



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

MARIA EUGENIA PETENUCI

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO GORDUROSO  
AGROINDUSTRIAL E ESTUDOS DE SUA APLICAÇÃO NA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E REFINO QUÍMICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AMBIENTAL

**DOURADOS/MS  
FEVEREIRO/2013**

MARIA EUGENIA PETENUCI

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL  
E ESTUDOS DE SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO BIODIESEL E  
REFINO QUÍMICO**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. GUSTAVO GRACIANO FONSECA**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração em Tecnologia Ambiental.

**DOURADOS/MS**

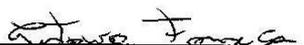
**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD**

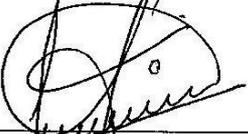
363.7 P477c	<p>Petenuci, Maria Eugênia. Caracterização de resíduo gorduroso agroindustrial e estudos de sua aplicação na produção biodiesel e refino químico / Maria Eugênia Petenuci. – Dourados, MS : UFGD, 2013. 68 f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Gustavo Graciano Fonseca. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Resíduos industriais. 2. Resíduo gorduroso I. Título.</p>
----------------	--



## Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Caracterização de Resíduo Gorduroso Agroindustrial e Estudos de Sua Aplicação na Produção de Biodiesel e Refino Químico”**, de autoria de **Maria Eugênic Petenuci**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gustavo Graciano Fonseca  
(Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jesui Vergilio Visentainer  
Membro Examinador (UEM)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Orlando Moreira Junior  
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 14 de fevereiro de 2013.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”

Albert Einstein

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço,

A Deus, força onipotente e onipresente, que tudo vê e sabe.

Aos meus pais e irmão pelo incentivo e me ensinarem que tudo nesta vida é possível.

Ao meu amor, Ricardo, pelo incentivo e compreensão de que os domingos no clube seriam impossíveis.

Ao professor Gustavo Graciano Fonseca, por ter acreditado no meu trabalho, debitado sua confiança em mim, pelo direcionamento e ser um ombro amigo nos momentos difíceis do caminho.

Aos meus amigos do mestrado, Cinthia, Janina, Roberto pelos ensinamentos, amizade e muitas risadas. A Mariana Lara que me introduziu no mundo do biodiesel e se tornou uma grande amiga.

A empresa Biocar por permitir a realização dos trabalhos no seu laboratório e em especial ao Rogério, Carol e André.

A todos os meus amigos e colegas, que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	v
ANEXO .....	vi
Resumo .....	vii
Abstract .....	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
1.1 Objetivos .....	1
2. REVISÃO .....	2
2.1 Resíduos .....	2
2.2 Óleos e gorduras .....	2
2.3 Biodiesel .....	4
2.3.1 <i>Introdução do biodiesel no Brasil</i> .....	4
2.4 Transesterificação .....	5
2.4.1 <i>Processo químico</i> .....	5
2.4.2 <i>Catalisadores</i> .....	6
2.5 Aspectos de qualidade do biodiesel .....	9
2.6 Referências .....	11
3. CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL .....	14
3.1 Introdução .....	15
3.2 Materiais e métodos .....	16
3.2.1 <i>Fonte do resíduo gorduroso agroindustrial</i> .....	16
3.2.2 <i>Coleta do resíduo gorduroso</i> .....	16
3.2.3 <i>Caracterização do resíduo gorduroso e avaliação da estabilidade química</i> .....	17
3.3 Resultados e discussão .....	18
3.4 Conclusões .....	26
3.5 Referências .....	27
4. PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL .....	31
4.1 Introdução .....	31

4.2 Materiais e métodos .....	33
4.2.1 Preparo do biodiesel metílico e etílico.....	33
4.2.2. Produção de biodiesel com as melhores condições operacionais em processo descontínuo.....	34
4.2.3. Determinações realizadas para biodieseis metílico e etílico e monitoradas durante o armazenamento de 150 dias.....	35
4.3 Resultados e discussões.....	35
4.3.1 Obtenção de biodiesel metílico .....	35
4.3.2 Obtenção de biodiesel etílico .....	38
4.3.3 Monitoramento da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de resíduo gorduroso .....	42
4.3.3 Monitoramento da estabilidade oxidativa de biodiesel etílico de resíduo gorduroso .....	45
4.4 Conclusões.....	48
4.5 Referências .....	49
5. ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO REFINO QUÍMICO DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL.....	53
5.1 Introdução .....	54
5.2 Materiais e métodos .....	55
5.2.1. Coleta do resíduo gorduroso.....	55
5.2.2 Refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial .....	55
5.2.3 Caracterização dos produtos obtidos no refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial.....	57
5.3 Resultados e discussão.....	58
5.4 Conclusões.....	65
5.5 Referências .....	65
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	68
ANEXOS .....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS

