

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE OLEO RESIDUAL DE FRITURA POR ESPECTOFOTOMETRIA DE UV-VIS

Luana B. Damasceno¹; Mauricio D. Lima²; Lucas C. Silva³; Maria Vanderly N. Cavalcante⁴; Francisca I. P. de Oliveira⁵; Maria A. de S. Rios⁶

¹luanabd@alu.ufc.br; ²mauricio.dorneles@alu.ufc.br; ³lucascostazeus@live.com; ⁴vanderlyjc@gmail.com; ⁵imylena@yahoo.com.br; ⁶alexandrarios@ufc.br

Palavras-Chave: Transesterificação; RMN; Oxidação.

Introdução

As reservas globais de petróleo exploradas em 2019 foram de 1,73 trilhão de barris, havendo previsões que até 2030 não haja mais petróleo no mundo, levando muitos países a buscarem suas autonomias no desenvolvimento de energia limpa por meio de diversas biomassas (LI *et al.*, 2023). Em 2005, por meio da lei 11.097 ocorre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Com o passar dos anos o percentual de biodiesel no diesel tem aumentado gradativamente, dessa forma, o diesel que chega aos postos de todo o país tem 14% de biodiesel desde março de 2024, com projeção de 15% para 1º de março de 2025 (Ministério de Minas e Energias, 2024).

A produção de biodiesel em 2023 foi de 7,5 bilhões de litros devendo chegar a 8,9 bilhões de litros em 2024 e 10,1 bilhões em 2025, levando em conta o atual cronograma do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE (Campos Jr., 2024). Em se tratando da diversidade de matérias-primas para produção de biodiesel, a soja apresenta indiscutível potencial, representando mais de 65% da produção nacional. Apesar da grande oferta de soja no Brasil, a obtenção de biodiesel por meio de diferentes fontes faz-se necessária, uma vez que sendo o biodiesel de soja um biocombustível de primeira geração, pode competir com a produção de alimentos e consequentemente, contribuir para que a cotação dessa *commodity* se mantenha sempre em níveis elevados (EPE, 2023; Rodrigues, 2021).

Neste sentido, surge como estratégia a investigação da potencialidade de outras fontes graxas para produção de biodiesel, tendo-se como exemplo, o óleo de fritura usado. Segundo a *Oil World* (2024), o Brasil produz cerca de 9 bilhões de litros de óleos vegetais por ano, dos quais 1/3 corresponde aos óleos comestíveis. Do quantitativo utilizado no setor comestível, de acordo a Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de Óleo Comestível (Ecóleo), menos de 1% é coletado. Nesse sentido, em decorrência da quantidade ínfima que é coletada, um grande percentual de óleo vegetal usado, em especial o óleo de fritura, é descartado de forma incorreta, tornando-se um potencial poluidor para as águas superficiais, obstruindo as tubulações das redes coletoras de esgoto e dificultando os processos de tratamento nas Estações de Tratamento de Esgoto – ETEs (Melo *et al.*, 2023).

De acordo com a Resolução nº 920 (4.4.2023) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o teor de ésteres deve ser no mínimo 96,5% (m/m). Para avaliação da conversão em ésteres metílicos utilizou-se a Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H), que tem se tornado um dos principais instrumentos de avaliação de óleos vegetais e conversão destes em ésteres metílicos e etílicos, tendo como vantagens do método tem-se a não necessidade de calibração e padronização de cada nova amostra (Rodrigues *et al.*, 2021; Braga *et al.*, 2024).

Por se tratar de uma mistura de ésteres de ácidos graxos insaturados e saturados, o biodiesel apresenta susceptibilidade à oxidação (Nadaleti, 2015). Sendo a mesma a principal responsável pela formação de produtos indesejáveis decorrentes da degradação do biodiesel, da elevação do índice de acidez e consequentes não conformidades deste combustível (Almeida,

2015). Nesse contexto a pesquisa abordou o monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel utilizando um equipamento de oxidação acelerada de bancada e espectroscopia UV-Vis, a qual apresenta boa sensibilidade, baixo custo de análise, fácil operação e equipamentos robustos. A oxidação do biodiesel inicia por um mecanismo radicalar, no qual um átomo de hidrogênio é removido ($RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$) do carbono alílico da molécula de ácido graxo, em condições favorecidas pela luz e calor. Na sequência, tem-se as etapas de propagação nas quais são formados os peróxidos ($ROO\cdot$) e hidroperóxidos ($ROOH$), denominados produtos primários de oxidação, que apresentam ocorrência de dienos e trienos conjugados, permitindo o acompanhamento de tais espécies em determinados comprimentos de onda do espectro ultravioleta.

