

# ESTUDO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA COMO MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DURANTE O ARMAZENAMENTO

Sâmilla Gabriella Coêlho de Almeida<sup>1</sup>, Carolina Porto Prados<sup>2</sup>, Kyteria Sabina Lopes de Figueredo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia – UFT. e-mail: gabics@mail.uft.edu.br

<sup>2</sup>Professora Doutora vinculada a instituição - UFT. e-mail: carolinaprados@mail.uft.edu.br

<sup>2</sup>Professora Doutora vinculada a instituição - UFT. e-mail: kyteriasabina@mail.uft.edu.br

**Resumo:** A demanda crescente por energia e a escassez das fontes fósseis têm alavancado a busca por combustíveis alternativos como o biodiesel que é derivado de óleos vegetais ou gordura animal. A viabilidade econômica da matéria prima empregada para produzir o biodiesel é determinante na sustentabilidade de sua inserção na matriz energética. Assim, a utilização de óleo usado de fritura apresenta-se viável, pois, o descarte incorreto deste óleo no meio ambiente é de caráter nocivo, e culmina na poluição do solo e posteriormente dos lençóis freáticos, além de causar a formação de uma espécie de “borra” nos sistemas de esgotos. Para produzir o biodiesel a partir desse tipo de óleo são necessárias etapas prévias de *clean up* e ajuste de propriedades físico-químicas para que o produto final atenda às especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). No presente trabalho foram avaliados procedimentos de pré-tratamento do óleo usado de fritura, e observou-se a filtração em sulfato de sódio mostrou-se efetiva. Obteve-se o biodiesel via transesterificação básica e o produto foi analisado quanto ao: índice de acidez, índice de saponificação e absorvância em espectrofotômetro durante o armazenamento. Foi verificada a viabilidade técnica de produção de biodiesel a partir do óleo usado de fritura.

**Palavras-chave:** óleo usado de fritura, óleo residual, absorvância no UV, estabilidade oxidativa, biodiesel.

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de derivados do petróleo como principal fonte energética data de muito tempo; e são vistos atualmente como principais causadores do efeito estufa. Além dos problemas iminentes ligados as causas ambientais, há também a preocupação que este recurso não renovável venha a se esgotar em um período não muito distante (DOBEREINER & BALDANI. 2000). O diesel, por exemplo, é um combustível fóssil obtido pela destilação do petróleo; tendo como constituição básica uma mistura de hidrocarbonetos. Além dos constituintes átomos de carbono e hidrogênio; o diesel conta com a presença de enxofre e nitrogênio em sua estrutura (PETROBRÁS. 2015).

Com o aumento populacional e os transportes rodoviários servindo como principal via para escoamento de produção, a redução do consumo de diesel é visto como algo distante; sendo assim o mais viável a busca por fontes renováveis. Devido este caráter nocivo dos derivados do petróleo, o campo científico tem voltado suas pesquisas para as fontes energéticas menos poluentes e economicamente viáveis, assim chamados de combustíveis biológicos ou bioenergéticos (LIMA et al 2007). Uma das características que fazem com que o biodiesel seja considerado um combustível ecológico é o seu caráter não tóxico, além de ser isento de enxofre e aromáticos, resultando assim em emissões de melhor qualidade no que refere-se ao processo de combustão (FERNANDES et al. 2008).

O Brasil mostra grande potencial para a produção de biodiesel, além de uma rica diversidade de matérias primas, conta com tecnologia genuinamente brasileira. Historicamente,

a primeira patente mundial registrada de um processo de produção industrial de biodiesel (transesterificação) foi concedida ao engenheiro químico cearense Expedito Parente, em 1977 (FERNANDES. 2008).

Dentre as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel podem incluir qualquer óleo vegetal (desde os refinados aos crus), gordura animal e óleo residual de fritura. Sendo o óleo de soja o mais utilizado no Brasil, no entanto é levada a discussão que as lavouras destinadas para este fim competem com as destinadas à parte alimentícia, gerando assim uma disputa nas áreas agricultáveis destinadas para produção de biodiesel e as destinada à alimentação. Além de um questionamento de até quando essa produção é sustentável (DABDOUB. 2009).

Do ponto de vista econômico, alguns óleos e gorduras apresentam maior viabilidade, por isso países como a China, Índia e alguns do continente Africano têm incentivado o fomento para pesquisa com matérias primas não concorrentes com produtos alimentícios, como é o caso do pinhão manso e o óleo residual de fritura (FERREIRA & PASSADOR. 2014). O custo da matéria prima acarreta em cerca de 80-85% do preço do biodiesel, sendo assim, o óleo residual de fritura mostra-se como uma matéria prima em potencial (LEVY. 2011).