AGMI .....	ácido graxo monoinsaturado
AGPI.....	ácido graxo poli-insaturado
AGS.....	ácido graxo saturado
10:0 .....	ácido cáprico
12:0 .....	ácido laúrico
14:0 .....	ácido mirístico
15:0 .....	ácido pentadecanóico
16:0 .....	ácido palmítico
16:1 .....	ácido palmitoléico
17:0 .....	ácido margárico
17:1 .....	ácido heptadecenóico
18:0 .....	ácido esteárico
18:1n-9 .....	ácido oléico
18:2n-6 .....	ácido linoléico
18:3n-3 .....	ácido $\alpha$ -linolênico
20:1n-9 .....	ácido eicosenóico
20:2 .....	ácido 11, 14 –eicosadienóico
$\Sigma$ AGMI .....	somatório de ácidos graxos monoinsaturados
$\Sigma$ AGPI .....	somatório de ácidos graxos poli-insaturados
$\Sigma$ AGS .....	somatório de ácidos graxos saturados
CG-EM .....	cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas
IA.....	índice de acidez
II .....	índice de iodo
IP.....	índice de peróxido
IS.....	índice de saponificação
NOx .....	óxido nitroso
R <sub>x</sub> / R <sub>0</sub> .....	fluorescência
UV .....	ultra violeta

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Estrutura química dos acilgliceróis. ....	3
<b>Figura 2.2.</b> Esquema da reação de transesterificação .....	5
<b>Figura 2.3.</b> Esquema da reação de transesterificação catalisada por base .....	7
<b>Figura 3.1.</b> (A) Tanque de decantação do resíduo (Fase 1 - água; Fase 2 - gordura sólida; Fase 3 - Gordura líquida e água vindos do processo de cozimento). (B) - Resíduo gorduroso agroindustrial aquecido e filtrado. ....	17
<b>Figura 3.2.</b> Curvas de intensidade de fluorescência para o resíduo gorduroso agroindustrial armazenado por 150 dias. ....	25
<b>Figura 3.3.</b> Razão de decréscimo da fluorescência e máxima intensidade para o resíduo gorduroso durante armazenamento por 150 dias. ....	26
<b>Figura 5.1.</b> Produtos obtidos durante as etapas de refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial. (1) Resíduo gorduroso bruto (2) Resíduo gorduroso degomado (3) Resíduo gorduroso neutralizado (4) Resíduo gorduroso seco (5) Resíduo gorduroso clarificado (6) Resíduo gorduroso refinado. ....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Rendimento em biodiesel em função do catalisador utilizado.....	8
<b>Tabela 2.2.</b> Desempenho do metanol e etanol na reação de transesterificação e em motores. ....	9
<b>Tabela 2.3.</b> Padrões de qualidade do biodiesel.....	10
<b>Tabela 3.1.</b> Caracterização do resíduo gorduroso agroindustrial.....	18
<b>Tabela 3.2.</b> Avaliação do teor de umidade e índices de refração, acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.....	20
<b>Tabela 3.3.</b> Composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.....	23
<b>Tabela 4.1.</b> Matriz de reações de transesterificação para obtenção de biodiesel metílico e etílico a partir do resíduo gorduroso agroindustrial. ....	34
<b>Tabela 4.2.</b> Rendimentos, umidade e índices de refração, acidez, saponificação, iodo e peróxido para as reações conduzidas com resíduo gorduroso e metanol.....	36
<b>Tabela 4.3.</b> Rendimentos, umidade e índices de refração, acidez, saponificação, iodo e peróxido para as reações conduzidas com resíduo gorduroso e etanol anidro... ..	39
<b>Tabela 4.4.</b> Avaliação do teor de umidade e índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do biodiesel metílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias. ....	43
<b>Tabela 4.5.</b> Avaliação do teor de umidade e índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do biodiesel etílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.....	46
<b>Tabela 5.1.</b> Etapas e condições operacionais do refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial.....	56
<b>Tabela 5.2.</b> Caracterização química do resíduo gorduroso bruto e dos produtos gerados durante as etapas do refino químico. ....	58
<b>Tabela 5.3.</b> Composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso bruto e dos produtos gerados durante as etapas do refino químico. ....	60

## **ANEXO**

**Anexo 1.** Representação da análise de scan-3D para fluorescência realizada para o resíduo gorduroso agroindustrial.

**Anexo 2.** Fotos do biodiesel metílico e etílico obtido a partir de resíduo gorduroso agroindustrial através do processo descontínuo.