Além disso, foi avaliado o uso de aditivos antioxidantes da classe aminado, que são agentes químicos que ao serem adicionados a um material orgânico (óleos, gorduras, lubrificantes, combustíveis e alimentos), atuam no sentido de inibir a oxidação de tais substratos, atuando preferencialmente na inativação dos produtos intermediários de oxidação e consequentemente, aumentando a vida útil dos referidos substratos orgânicos (Mazzeto, 2009)

Material e métodos:

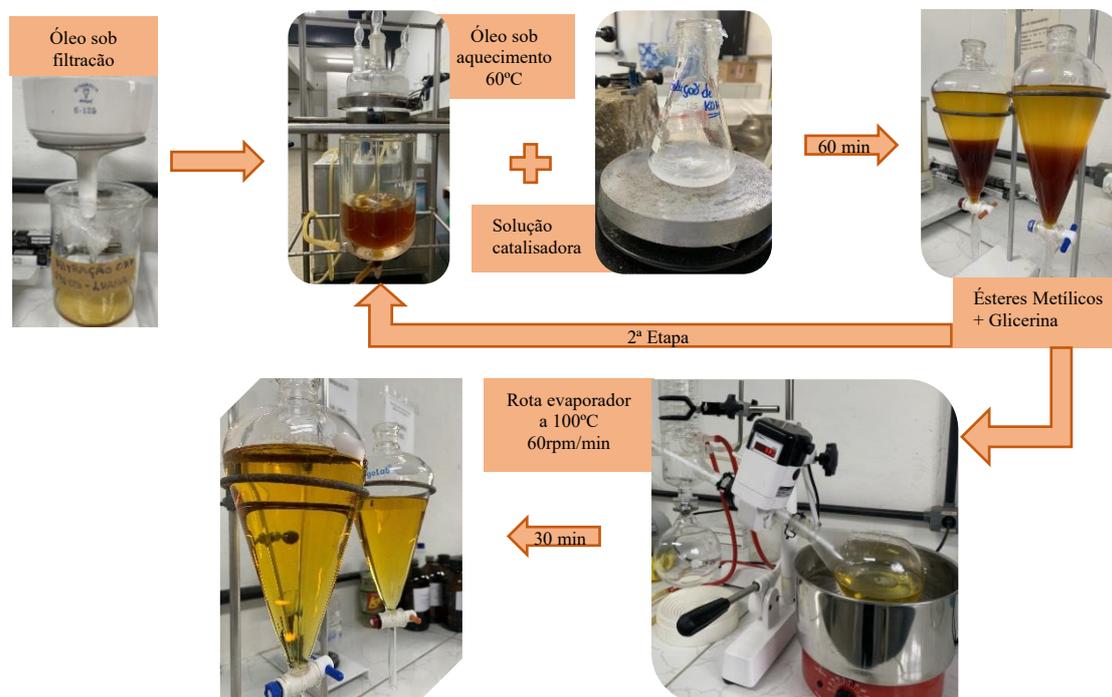
O óleo residual de fritura foi coletado em uma residência, o qual foi acondicionado em garrafas PET, identificado e em seguida, filtrado com a utilização de papel filtro e funil. Posteriormente, o índice de acidez e de saponificação foram realizados a fim de calcular o quantitativo de KOH e metanol a ser usado na obtenção de biodiesel. Para realização dos mesmos se utilizou a metodologia descrita no manual de métodos físico-químicos do Instituto Adolfo Lutz (2008).

