

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO E DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DE BIODIESEIS DERIVADOS DE BLENDDAS DE SEBO BOVINO COM ÓLEO DE SOJA

DIOGO MULLER DE OLIVEIRA¹
VINÍCIUS VENDRÚSCULO²
LUIZ ANTONIO MAZZINI FONTOURA³
DIEGO PAULO ONGARATTO⁴
FABRÍCIO FREDO NACIUK⁵

RESUMO

Biodieseis de óleo de soja e suas blendas com sebo foram obtidos por metodologia TDSP em diversas proporções, tendo seus pontos de entupimento de filtro a frio (PEFF) e estabilidade á oxidação (EO) determinados e correlacionados com o percentual da gordura na matéria-prima. Foram observados aumentos aproximadamente lineares tanto nos valores de EO quanto no PEFF com o aumento da proporção de sebo na mistura. Valores médios de PEFF de -5 e 8°C foram observados para o óleo de soja puro e sua blenda com 80% de sebo, respectivamente. Já a EO apresentou valores de tempo de indução de 4,58 e 13,6 h para as mesmas amostras.

Palavras-chave: Biodiesel, estabilidade oxidativa, ponto de entupimento de filtro a frio, óleo de soja, sebo.

ABSTRACT

Biodiesels of tallow and soy oil blends were obtained by TDSP methodology and had their oxidative stability (OS) and cold-filter plugging point (CFPP) determined and correlated to the fat content in the feedstock composition. OS and CFPP were increased linearly with fat tallow proportion in the feedstock. CFPP were determined as -5 a 8 °C to pure soy biodiesel and its blend with tallow (80 %) respectively. Induction times (OS) were found as 5,58 and 13,6 h to the same sample.

Keywords: Biodiesel, oxidative stability, cold-filter plugging point, soy oil, tallow.

¹ Acadêmico do Curso de Química da ULBRA - Bolsista PROBIT/FAPERGS

² Acadêmico do Curso de Química da ULBRA

³ Professor – Orientador do Curso de Química/ULBRA e pesquisador da Fundação de Ciência e Tecnologia (lmazzini@uol.com.br)

⁴ Químico, OLEOPLAN S/A

⁵ Acadêmico do PPGQ UNICAMP

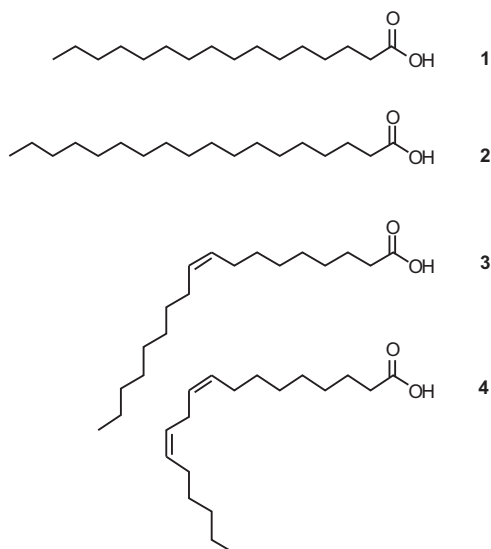
INTRODUÇÃO

Biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres graxos obtido por reação de transesterificação de óleos e gorduras (Marques et al., 2008). No Brasil, é adicionado ao diesel comercializado em uma proporção de 5 % (ANP, 2012).

Como combustível, o biodiesel apresenta características que lhe conferem vantagens sobre o diesel fóssil tanto do ponto de vista ambiental como o de eficiência funcional. É livre de compostos aromáticos e de enxofre, contribui menos para o efeito estufa, é biodegradável e obtido de fonte renovável. No aspecto econômico, permite a países importadores de petróleo tornarem-se menos dependentes do mercado externo, além de estimular a produção agrícola e o desenvolvimento rural. Com respeito ao desempenho, apresenta propriedades superiores ao diesel fóssil, como maiores ponto de fulgor, índice de cetano e poder lubrificante. Por fim, adapta-se ao motor diesel sem a necessidade de modificações mecânicas (PINTO et al., 2005; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MARQUES et al., 2008).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas como fontes graxas na obtenção de biodiesel. Óleos de soja, algodão, canola, girassol e palma, sebo bovino e banha suína são alguns exemplos (PINTO et al., 2005; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MARQUES et al., 2008). Óleos e gorduras são constituídos por triglicerídeos cujos grupos acilas apresentam, majoritariamente, de 16 a 20 carbonos. Exemplos são os ácidos palmítico, C16:0, esteárico, C18:0, oleico, C18:1 e linoleico, C18:2 (PINTO et al., 2005; REDA; CARNEIRO, 2007; MARQUES et al., 2008), (Figura 1).