## Resumo

Petenuci, M. E. Caracterização de Resíduo Gorduroso Agroindustrial e Estudos de Sua Aplicação na Produção Biodiesel e Refino Químico. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2012.

É imprescindível o aproveitamento dos resíduos gerados pelas agroindústrias para a redução dos impactos ambientais. Assim, no segundo capítulo é feita uma revisão geral dos principais aspectos sobre resíduos, em especial os gordurosos e sua aplicação na produção de biodiesel. O terceiro capítulo apresenta a caracterização do resíduo gorduroso utilizado neste trabalho e o monitoramento da estabilidade oxidativa durante 150 dias de armazenamento. Foi observada diferença significativa ( $P < 0,05$ ) para os parâmetros avaliados após os 60 dias, com exceção do índice de peróxido, que apresentou diferença nos 105 dias de estocagem. A composição em ácidos graxos apresentou diferença significativa ( $P < 0,05$ ) nos 90 dias de armazenamento juntamente com a intensidade de fluorescência que reduziu em 25% no mesmo período. No quarto e quinto capítulos são estudados duas formas de aproveitamento do resíduo: produção de biodiesel via rotas metílica e etílica e refino químico. A produção de biodiesel metílico mostrou maior rendimento (90,77% p/v) com proporção de resíduo:reagente 1:5 e catalisador 0,5% e o biodiesel etílico apresentou o maior rendimento (77,09% p/v) também na proporção de 1:5 e catalisador 0,5%. Durante a estocagem por 150 dias, o biodiesel metílico obtido por processo descontínuo (batelada) manteve-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP até o 45° dia. Já o biodiesel etílico apresentou-se fora desses parâmetros a partir do 30° dia de estocagem. No processo de refino químico do resíduo gorduroso, pode-se observar que a identidade foi preservada, mas a qualidade, medida através do índice de peróxido, não foi preservada, visto o aumento expressivo neste índice. Houve uma pequena variação nas concentrações de ácidos graxos durante as etapas de refino químico, porém sem diferença significativa ( $P > 0,05$ ). Ao final do estudo foi possível estabelecer destinos para o aproveitamento do resíduo, que veio a destacar-se pelo seu conteúdo de ácidos graxos insaturados.

*Palavras-chave: resíduo gorduroso, aproveitamento, estabilidade.*

## Abstract

Petenuci, M. E. Characterization of Agro-industrial Greasy Residue and Studies of its Application in Biodiesel Production and Chemical Refining.(Master in Environmental Science and Technology) -Federal University of Grande Dourados, Dourados, 2012.

It is crucial to recover the residues generated by agro-industries to reduce environmental impacts. Thus, in the second chapter is shown a general review of the main aspects of residues, mainly greasy residues and its application in biodiesel production. The third chapter presents the characterization of the greasy residue utilized in this study and the monitoring of its oxidative stability during 150 days of storage. It was observed a significant difference for the parameters evaluated after 60 days, except the peroxide value that showed significant difference at the 105 days of storage. The fatty acid composition presented significant difference ( $P < 0.05$ ) in the 90 days of storage along with the fluorescence intensity which has reduced by 25% in the same period. In the fourth and fifth chapters are presented two manners of using the greasy residue: biodiesel production via methylic and ethylic routes and chemical refining. The production of methyl biodiesel showed better yield (90.77% w/v) with proportion residue:reagent 1:5 and catalyst 0.5% and the ethyl biodiesel showed the highest yield (77.09% w/v) also in the ratio of 1:5 and catalyst 0.5%. During storage for 150 days, methyl biodiesel obtained by batch process remained within the parameters established by the ANP until the 45<sup>th</sup> day. The ethyl biodiesel presented itself outside these parameters from the 30<sup>th</sup> day of storage. In the chemical refining of the greasy residue was observed that the identity was preserved, but the quality measured by the peroxide value was not preserved, once that the peroxide value had increased. There was little variation in the concentrations of fatty acids during the chemical refining steps, but without significant difference ( $P > 0.05$ ). At the end of the study it was possible to establish destinations for the use of this residue, prominent for its content of unsaturated fatty acids.

*Keywords: greasy residue, recovery, stability*

## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

Esta dissertação apresenta as atividades realizadas pela aluna Maria Eugênia Petenuci, durante o mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). O mestrado ocorreu de março de 2011 a fevereiro de 2013.

Destaca-se que o presente trabalho surgiu da necessidade de estudar uma forma de aproveitamento de um resíduo gorduroso gerado por uma indústria alimentícia localizada na cidade de Dourados, devido a instalação de um novo complexo industrial, que gera cerca de 1000 L/dia desse resíduo.