O biodiesel foi obtido por meio do processo de transesterificação metílica, utilizando catalise básica, com o hidróxido de potássio (KOH). O primeiro processo foi realizado utilizando-se uma razão molar óleo/metanol de 1:6 e a quantidade de catalisador de 1,5% (KOH) em relação a massa de óleo. Já no segundo processo utilizou-se 15% de metanol, em relação a massa de biodiesel obtida no primeiro processo e 0,5% de KOH em massa. A expressão matemática utilizada para os cálculos foi:

$$m_{álcool} (g) = \frac{2 * m_{óleo} * MM_{álcool} * (IS - IA)}{MM_{KOH} * 1000} \quad (\text{Equação 1})$$

Inicialmente a massa de óleo foi transferida para um reator de vidro e aquecida à 60 °C com o auxílio de um banho termostático. Simultaneamente, a solução KOH + MeOH foi preparada e homogeneizada. Após o acréscimo da solução catalisadora na amostra pré-aquecida marcou-se 1 hora. Decorrido o tempo a mistura reacional foi transferida para um funil de decantação (ésteres metílicos e glicerina), após completa separação de fases a glicerina foi retirada e deu-se início a segunda síntese seguindo as mesmas etapas descritas anteriormente. Por fim, foi feito o procedimento de lavagem e rotaevaporação. O procedimento experimental foi resumido no fluxograma apresentado na Figura 1.

Figura 1- Fluxograma geral para obtenção do biodiesel de óleo residual de fritura



Fonte: Autores (2024).

Em relação as caracterizações físico-químicas foi realizado índice de acidez (mg KOH/g) (Zenebon, 2005), massa específica a 20 °C (kg/m³, ASTM D 1298-12b 2017), viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D7042) e para cálculo do teor de éster (% massa), foi utilizado Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H), espectrômetro avance DRX 500 MHz (Bruker) e clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente, usando a Equação 2.

$$\text{Conversão (\%)} = 100 * \left(\frac{IME/3}{IxCH_2/2} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

A estabilidade oxidativa foi observada utilizando um sistema de oxidação de bancada (sob patente BR 10 2014 032180 2 A2) em uma temperatura de 110 °C, em amostras sem e com antioxidante (2,4,6 - tri (dimetilaminoetil) fenol). Após 13 h as amostras foram diluídas em etanol (concentração de 1000 mg/kg) e feita uma varredura (200 a 500nm) em UV-Vis *spectrophotometer* (modelo UV-2600, SHIMADZU), em uma velocidade de 2 nm/s.

Resultados e Discussão

Dentre os parâmetros regulamentados pela ANP avaliou-se o índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, teor de ésteres e estabilidade oxidativa. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das análises do Biodiesel de Óleo Residual de Fritura (BORF)

Propriedade	BORF (SO) ¹	Limites ²
Índice de Acidez (mg KOH/g), máx.	0,43	0,50
Massa Específica (20°C, kg/m ³)	881,05	850-900
Viscosidade Cinemática (40°C, mm ² /s)	4,15	3,0-5,0
Teor de Éster (%), min.	82,35	96,5

¹Biodiesel de óleo residual de fritura sem oxidação; ²Resolução ANP n° 920/2023.

Fonte: Autores (2024).

Alguns parâmetros também foram analisados após o processo de oxidação acelerada, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros BORF pós oxidação

	BORF			Limites ⁴
	SO ¹	CO(DMP-30) ²	CO(Puro) ³	
Índice de Acidez (mg KOH/g), máx.	0,43	0,91	3,08	0,50
Massa Específica (20°C, kg/m ³)	881,00	881,05	896,53	850-900
Viscosidade Cinemática (40°C, mm ² /s)	4,15	4,17	5,73	3,0-5,0

¹Biodiesel de óleo residual de fritura antes da oxidação; ²Biodiesel de óleo residual de fritura depois da oxidação com antioxidante; ³Biodiesel de óleo residual de fritura depois da oxidação sem antioxidante; ⁴Resolução ANP n° 920/2023.

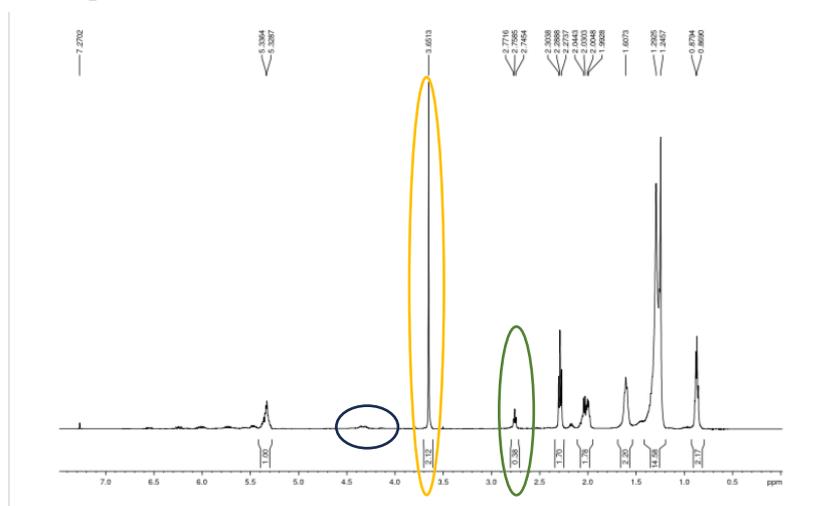
Fonte: Autores (2024).

