoria nas qualidades oxidativas do biodiesel podem ser alcançadas com a modificação do perfil graxo, gerando blendas de ácidos graxos saturados, presentes no sebo bovino, com ácidos graxos insaturados, presentes nos óleos de fritura [LEUNG, *et al.*, 2006, KNOTHE, 2005, MAGALHÃES, 2010].

Bouaid, *et al.* [2007] explica que a estabilidade oxidativa é uma questão importante sobre os ésteres alquílicos, a degradação das matérias-primas compromete a qualidade do combustível e conseqüentemente o desempenho do motor.

O trabalho teve como objetivos utilizar e caracterizar as matérias-primas em tempos diferentes, comparando assim se houve degradação das mesmas e a influência na produção de ésteres etílicos.

2. METODOLOGIA

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.

O índice de saponificação foi determinado através da metodologia do Instituto Adolfo Lutz [2008].

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 Etílicos

Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, para a obtenção dos ésteres etílicos a partir da blenda de óleo de fritura 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 a 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 éteres etílicos e da água foi realizada por decantação, em um balão de decantação.

Após a decantação e separação 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 do óleo de fritura.

Tabela 1: Características físico-químicas do óleo de fritura.

Características	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
Umidade (%)	0,229 ± 0,03	0,110 ± 0,02
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	2,08 ± 0,5	1,15 ± 0,02
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	232,6 ± 1,7	201,0 ± 1,15
Densidade 20°C (g/mL)	0,918	0,917

Na Tabela 2 são apresentadas características do sebo bovino.



Tabela 2: Características físico-químicas do sebo bovino.

Características	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
Umidade (%)	0,215 ± 0,03	0,102 ± 0,01
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	24,85 ± 0,30	21,88 ± 0,03
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	224,84 ± 14,4	210,0 ± 0,62
Densidade 20°C (g/mL)	0,896	0,896

Foram utilizadas as mesmas matérias-primas na caracterização e reação que Oliveira [2013] utilizou, mas em tempos diferentes. Com isso podemos analisar que ocorreu um aumento nas características físico-químicas, devido à vários motivos como armazenamento, exposição à luz, oxidação, hidrólise, entre outros.

Leung [2006] ressalta que o óleo de fritura tem uma acidez relativamente alta comparada com óleo puro, devido a presença de impurezas. O índice de acidez ficou 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], esse resultado é um indicativo do comprimento da cadeia do ácido graxo.

O teor de umidade é um 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].

A densidade está de acordo com Uzun *et al.* [2012], [0,96351 g/ml].

Na tabela 3 e 4 são apresentados a composição em ácidos graxos presentes nas matérias-primas.

Tabela 3: Ácidos Graxos presentes no óleo de fritura.

Ácido graxo	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
	%	%
Ácido Mirístico (C14:0)	-	0,4
Ácido Palmítico (C16:0)	14,8	11,6
Ácido Palmitoleico (C16:1)	-	0,6
Ácido Heptadecanóico (C17:0)	3,4	-
Ácido Esteárico (C18:0)	14,1	3,6
Ácido Oleico (C18:1n9c)	22,2	22,4
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	42,7	51,9
Ácido Linolênico (C18:3n3)	8,7	-
Ácido Erucico (C22:1n9)	-	0,8

Podemos observar que no óleo de fritura há maior quantidade de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico), esta proporção também é encontrada por Oliveira [2013] 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, proporcionando melhor condições de desempenho a baixas temperaturas [LEE, *et al.*, 2011; KNOTHE, 2005].

Segundo Bouaid, *et al.* [2007] a oxidação dos ácidos graxos está totalmente ligada com o número de duplas ligações e sua posição. O ácido linoleico (C18:2n6c) é mais vulnerável a oxidação porque contém grupos metileno que são alílicos para duas ligações duplas.



Tabela 4: Ácidos Graxos presentes no sebo bovino.

Ácido graxo	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
	%	%
Ácido Mirístico (C14:0)	4,1	1,4
Ácido Palmítico (C16:0)	19,6	21,1
Ácido Esteárico (C18:0)	25,6	26,3
Ácido Oleico (C18:1n9c)	51,4	42,2
Ácido Linoleico (C18:2n6)	3,8	2,3

Os ácidos graxos presentes no sebo bovino foram os mesmos analisados por Oliveira [2013], nas mesmas proporções quantitativas.

Holanda [2004] cita que o ácido esteárico está presente em grande proporção no sebo bovino.

Frangrui [1999] explica que os teores mais elevados de ácidos graxos saturados como o ácido esteárico [C18:0] e palmítico [C16:0] faz com que o sebo bovino tenha propriedades de alto ponto de fusão e de alta viscosidade que são opostas a do óleo de fritura.

Devido essas características diferentes das matérias-primas, foi utilizada a blenda para a reação, assim, uma matéria-prima supre a necessidade da outra, a fim de atender as especificações exigidas pela ANP para o biodiesel.