O texto foi estruturado de modo que cada capítulo venha corresponder a uma publicação, exceto esta introdução geral (Capítulo 1), a revisão (Capítulo 2) e a conclusão geral (Capítulo 6). Assim, este trabalho foi organizado da seguinte forma:

- Capítulo 3. Caracterização e monitoramento da estabilidade oxidativa de resíduo gorduroso agroindustrial;
- Capítulo 4. Produção, caracterização e avaliação da estabilidade de biodiesel obtido a partir de resíduo gorduroso agroindustrial;
- Capítulo 5. Estudo e caracterização do refino químico de resíduo gorduroso agroindustrial.

### **1.1 Objetivos**

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Caracterizar e monitorar a estabilidade oxidativa de resíduo gorduroso agroindustrial proveniente do processamento industrial de cozimento de carne suína durante 150 dias;
- Produzir, caracterizar e avaliar a estabilidade de biodiesel obtido vias rotas metílica e etílica a partir de resíduo gorduroso agroindustrial;
- Estudar e caracterizar o refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial proveniente do processamento industrial de cozimento de carne suína.

## **2. REVISÃO**

### **2.1 Resíduos**

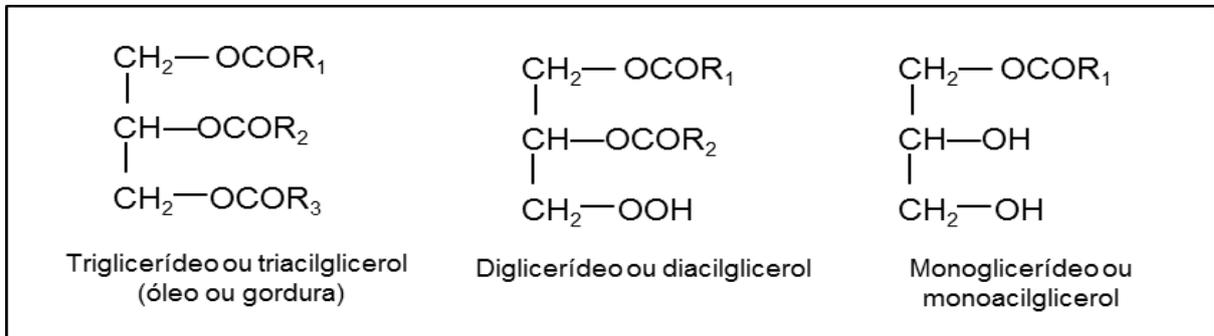
Os resíduos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo das variáveis analisadas, como a composição química, em orgânicos ou inorgânicos. No que diz respeito aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, a norma ABNT/NBR 10.004 agrupa os resíduos em classes I e II, sendo, portanto, divididos de acordo com sua natureza física e também de acordo com a sua origem (ABNT, 1987). Em relação à natureza física podem ser resíduos secos ou úmidos, e de acordo com origem, podem ser: domiciliar, industrial, comercial ou agrícola, entre outros (TROMBIN et al., 2005). Resíduos contendo substâncias importantes, como proteínas, ácidos orgânicos e entre outras que podem ser transformadas em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários quando se emprega a tecnologia adequada (LAUFENBERG, 2003). Uma das aplicações em potencial desses resíduos pode ser a sua utilização como fonte de carbono em bioprocessos visando à obtenção de produtos de maior valor agregado, e.g. etanol, proteínas, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, metabólitos secundários biologicamente ativos e compostos de aroma (SOCCOL; VANDENBERGHE, 2003).

A geração de resíduos de origem animal, muitas vezes lançados de forma inadequada no meio ambiente, tem provocado dúvidas a respeito do que se fazer com os mesmos. O Brasil, sendo o maior produtor de carne bovina de corte do mundo e um dos principais produtores de carne de frango e carne suína, precisa aproveitar eficientemente estes rejeitos da indústria de processamento de carne (CETESB, 2006). A produção de farinha animal é uma das maneiras de se aproveitar o resíduo industrial de carne. Contudo, resíduos como a gordura animal também precisam ser mais bem aproveitados como fonte alternativa de energia renovável. Uma opção é a produção de biodiesel a partir de gordura animal, proveniente de frigoríficos e demais setores da linha de processamento, tanto de carne de bovina, quanto de frango e suíno (RIGO, 2004).

### **2.2 Óleos e gorduras**

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, formados predominantemente de produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados de triacilgliceróis (MORETTO; FETT, 1998). Além dos triacilgliceróis, outros acilgliceróis são resultantes da condensação da glicerina com ácidos

carboxílicos, denominados monoacilgliceróis e os diacilgliceróis, que podem ser vistos na Figura 2.1 (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). Todas essas substâncias são ésteres de ácidos graxos.