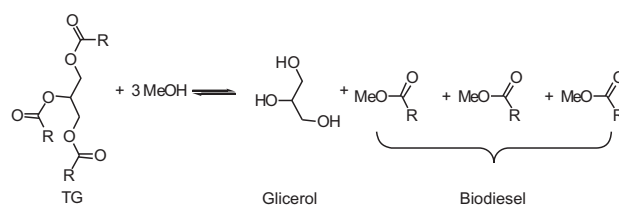
Figura 1. Estrutura dos ácidos palmítico (16:0) (1), esteárico (18:0) (2), oleico (18:1) (3) e linoleico (18:2) (4).



Óleos e gorduras diferem pelo estado físico que apresentam à temperatura ambiente. Óleos caracterizam-se por serem líquidos devido às ligações duplas *cis* presentes nas cadeias dos ácidos graxos esterificados ao glicerol. Já as gorduras são sólidas em virtude da alta taxa de saturação destas cadeias (REDA; CARNEIRO, 2007). Esta propriedade física também é afetada pelo tamanho da cadeia graxa: quanto mais longa, maior é a tendência à cristalização (KNOTHE, 2010).

Na reação de transesterificação, Figura 2, o triglicerídeo que constitui a matéria graxa sofre alcoólise na presença de um catalisador produzindo ésteres graxos, isto é, o biodiesel, e a glicerina. Álcoois como metanol e etanol são normalmente utilizados (PINTO et al., 2005; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MARQUES et al., 2008).

Figura 2. Obtenção de biodiesel por reação de transesterificação de triacilgliceróis.



A transesterificação pode ser conduzida sob catálise ácida ou alcalina em processos de um ou dois estágios, ou, ainda, por combinação de ambas em etapas consecutivas. A metodologia denominada *Transesterification Double Step Process* (TDSP) descrita por Samios e colaboradores (2009) utiliza um estágio sob catálise com KOH seguido de um segundo na presença de H₂SO₄. Essa metodologia foi aplicada a óleos de soja, linhaça e residuais, matérias-primas com alto teor de cadeias insaturadas, apresentando vantagens como rapidez, facilidade de execução, alta conversão da matéria-prima e ainda alta pureza do produto. Aplicada a triglicerídeos ricos em cadeias saturadas, sebo bovino, banha suína e azeite de dendê (ONGARATTO, 2010), mostrou-se igualmente eficiente.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável por regulamentar e fiscalizar o mercado de combustíveis automotivos no Brasil. Para o uso comercial do biodiesel, a agência determina um conjunto de especificações e padrões de qualidade (ANP, 2012). As especificações podem ser divididas em três grupos: propriedades físicas, como a massa específica e a densidade, composição,

como o teor de ésteres, glicerina livre e total ou metanol e de desempenho, como a estabilidade à oxidação e o ponto de entupimento de filtro a frio.

A estabilidade à oxidação do biodiesel é uma propriedade que está ligada diretamente à quantidade e ao tipo de ligações duplas existentes nas cadeias dos ésteres. Hidrogênios em posições alílicas e *bis*-alílicas tendem a reagir por processos radicalares com o oxigênio (KNOTHE, 2005; KNOTHE, 2008; JAIN; SHARMA, 2010; DANTAS, et al., 2011). Hidrogênios *bis*-alílicos também tendem a reagir mais facilmente que os de posições alílicas. De fato, o linolenato e o linoleato apresentam, respectivamente, duas e uma posição *bis*-alílica, e oxidam-se aproximadamente 100 e 40 vezes mais rapidamente que o oleato (KNOTHE, 2005; KNOTHE, 2010). O resultado direto destas reações é a formação de hidroperóxidos que, devido à sua instabilidade, degradam-se em uma variedade de produtos secundários de oxidação como aldeídos e ácidos carboxílicos, por exemplo. Este tipo de reação também é acelerado pela presença de luz, metais e temperatura elevada (KNOTHE, 2007). A fim de avaliar esta propriedade, a ANP utiliza como parâmetro o tempo de indução medido através do equipamento *Rancimat* (ANP, 2012), segundo a norma EN 14112 (2003). Este ensaio visa medir a resistência do biodiesel à oxidação ao passar uma corrente de ar aquecido por uma quantidade conhecida de amostra. A degradação dos ésteres gera produtos de menor massa molecular que são forçados a atravessar uma solução aquosa. A condutividade desta solução é medida constantemente até que ocorra um aumento brusco. Este tempo é chamado tempo de indução. Quanto mais alto, maior a estabilidade da amostra. A ANP exige tempos de indução mínimos de 6 h (ANP, 2012).