Em relação ao Índice de Acidez, Massa específica e Viscosidade cinemática os resultados para o BORF (SO) e BORF CO(DMP-30) se encontram dentro do limite estabelecido pela ANP Resolução n° 920/2023.

Teor de ésteres

Em relação ao teor de ésteres, o cálculo foi baseado em um espectro de Ressonância Nuclear de Prótons (RMN¹H) com foco nas regiões referentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres e aos prótons metilênicos α -carbonílicos, Figura 2.

Figura 2- Espectro de RMN¹H do BORF



Em azul deslocamento químico referente aos hidrogênios metilênicos; em amarelo deslocamento referente hidrogênios metoxílicos dos ésteres; em verde sinal referente aos prótons metilênicos α -carbonílicos.

Fonte: Autores (2024).

Com o auxílio do espectro pode se observar que ainda há presença de glicerina no biodiesel produzido, que pode ser observada no deslocamento químico referente aos hidrogênios metilênicos da sequência glicéridica (~ 4,13 – 4,31 ppm). Para avaliação da conversão em ésteres metílicos foram utilizados os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres (~ 3,7 ppm), sinal que aparece em decorrência da formação do biodiesel, e aos prótons metilênicos α -carbonílicos (~ 2,2 – 2,4 ppm), adjacentes à carbonila (C=O). Logo, esse sinal é escolhido por estar presente em todas as moléculas de derivados de triglicerídeos, inclusive os monos e diglicerídeos (Ruschel *et al.*, 2016; Damasceno *et al.*, 2024).

O resultado obtido mesmo abaixo do determinado pela ANP se mostra favorável, visto que o óleo utilizado como matéria prima passou por um processo térmico o que gera oxidação e aumento da acidez.

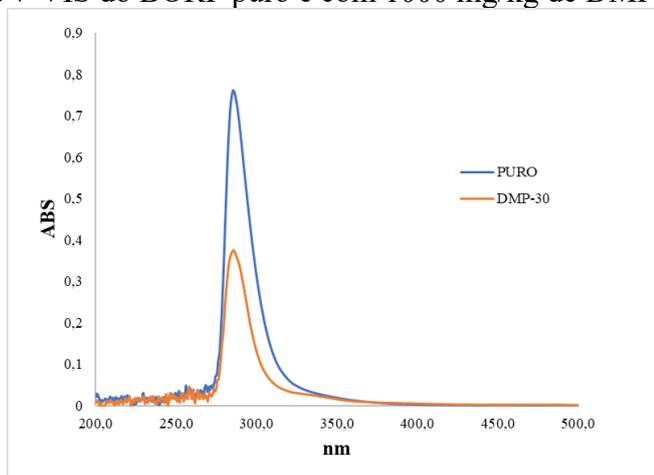
Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa é um parâmetro fundamental para a qualidade do produto, pois ao sofrer oxidação o biodiesel sofre alteração nos parâmetros que foram previamente analisados, como pode ser observado na Tabela 2.

O monitoramento da estabilidade oxidativa da amostra foi realizado em um sistema de oxidação acelerada de bancada associado a um espectrofotômetro UV-Vis através da inspeção do aumento dos máximos de absorvância em aproximadamente 280 nm, que corresponde ao transição $n \rightarrow \pi^*$, onde um elétron de um orbital não ligante localizado próximo ao átomo de oxigênio é excitado para um orbital antiligante ao redor do cromóforo carbonila (C = O), característico de produtos de oxidação secundária, como α -dicetonas ou cetonas insaturadas. A Figura 3 mostra que o aumento da absorvância em torno de 280 nm corresponde à formação de produtos de oxidação resultantes da degradação do biodiesel de ORF.