Fonte: SOLOMONS; FRYHLE (2002).

**Figura 2.1** Estrutura química dos acilgliceróis.

Os ácidos graxos são compostos que conferem aos lipídios as principais propriedades, diferindo basicamente entre si pelo comprimento da cadeia carbônica (4 – 24 átomos de carbono) e pelo número e a posição de suas duplas ligações (1 – 6). Essas características são responsáveis pelas diferentes propriedades físicas e químicas desses compostos, tais como: ponto de fusão, calor e peso específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

Outras substâncias encontradas em óleos e gorduras são os fosfolipídios e a matéria insaponificável. Os fosfolipídios são estruturas formadas por moléculas de ácido graxo e ácido fosfórico ligadas a molécula de glicerol (SOLOMONS; FRYHLE, 2002). O ácido fosfórico, por sua vez, pode estar ligada a uma molécula de base amida, um aminoácido ou um poliálcool cíclico. A matéria insaponificável é composta por ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, álcoois alifáticos, antioxidantes, como os tocoferóis e esteróis (LAGO, 1997). Tais compostos afetam a qualidade dos óleos e gorduras conferindo-lhes aromas e sabores indesejáveis, além de afetarem a sua estabilidade durante o armazenamento.

Esses compostos menores são removidos através do processo de refino, que é definido como um conjunto de processos que visam transformar os óleos/gorduras brutos em óleos/gorduras comestíveis, melhorando a aparência, sabor, odor e a estabilidade do produto (MANDARINO, 2001). O refino pode ser químico ou físico,

sendo que o físico baseia-se na diferença entre os pontos de ebulição de ácidos alifáticos e seus ésteres de glicerol, utilizando vácuo e pressão (MANDARINO, 2001). Já o refino químico baseia-se na interação química entre as substâncias para remoção dos compostos indesejáveis, utilizando reagentes como ácidos, argilas ativas e álcalis. Além disso, é dividido em seis etapas: degomagem, neutralização, lavagem, secagem, clarificação/branqueamento e filtração (ARAÚJO, 2001).

## **2.3 Biodiesel**

O biodiesel é um combustível produzido a partir de lipídios de fonte animal, vegetal ou microbiana. Dentre as fontes animais destacam-se o sebo bovino e óleo de frango, enquanto dentre as vegetais utilizam-se mais frequentemente os óleos de soja, girassol, canola e mamona, dentre outros. Também podem ser utilizados óleos residuários, como os óleos usados em frituras, e os depositados em caixas de gorduras, bem como resíduos de indústrias de refinarias, abatedouros e graxarias (COSTA NETO et al., 2000).

Converter um resíduo, como a gordura animal, em biodiesel pode trazer benefícios ambientais como a não contaminação do solo e dos recursos hídricos decorrente de seu descarte indevido, bem como pela diminuição na emissão de gases poluentes (KNOTHE et al., 2006). O biodiesel produzido a partir de gordura animal misturado com óleo diesel convencional pode reduzir a emissão de fumaça e de poluentes, em especial o dióxido de nitrogênio. Na combustão de biodiesel de gordura animal há uma emissão de aproximadamente 5% a 10% de dióxido de nitrogênio, enquanto que no biodiesel de óleos vegetais há um aumento de 15% em média (PAO, 1999; TAO, 1999).

### *2.3.1 Introdução do biodiesel no Brasil*

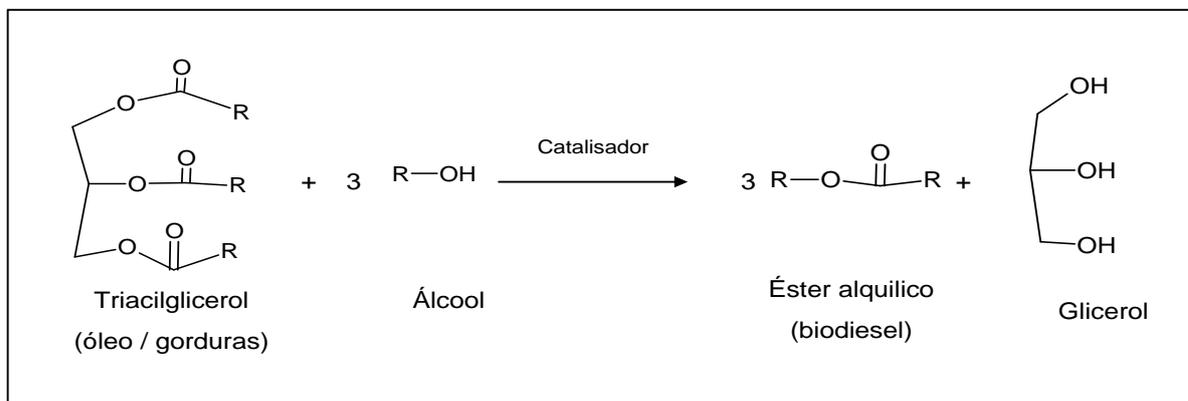
A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi estabelecida pela Lei 11.097 de janeiro de 2005 e atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção de 2,8 bilhões de litros e uma capacidade instalada de 6,2 bilhões de litros, em 2011 (ANP, 2012a). Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta adição apresentou sucesso após ter sido amplamente testada dentro do Programa de Testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (BRASIL, 2009).