Em regiões de clima mais frio, as baixas temperaturas provocam o surgimento de cristais no biodiesel. Esta tendência cresce à medida que aumenta a quantidade de cadeias saturadas, como nas gorduras. Esta cristalização pode criar problemas no motor, como o entupimento de filtros e bicos injetores (MARQUES et al., 2008; KNOTHE, 2008). Como forma de se avaliar as propriedades do biodiesel a baixas temperaturas, o ensaio utilizado pela ANP é o de ponto de entupimento de filtro a frio (ANP, 2012), segundo norma ASTM 6371-05 (2005). Neste caso, é verificada a mais alta temperatura na qual dado volume do combustível é impedido de atravessar um filtro padrão. Na região sul do Brasil, onde o controle é mais restritivo, o valor máximo neste ensaio varia de 5°C nos meses mais frios até 14°C nos meses mais quentes (ANP, 2012).

Biodiesel derivado de gorduras como o sebo e a banha apresentam boa estabilidade à oxidação mas elevado

ponto de entupimento de filtro à frio. Quando derivado de óleos como o de soja, por outro lado, a tendência a cristalizar diminui, visto que o teor de cadeias saturadas é mais baixo, mas aumenta a tendência a degradação por ação do ar. Biodiesel derivado de misturas de soja e sebo podem, portanto, apresentar melhoria de desempenho (TEIXEIRA, et al. 2010).

Neste trabalho, foram obtidos biodieseis de sebo e suas blends com óleo de soja por metodologia TDSP em diversas proporções. Seus pontos de entupimento de filtro a frio e estabilidade à oxidação foram determinados e correlacionados com o percentual da gordura em cada blenda.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram submetidas à reação de transesterificação óleo de soja (Primor) e sebo bovino. Este último foi adquirido no mercado local de Porto Alegre e foi submetido a um aquecimento a 90°C até a separação em duas fases. O sebo fundido foi separado das proteínas por filtração a pressão reduzida. Foram utilizados os seguintes reagentes e solventes: KOH (Vetec, 85%), H₂SO₄ (Quimex, 18 mol L⁻¹), MeOH PA (Vetec), EtOH PA (Vetec), heptano PA (Vetec) e solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O padrão usado foi o heptadecanoato de metila (Fluka, 99,5 %).

O índice de acidez foi determinado por titulometria (ONGARATTO, 2010). O procedimento consistiu em pesar aproximadamente 10 g de matéria-prima e dissolver em 50 mL de etanol previamente neutralizado. Na mistura bifásica, foram adicionadas 4 gotas de fenolftaleína e a titulação foi realizada sob aquecimento com NaOH aq. 0,1 mol L⁻¹ até a persistência da primeira coloração levemente rosa por 30 s. O índice de acidez foi expresso em mg de KOH por g de amostra após realizadas as titulações em triplicata de cada matéria-prima.

As transesterificações foram realizadas segundo o protocolo descrito por Samios e colaboradores (2009). As reações foram conduzidas em reator de refluxo de 1,2 L com temperatura e agitação controladas. O reator foi carregado com *ca* 300 mL de matéria-prima fundida, pesada e homogeneizada, seguidos de 120 mL de uma solução de KOH em álcool metílico com concentração 25 mg mL⁻¹. A mistura foi deixada em agitação de 400 rpm, a 65 °C, por 1 h. A seguir, foi introduzida no reator uma mistura de 180 mL de álcool metílico com 4,5 mL de H₂SO₄ 18 M. A mistura foi deixada nas mesmas condições iniciais por mais 1 h. Ao término do tempo, a mistura reacional foi filtrada e levada ao rotavapor para a eliminação do metanol excedente. A mistura de glicerina e biodiesel foi então transferida para um funil

de separação. A fase inferior, a glicerina, foi separada e o biodiesel lavado com água deionizada a 90 °C (2 x 100 mL). Após a lavagem, o produto foi mais uma vez levado ao rotavapor para eliminação dos voláteis. As transesterificações foram realizadas a partir das matérias-primas puras ou na forma de blendas de óleo de soja com sebo nas seguintes proporções: 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80. Dois conjuntos de experimentos foram executados.