Vale ressaltar que as características do biodiesel vão depender da matéria prima que for utilizada; devido à composição variável dos ácidos graxos presentes, resultando assim em diferentes propriedades físico-químicas do produto final (MAZIVILA et al. 2015). O óleo de fritura utilizado pode estar contaminado com água e outros compostos polares de alimento ou altamente degradado pelos processos de fritura não estando adequado à produção de biodiesel. Sendo assim, se fazem necessárias etapas de purificação e redução da acidez e do teor de água e de outros compostos polares.

O biodiesel é obtido, principalmente, via transesterificação que consiste na reação entre triacilglicerídeos com álcoois, metanol ou etanol, na presença de um catalisador de natureza ácida, básica ou enzimática (DABDOUB. 2009). O processo de transesterificação resultará na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol, o que resultará na produção de glicerina e em mono-álquil estéres; biodiesel. Quando empregado em escala industrial, o catalisador mais utilizado é o alcalino, devido suas características favoráveis de operação, tais como: baixo custo, fácil instalação e uma elevada taxa de reação (MENESES et al. 2012).

Dentre os entraves existentes para a produção de biodiesel está sua pobre propriedade anti-oxidante, isto deve-se ao seu elevado nível de insaturações entre os átomos de carbono pelas suas longas cadeias, tornando assim o biodiesel propenso a ser oxidado e a produção de resíduos como o glicerol (LUO et al. 2012). A oxidação do biodiesel trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ésteres, um processo complexo, que ocorre, principalmente, devido ao contato direto do óleo com o ar (JÚNIOR et al. 2011). Isso pode comprometer a sua armazenagem e utilização; no entanto pesquisas vêm sendo desenvolvidas, como por exemplo, o emprego de aditivos antioxidantes que melhoram a conservação do biodiesel (DIB, 2010).

Este trabalho teve como objetivo avaliar os procedimentos de purificação necessários para o óleo usado de fritura visando a produção de biodiesel, bem como analisar a estabilidade oxidativa do biodiesel durante o armazenamento ao longo de cinquenta e sete dias através do método de espectrometria ultravioleta visível (UV-Visível).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A matéria prima foi filtrada a vácuo empregando sulfato de sódio como meio filtrante. Esta foi empregada para remoção de água, sais e impurezas que são oriundos do processo de cocção.

O biodiesel de óleo residual de fritura foi obtido pela reação de transesterificação através da rota metílica sob agitação e aquecimento. A razão molar óleo/metanol utilizada foi de

1:9, com 2,0 % de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Ao término, foi realizada a lavagem do biodiesel com ácido cítrico a 5%, com a finalidade de retirar as impurezas, como: excesso de álcool; que pode vir a dificultar a separação entre as fases biodiesel/glicerol, bem como o excesso do catalisador.

A caracterização físico-química do biodiesel foi realizada tendo com base os seguintes métodos: índice de acidez, índice de saponificação e acompanhamento da absorbância em espectrofotômetro para avaliação da oxidação na região espectral de 205, 232 e 268 nm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quantificar o índice de acidez tem como objetivo medir o teor de ácidos graxos livres que estão presentes na amostra, que são responsáveis pela rancidez; que é a decomposição dos glicérides que pode ser ocasionado pela presença de luz ou aquecimento. O índice de acidez determina a massa necessária de hidróxido de potássio necessária para que ocorra a neutralização de 1,0 g de amostra, ou seja, índices elevados indicam estados de degradação que afetam diretamente a estabilidade de óleos e combustível.

O óleo submetido à síntese apresentou baixo índice de acidez 0,2579 mg de KOH/g, sendo este valor aceitável para um biodiesel de qualidade, em que é limite ideal é 0,5 mg de KOH/g (uma vez que o biodiesel resultante terá características similares a sua matéria prima de origem). E o rendimento da reação de transesterificação do óleo residual de fritura foi de aproximadamente 77,5% m/m valor próximo de rendimento teórico de 90% m/m já que perde-se massa durante os procedimentos de lavagem para retirada do resíduo de catalisador e metanol. Não foram observadas emulsões de sabões que geralmente comprometem o rendimento em massa, isso porque o teor de ácidos graxos livres avaliado através do índice de acidez foi baixo.

O índice de saponificação determina a quantidade de hidróxido de sódio necessário para que ocorra a neutralização dos ácidos graxos presentes em 1,0 g de amostra, no entanto este parâmetro não pode ser utilizado para identificar um óleo, pois uma diversidade de óleos apresentam índices de saponificação similares; esta quantificação é necessária para determinar a composição média de ácidos graxos presentes no óleo. O índice de saponificação da matéria prima foi de 189,22 mg de NaOH/g, algo similar ao encontrado por Lima (2007) e colaboradores para o óleo de babaçu, indicando assim que são ácidos graxos de massa moleculares semelhantes.