Ainda, em estudo realizado por Mittelbache e Tritthart (1998) utilizando-se biodiesel obtido a partir de óleo de frituras, demonstrou-se uma redução de 50% na emissão de poluentes, o que também foi obtido no estudo conduzido pelo Ministério da Indústria e Comércio (1985), em testes com motores turbinados, utilizando-se biodiesel obtido a partir de óleo de pequi, no qual houve redução de 40% na emissão de fumaça. Além disso, a produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social. Também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o país (SANTOS, 2007).

## 2.4 Transesterificação

### 2.4.1 Processo químico

Para se tornarem compatíveis com os motores a diesel, os óleos e as gorduras precisam passar por um processo químico chamado transesterificação (Figura 2.2), onde são usados um álcool de cadeia curta, geralmente o metanol ou etanol, e catalisadores para conversão dos ácidos graxos em ésteres, os quais apresentam peso molecular e propriedades semelhantes ao óleo diesel (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).



Fonte: SOLOMONS; FRYHLE (2002).

**Figura 2.2.** Esquema da reação de transesterificação.

Quando são utilizados catalisadores alcalinos na reação de transesterificação, estes proporcionam alta conversão em pouco tempo, em baixas temperaturas e podem ser utilizados com matérias-primas com baixo teor de umidade e baixo índice de acidez, ou seja, menor que 3% (DEMIRBRAS, 2005). Na reação de transesterificação catalisada por base, o álcool deve ser anidro, pois qualquer

eventual água presente neste, podem causar uma reação de saponificação da matéria-prima (MA; HANNA, 1999).