Para a determinação da pureza (EN 14103, 2003) e composição, foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC 2010 Shimadzu equipado com detector por ionização em chama (FID), injetor automático AOC 20i e coluna OV-CARBOWAX 20M (30 m x 320 µm x 0,25 µm). A temperatura inicial de forno foi de 160 °C com taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹, chegando a uma temperatura final de 230 °C. Um volume de 1,0 µL foi injetado automaticamente no modo *split* (10:1). O gás de arraste utilizado foi He com vazão de 2 mL min⁻¹. Heptadecanoato de metila (C17:0) foi usado como padrão interno. Amostras sem a adição do padrão interno foram usadas como branco. A composição foi determinada por normalização da área de uma amostra sem a presença do padrão interno. Os constituintes foram identificados pelos tempos de retenção de seus picos, por comparação com aqueles obtidos para soluções individuais de padrões autênticos.

A estabilidade à oxidação foi determinada pelo método Rancimat, padronizado pela norma EN 14112 (2003). Os ensaios foram realizados pela empresa Oleoplan em Veranópolis e na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). O ponto de entupimento de filtro a frio foi determinado segundo a norma EN 116 (2003). Os ensaios foram realizados pela Oleoplan em Veranópolis.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os índices de acidez do sebo e do óleo de soja foram estimados em 2,08 e 0,069 mg KOH g⁻¹ de amostra respectivamente. A literatura não recomenda a transesterificação por catálise alcalina naquelas matérias-primas com índice de acidez superior a 1,5 mg KOH g⁻¹, pois a presença de ácidos consome o catalisador e torna a reação mais lenta, além de formar sabão, o que dificulta

a separação do biodiesel e da glicerina (MARQUES et al., 2008). Embora o sebo utilizado apresente acidez ligeiramente mais alta, as reações de transesterificação levaram a resultados comparáveis aos do óleo de soja.

As matérias-primas puras e suas blendas foram transesterificadas nas condições da TDSP. A separação das fases foi rápida e fácil, levando ao isolamento do biodiesel com aparência límpida e de cor amarela característica.

A pureza de cada amostra foi determinada por cromatografia gasosa com padronização interna e calibração por um ponto. A presença de heptadecanoato de metila no biodiesel de sebo exigiu a correção da área do pico do padrão interno. Neste caso, a área do padrão interno do cromatograma da amostra adicionada é subtraída da área do pico de mesmo tempo de retenção no cromatograma da amostra branca. A ANP (2012) exige uma pureza igual ou superior a 96,5 % para o biodiesel comercializado no país. Os resultados são apresentados na Tabela 1 e correspondem às médias de dois conjuntos de experimentos.

Tabela 1. Obtenção de biodiesel de sebo, óleo de soja e suas blendas: pureza (P), rendimento (R) e conversão (C).

Sebo (%)	P (%)	R (%)	C (%)
100	96,7	97,2	94,0
80	98,1	94,1	92,2
60	99,2	95,6	94,9
40	100,0	97,0	97,0
20	99,1	97,2	96,3
0	98,7	98,0	96,7

Em todos os casos, a pureza (P) foi encontrada acima do valor mínimo exigido pela ANP. O rendimento bruto (R) expressa a massa de biodiesel obtida com relação à massa da matéria-prima utilizada. Valores entre 94 e 98 % foram observados. Por fim, a taxa de conversão corresponde ao rendimento corrigido pela pureza. Como a pureza é alta, a conversão é ligeiramente inferior aos rendimentos brutos e confirmam a eficiência do processo utilizado.

As composições dos biodieseis são apresentadas na Tabela 2.

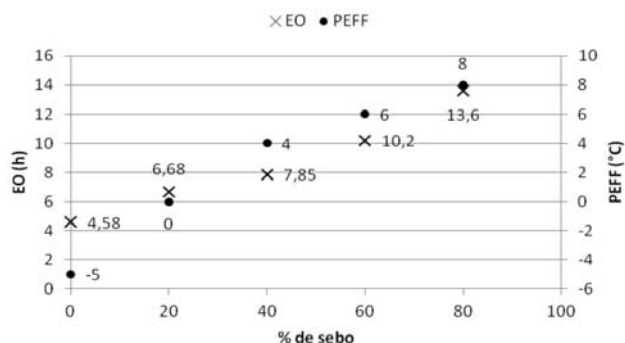
Tabela 2. Composição do biodiesel de sebo e suas blends com óleo de soja (%): miristato de metila (C14:0), palmitato de metila (C16:0), palmitoleato de metila (C16:1), estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3).