Como alternativa para diminuir a oxidação fez se o uso do estabilizante 2,4,6 - tri (dimetilaminoetil) fenol, conhecido como DMP-30. Os compostos orgânicos amina tem sido eficientes eliminadores de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), protegendo o biodiesel contra a formação de compostos que possuem o cromóforo carbonila (Braga *et al.*, 2024). Na Figura 3 pode se observar que o uso do mesmo diminuiu consideravelmente a absorvância máxima, reduzindo efetivamente produtos formados durante a fase de terminação, como cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, entre outros que possuem o cromóforo carbonil (C = O) em suas estruturas. Além disso, pelos resultados apresentados na Tabela 2, o uso do antioxidante também diminuiu a acidez, viscosidade e massa específica quando comparada o BORF oxidado (CO (puro)).

Figura 3 - Espectro UV-VIS do BORF puro e com 1000 mg/kg de DMP-30, em etanol.



Fonte: Autores (2024).

Conclusões

Diante do exposto, o óleo residual de fritura apresenta potencial significativo para a produção de biodiesel, apresentando a maioria dos parâmetros de acordo com a norma da ANP. Em relação ao teor de ésteres seria interessante o desenvolvimento de uma possível metodologia de síntese em três etapas ou um pré-tratamento no óleo a fim de aumentar o % da conversão e remover o sinal correspondente aos hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica do produto. Porém, vale ressaltar que o uso do óleo residual de fritura se mostra bastante favorável em virtude da possibilidade de mitigar a poluição causada pelo descarte inadequado do mesmo e diminuição do custo de pesquisa.

Por fim, a utilização do equipamento de oxidação acelerada de bancada em conjunto com a espectrofotometria de UV-VIS se mostrou adequada para acompanhar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Por meio do espectro foi possível visualizar a formação dos produtos de oxidação gerados da degradação do biodiesel e avaliar a influência do antioxidante aminado na amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (313647/2020-8; 310037/2023-9; 402757/2023-8); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21), FINEP, CAPES (Código de Financiamento 001), ao NPL/UFC e ao CENAUREMN.

Referências

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da Oxidação do Biodiesel Etilico de Milho por Meio de Técnicas Espectroscópicas**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2007.

BRAGA, E. *et al.* 1H NMR and UV-Vis as Analytical Techniques to Evaluate Biodiesel Conversion and Oxidative Stability. **Fuels**, v. 5, p. 107–122, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/fuels5010007>. Acesso em: 5 maio 2024.

CAMPOS JR., G. Setor de biodiesel diz ter como atender aumento na mistura para 20%. **PODER 360**, 21 fev. 2024. Disponível em: <https://www.poder360.com.br/poder-energia/energia/setor-de-biodiesel-diz-ter-como-atender-aumento-na-mistura-para-20/>. Acesso em: 5 maio 2024.

DAMASCENO, L. *et al.* Ressonância Magnética Nuclear de Próton como Ferramenta Analítica para Avaliação da Conversão em Ésteres Metílicos. **Revista de Ciência e Tecnologia (RCT)** 2024, v.10. <https://doi.org/10.18227/2447-7028rct.v107718>

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **ANÁLISE de Conjuntura dos Biocombustíveis 2022**. 2023 Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2022>. Acesso em: 5 maio 2024.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.

LI, Y. *et al.* The dilemma and potential development of biodiesel in China - In view of production capacity and policy. **Energy for Sustainable Development**, v. 75, p. 60-71, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esd.2023.05.005>. Acesso em: 5 maio 2024.

MAZZETTO, S. R. *et al.* Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 732-741, 2009.

MELO, F. L. *et al.* Can residual frying oil be an alternative to traditional sources of vegetable oils for sheep diets. **Small Ruminant Research**, v. 227, p. 107067, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2023.107067>. Acesso em: 5 maio 2024.



MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **MISTURA de 14% de biodiesel no diesel começa a valer nesta sexta-feira 29 fev. 2024.** Disponível em: <https://encurtador.com.br/ahLR0>. Acesso em: 5 maio 2024.

NADALETI, W. C. *Blendas de Biodiesel: Síntese, Otimização e Estabilidade Termo-Oxidativa*. 1ª ed., Editora All Print, 2015.

Oil World. **Independent Global Market Analyses & Forecasts Since 1958**. Disponível em: <https://www.oilworld.biz>. Acesso em: 24 abr. 2024.

RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100197, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100197>. Acesso em: 5 maio 2024.

RUSCHEL, C. F. C. *et al.* Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Química Nova**, V. 39, (3), 267-272, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160018>

ZENEON, Odair *et al.* *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.