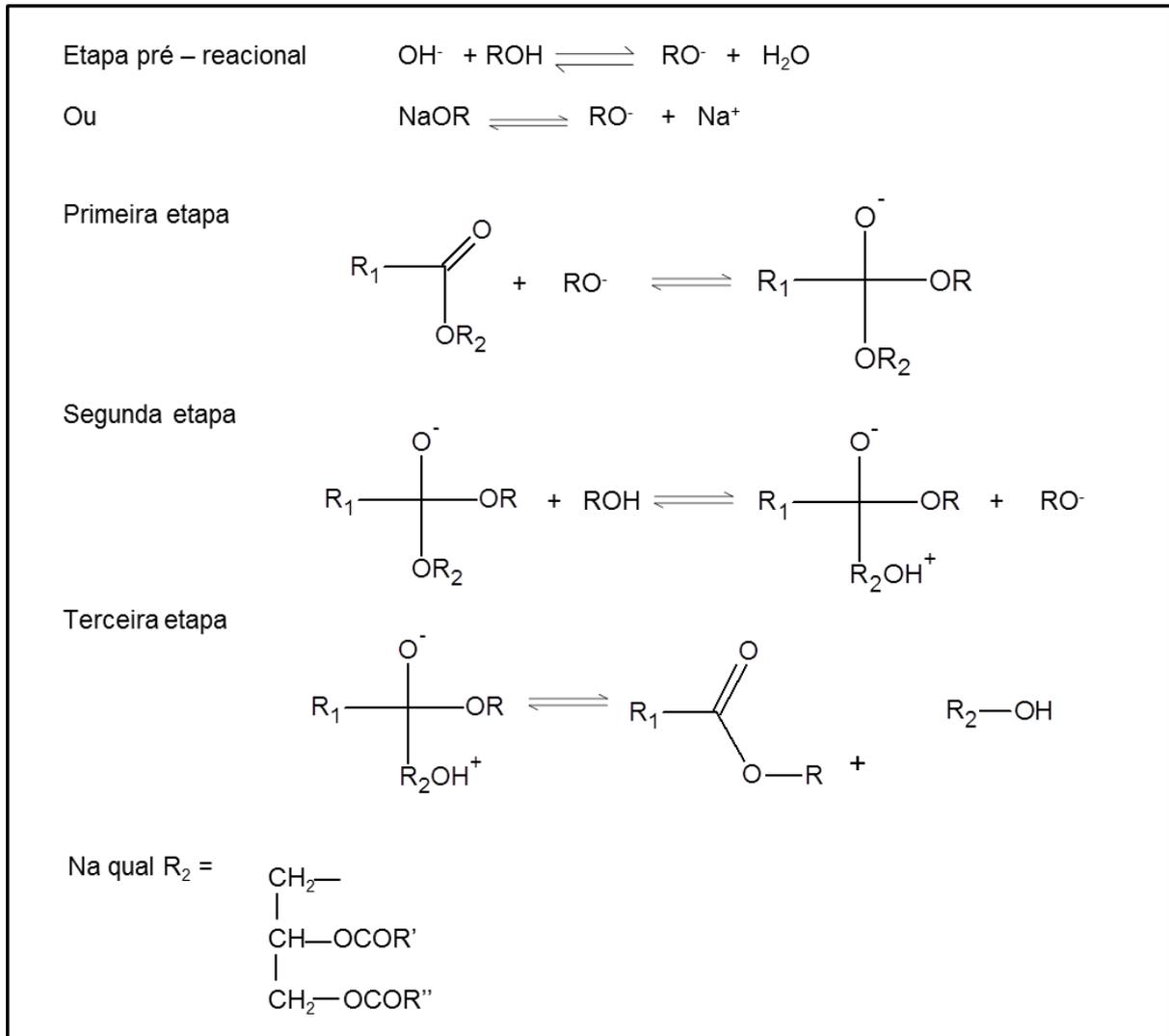
O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que o de etanol anidro. Além disso, o metanol é mais reativo, tem menor tempo de reação, menor consumo de vapor no processo de produção, não forma composição azeotrópica com a água, o que o torna mais fácil sua recuperação no processo (PARENTE, 2003). Por outro lado é importante considerar o uso do etanol, dada a sua disponibilidade em território nacional e por apresentar as vantagens de ser derivado de fontes renováveis e menos tóxico, além de conferir maior lubricidade e maior índice de cetano ao biodiesel o que favorece seu desempenho em motores.

#### 2.4.2. Catalisadores

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores mais empregados são os homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Destacando-se, os alcóxidos são os mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo. Em função disso, têm sido amplamente empregados (SCHUCHARDT et al., 1998).

Dissolvidos no álcool, os catalisadores alcalinos iniciam a primeira etapa da reação de transesterificação, formando o íon alcóxido, que “ataca” a carbonila da molécula do triacilglicerol. Forma-se assim um intermediário tetraédrico, que ao reagir com o álcool produz um íon alcóxido, concluindo a segunda etapa da reação. Por fim, o rearranjo do intermediário tetraédrico origina o éster e o diglicerídeo, conforme pode ser visto na Figura 2.3 (FREEDMAN et al., 1986).

Ainda com base na Figura 2.3, tem-se que a estequiometria da reação indica a necessidade de 3 moles de álcool para reagir com um mol de triacilglicerol (3:1), formando 3 moles de alquil-éster e 1 mol de glicerol. De acordo com estudo prévio, a reação deve ser favorecida no sentido da formação dos ésteres, através de quantidade superior de álcool, ou seja, adição do dobro da razão molar de álcool, em 1:6 (CANACKI; VAN GERPEN, 2001).



Fonte: FREEDMAN et al. (1986).

**Figura 2.3** Esquema da reação de transesterificação catalisada por base.

Já, os catalisadores ácidos devem ser usados para matérias-primas com elevado teor de umidade e alto índice de acidez, para obtenção de um melhor rendimento reacional. Dentre os catalisadores ácidos, pode-se destacar o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, o ácido hipoclorídico e os ácidos sulfônicos orgânicos (FUKUDA et al., 2001).

Vicente et al. (2004) determinaram a influência de catalisadores homogêneos na transesterificação do óleo de girassol com metanol. Os experimentos foram conduzidos com quatro tipos de catalisadores hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), metóxido de sódio (CH<sub>3</sub>ONa) e metóxido de potássio (CH<sub>3</sub>OK) na proporção de 1% em razão mássica e 1:6 reagente:óleo. Os resultados mostrados na Tabela 2.1, indicam que com CH<sub>3</sub>ONa e CH<sub>3</sub>OK obtiveram-se os

maiores rendimentos, atribuídos às baixas perdas de ésteres metílicos por saponificação e por solubilização no glicerol. Entretanto, estes catalisadores quando comparados com NaOH e KOH são de alto custo.