Sebo (%)	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
100	2,5	25,1	4,1	1,3	14,0	43,2	1,1	0,6	8,3
80	2,7	21,7	3,3	1,0	11,3	36,5	12,3	1,7	9,7
60	2,0	18,5	2,5	1,4	9,0	33,4	22,4	2,4	8,7
40	1,4	16,2	1,8	0,6	6,9	31,5	31,8	3,9	6,6
20	0,6	13,6	0,8	0,4	4,5	28,8	42,9	4,4	4,3
0	0,0	10,8	0,1	0,0	3,0	26,1	54,7	5,5	2,8

O biodiesel de sebo é constituído por 49 % de cadeias insaturadas sendo menos do que 2 % delas poliinsaturadas. Os teores de linoleato (C18:2) e linolenato (C18:3) cresce à medida que a proporção do sebo diminui na composição da matéria-prima. No biodiesel de óleo de soja, por sua vez, o teor total de insaturados chega 86 % com 60 % de poliinsaturados.

A estabilidade à oxidação (EO) expressa como tempo de indução em horas e o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) são apresentados na Figura 3 em função da composição da blenda que constituiu a matéria-prima.

Figura 3. Estabilidade oxidativa (EO) e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) de biodieseis de soja e suas blends com sebo.



A EO varia entre 4 e 14 h e segue o comportamento esperado, isto é, cresce à medida que aumenta o teor de sebo na blenda. A ANP exige um tempo de indução igual ou superior a 6 h, o que somente não é alcançado no biodiesel de óleo de soja puro. A adição de 20 % de sebo ao óleo já foi suficiente para que o biodiesel obtivesse a estabilidade à oxidação necessária. De fato, a adição de sebo à matéria-prima faz baixar não apenas o total de cadeias insaturadas, mas, principalmente, o teor das poliinsaturadas, mais suscetíveis à ação do ar.

O PEFF, por sua vez, também mostrou valor crescente com o teor do sebo na blenda. A maior concentração de cadeias saturadas determina a tendência à formação de microcristais mesmo a temperaturas mais elevadas. Temperaturas no intervalo de -5 a 8 °C foram observadas.

Para meses do verão, quando o PEFF pode alcançar até 14 h nas regiões mais frias, todas as composições atenderiam à especificação. Nos meses de frio, entretanto, adições de sebo superiores a 40 % levariam a um biodiesel não conforme às exigências da legislação.

CONCLUSÕES

A metodologia TDSP mostrou-se eficiente na síntese de biodiesel em todas as proporções de matérias-primas estudadas. A estabilidade oxidativa cresceu com o aumento de sebo no óleo de soja, apresentando tempos de indução superiores a 6 h a partir da mistura de 20% do primeiro. O PEFF se mostrou também crescente com a adição de gordura ao óleo de soja. Para não ultrapassar o limite máximo estabelecido pela ANP na região sul no inverno, onde o controle é mais rigoroso, a proporção máxima de sebo na blenda com óleo de soja deve ser entre 40 e 60 %.

AGRADECIMENTOS:

À FAPERGS pela bolsa PROBITI e à Fundação de Ciência e Tecnologia e à OLEOPLAN S/A pelas análises.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução n. 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Poder Executivo, Brasília, DF, 18 maio 2012. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 18 jul. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6371 – 05:** Standard test method for cold filter plugging point of diesel and heating fuels. [S.l.]: ASTM, 2005.

- DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773-778, 2011.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14112** – Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN14103** - Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.
- JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1937-1947, 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.
- _____. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- _____. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy Fuels**, v. 22, p. 1358-1364, 2008.
- _____. Biodiesel: Current Trends and Properties. **Topics in catalysis**, v. 53, p. 714-720, 2010.
- Marques, M. V. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Analytica**, São Paulo, n. 33, p. 72-87, fev./mar. 2008.
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.
- Ongaratto, D. P. **Obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino, banha suína e óleo de dendê por metodologia TDSP**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2010.
- Pinto, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.
- Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Analytica**, São Paulo, v. 1, n. 27, p. 60-62, fev./mar. 2007.
- Samios, D. et al. Transesterification Double Step Process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599-605, 2009.
- Teixeira, L. S. G. et al. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 438-441, 2010.