Na tabela 5 são apresentadas as características físico-químicas do biodiesel produzido a partir da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.

Tabela 5: Caracterização do biodiesel e as exigências da ANP.

Características ANP	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
Densidade a 20°C [0,850-0,900]	0,882 g/mL	0,881 g/mL
Umidade [0,500 máx]	0,153 %	0,214
Acidez [0,500 máx]	0,5 mg KOH/g óleo	0,315 mg KOH/g óleo
Teor de Glicerol livre [0,02]	0,017 %	0,011 %
Viscosidade a 40°C [3,0-6,0]	6,83 mm ² /s	5,2 mm ² /s

Com base nos valores apresentados na tabela percebe-se que o biodiesel apresentou resultados dentro dos padrões de análise para controle de qualidade exigido pela ANP, exceto a viscosidade cinemática, que é um dos parâmetros mais importantes do biodiesel, com 6,83 Mm²/s, cujo resultado é elevado se comparado ao limite da ANP [6,00 mm²/s]. Knothe, *et al.* [2006], explica que a viscosidade do biodiesel esta ligada como tamanho da cadeia e com o grau de saturação, incluindo o álcool que foi utilizado na reação de obtenção do biodiesel, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é superior a do ésteres metílicos.

A Tabela 6 apresenta a composição em ésteres etílicos do biodiesel obtido por meio da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.



Tabela 6: Composição de ésteres etílicos do biodiesel da blenda de óleo de fritura e sebo bovino.

Ésteres etílicos	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
	%	%
Ácido Mirístico (C14:0)	1,2	-
Ácido Palmítico (C16:0)	18,3	3,4
Ácido Esteárico (C18:0)	8,1	2,9
Ácido Oleico (C18:1n9t)	66,1	38,5
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	3,3	55,2
Ácido Linolênico (C18:3n3)	3	-

As proporções dos ácidos não foram as mesmas analisadas por Oliveira [2013].

A partir dos ésteres etílicos foi determinada a conversão, apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Conversão em ésteres.

	Este Trabalho	OLIVEIRA, 2014
Conversão (%)	94,5	96,7

Para ser considerado biodiesel a porcentagem de ésteres etílicos final, após purificação, deve ser de pelo menos 96,5 %, valor exigido pelas normas da ANP.

4. CONCLUSÕES

Podemos observar que os resultados das características do biodiesel como: umidade, saponificação e densidade, apresentam valores parecidos com os encontrados na literatura. A acidez do óleo de fritura com $2,08 \pm 0,5$ mg KOH/g se encontra dentro dos limites,

mas a acidez do sebo bovino: $24,85 \pm 0,30$ mesmo estando de acordo com a literatura apresentou resultado elevado para a produção de biodiesel e por esse critério, foi produzida a blenda dessas matérias-primas, obtendo um biodiesel com uma acidez de 0,5 mg KOH/g; A viscosidade cinemática foi de $6,83 \text{ mm}^2/\text{s}$, esse resultado esta elevado comparado as exigências da ANP [$6,00 \text{ mm}^2/\text{s}$].

Pode-se concluir que mesmo em tempos diferentes de utilização do óleo de fritura e sebo bovino, sendo matérias-primas de baixo valor comercial e de grande produção, suas características ainda são interessantes na produção de biodiesel, houve aumentos em alguns parâmetros, mas permanecem dentro das normas da ANP, obtendo conversão de 94,5% em ésteres etílicos.

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.

BOUAID, A., MERCEDES, M., ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*. v. 86, p. 2596-2602, 2007.

CANESIN, E.A., OLIVEIRA, C.C., MATSUSHITA, M., DIAS, L.F., PEDRÃO, M.R., SOUZA, N.E. Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electronic Journal of Biotechnology*. v. 17, p. 39-45, 2014.

FANGRUI, M., MILFORD, A.H., Biodiesel production: a review¹. *Bioresource Technology*. v. 70, p. 1-15, 1999.



FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*. V. 28, no.1, p.19-23, 2005.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOLIDIS, 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.

HOLANDA, A. CÂMARA, G.M.S. Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ. p.123 – 153.2004.

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

JUNIOR, R. M. C. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise INSITU**. f.99. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná, 2010.

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.

MANGESH, G.K., DALAI, A.K. Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 45, p. 2901-2913, 2006.

MANSINI, Z.A.C., et al. **O estudo da reação de transesterificação etílica do sebo bovino na obtenção de biodiesel, em diferentes condições de catálise**. In: ENCONTRO REGIONAL DA SBQMG, 21. Uberlândia. 2007. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1551-1.pdf>>. Acesso em 16 de março de 2015.

MATA, T. M., MARTINS, A. A., CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v.5, n.86, 2009.

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.

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.

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.