Após a síntese, a amostra foi submetida a leituras em UV-Vis em intervalos de 7, 30 e 57 dias para o acompanhamento da estabilidade oxidativa; os valores de absorbância estão apresentados na Tabela 1. O processo oxidativo é favorecido devido à presença de compostos insaturados nas matérias primas (óleo vegetal) utilizado no processo obtenção do biodiesel.

Tabela 1 – Período de armazenamento com as respectivas absorbâncias:

Dias de armazenamento	Abs 205 nm	Abs 232 nm	Abs 268 nm
7	0,019	0,025	0,027
30	0,018	0,037	0,015
57	0,022	0,018	0,011

Em 205 nm tem-se a absorbância característica dos ésteres alquílicos (biodiesel) e dos ácidos graxos livres (resultantes da oxidação do biodiesel). Observa-se que no primeiro momento observa-se uma tênue diminuição da absorbância nesse comprimento de onda que reflete o início do processo de degradação oxidativa dos ésteres. Como a degradação ocorre com

formação de ácidos carboxílicos, observa-se um aumento significativo de aproximadamente 22%, esse aumento é relativo à soma das absorvâncias de ácidos carboxílicos e de ésteres.

Adicionalmente, observou-se que em 232 nm, ocorre um aumento da absorvância entre 7 e 30 dias. Isso porque nesse comprimento de onda tem-se a absorvância características dos dienos conjugados que são produtos primários da oxidação dos ésteres alquílicos, esse incremento reflete a etapa de iniciação da reação radicalar de auto-oxidação do biodiesel. O posterior decréscimo dessa absorvância evidencia a etapa final de oxidação, em que se formam os produtos secundários e os radicais intermediários foram consumidos. Os produtos secundários de oxidação podem ter sua formação acompanhada pela absorvância em 268 nm comparada à absorvância em 232 nm. O valor inicial elevado da absorvância em 268 nm indica que produtos secundários de oxidação do óleo ainda estão presentes no produto final o que deixa claro a necessidade de outros processos de purificação do óleo usado de fritura.

Os resultados se mostram compatíveis com os de Prados e colaboradores (2005), que verificaram pelo mesmo método um tempo de prateleira para o biodiesel de sebo bovino de 21 dias. Apesar disso, novos tratamento devem ser feitos com o óleo usado de fritura para a obtenção de um biodiesel de qualidade e livre dos compostos de degradação do óleo.

## 6. CONCLUSÕES

É de grande importância o estudo da estabilidade oxidativa em biodieséis, uma vez que os produtos destes causam corrosão no motor e formação de depósitos nos filtros, que podem levar a obstrução e depreciação das peças do motor.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação Universidade Federal do Tocantins pelo apoio no trabalho realizado.

## REFERÊNCIAS

DABDOUB, M.J; Bronzel, J.L; Rampin, M.A. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova. Vol. 32, N. 3, 2009.

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**. Ilha Solteira – SP, 2010.

DOBEREINER, J; Baldani, V.L.D. **Biociência & Desenvolvimento. Novas Tecnologias Biocombustíveis – A utilização de combustíveis biológicos ou bioenergéticos**, 2000.

FERNANDES, R.K.M et al; **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento Sócio-ambiental**. Rio de Janeiro: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 2008.

FERREIRA, V.R.S; Passador, C.S. **O Cenário Sobre Biocombustíveis, Políticas Públicas e Sustentabilidade na Produção Científica Nacional e Internacional: a Internacionalização das Pesquisas do Brasil?** XXXVIII Encontro da ANPAD, Rio de Janeiro, 2014. julho de 2015.

JÚNIOR et al. **Acidez em óleos e gorduras vegetais utilizados na fritura**. Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. Toledo – PR, 2011.

LEVY, Gabriel. **A inserção de sebo bovino na indústria brasileira do biodiesel: análise sob a ótica da Economia dos Custos de Transação e da Teoria dos Custos de Mensuração**. 2011. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

LIMA, J. R. O; et al. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica.** Química Nova. Vol.30, N. 3, 2007.

LUO, M. et al. **Impact of some natural derivatives on the oxidative stability of soybean oil based biodiesel.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol.23, N.2, 2012.

MAZIVILA, S.J; **Fast Classification of different oils and routes used in biodiesel production using mid infrared spectroscopy and PLS2-DA.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol 26, n.4, 2015.

MENESES et al. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: Investigação dos parâmetros operacionais.** Química Nova. Vol. 35, N. 2, 2012.

PETROBRÁS – **Petróleo Brasileiro S.A.** <[www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br)>. Acesso em 23 de julho de 2015.

PRADOS, C. P.; FIGUEREDO, K. S. L.; RIBEIRO, I. H. S.; **Uso de sebo bovino como alternativa para a consolidação da produção de biodiesel no estado do Tocantins: Um estudo da estabilidade oxidativa via análises espectroscópicas no UV-vis.** Periódico Tchê Química, v. 12, N. 23, 90-99, 2015.