**Tabela 2.1.** Rendimento em biodiesel em função do catalisador utilizado.

Catalisadores	Pureza Média (%)	Rendimento Médio (%)	Tempo de reação para conversão máxima (minutos)
NaOH	99,71 ± 0,04	86,71 ± 0,28	30
KOH	99,76 ± 0,08	91,67 ± 0,27	45
CH <sub>3</sub> ONa	99,72 ± 0,03	99,33 ± 0,36	45
CH <sub>3</sub> OK	99,72 ± 0,10	98,46 ± 0,16	240

Fonte: VICENTE et al. (2004).

Além do excesso de álcool, o rendimento da reação depende da otimização de outros fatores como a temperatura, a concentração efetiva do catalisador e agitação do meio reacional (MA;HANNA, 1999). Grandes quantidades de álcool interferem na separação do glicerol, devido à formação de uma emulsão com ésteres, o que também provoca a diminuição da conversão em biodiesel. Esta emulsão é formada por intermediários, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, que possuem simultaneamente grupos hidroxila polares e cadeias carbônicas apolares. Além disso, afirmam que para as reações que usam metanol, a formação desta emulsão ocorre por pouco tempo, enquanto para as que usam o etanol, a emulsão é mais longa e estável, dificultando a obtenção de ésteres com alta pureza (ZHOU et al., 2003).

Candeia et al. (2006) compararam o processo de obtenção de biodiesel utilizando-se metanol e etanol. O mesmo verificou que o tempo necessário para o processo utilizando-se a rota etílica foi duas vezes maior ao tempo da rota metílica, enquanto o rendimento com metanol foi de 98,1% e com etanol foi em 96,0%. Segundo o NAE (2005) os ésteres metílicos e etílicos apresentam composição de ácidos graxos semelhantes entre si, porém os ésteres metílicos mostraram melhor desempenho nos motores que os ésteres etílicos, conforme demonstrado na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2.** Desempenho do metanol e etanol na reação de transesterificação e em motores.

Propriedade	Éster Metílico	Éster Etílico
Conversão (óleo Biodiesel)	97,5%	94,3%
Glicerina total no biodiesel	0,87%	1,4%
Potência do motor comparada ao diesel	2,5% menor	4% menor
Consumo comparado ao diesel	10% menor	12% maior

Fonte: NAE (2005).

## 2.5 Aspectos de qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel (FERRARI et al., 2009). As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações. Os contaminantes procedentes da matéria-prima, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel (LOBO et al., 2009).

Além disso, dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes, em maior ou menor quantidade, glicerina livre, acilgliceróis não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água (FERRARI et al., 2009). Absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, que influenciam na qualidade do biodiesel e interferem no desempenho do motor (LOBO et al., 2009). Portanto, para assegurar a qualidade biodiesel foram estabelecidas normas (ANP 14/2012) tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiros mais restritivos (ANP, 2012b). Segundo as normas da ANP são estabelecidos 24 itens de avaliação no biodiesel, sendo alguns descritos na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3.** Padrões de qualidade do biodiesel

Característica	Unidade	Brasil	EU	EUA
		ANP 14/2012	EM 14214	ASTDM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	850,0 – 900,0	860,0 – 900,0	---
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,000 – 6,000	3,500 – 5,000	1,900 – 6,000
Ponto de fulgor	°C	100,0 mín.	120,0 mín.	130,0 mín.
Resíduo de carbono	% massa	0,05 máx.	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,050
Cinzas sulfatadas	% massa	0,020 máx.	0,02 máx.	---
Enxofre total	mg/Kg	10 máx.	10 máx.	15 máx.
Corrosividade ao cobre	-	1 máx.	1 máx.	3 máx.
Número de cetano	-	---	51 mín.	47 mín.
Ponto de entupimento a filtro frio	°C	Por região	Por região	Por região
Índice de acidez	mg OH/g	0,50 máx.	0,50 máx.	0,50 máx.
Índice de iodo	gI <sub>2</sub> /100g	---	120 máx.	---
Água	mg/Kg	380 máx.	500 máx.	500 máx.

Fonte: Lobo et al. (2009); ANP (2012b).

Entre os parâmetros instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria óleoquímica. Parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas tiveram origem na normatização do diesel mineral (LOBO et al., 2009), porém a partir de 2012 passaram a ter parâmetros específicos para o biodiesel (ANP, 2012b).

## 2.6 Referências

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural. **Boletim Mensal de Biodiesel**. Novembro de 2012, 2012a. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em: 14/12/2012.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, 2012b.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos Teoria e Prática**. 2ª Ed. Viçosa: Editora Universidade Federal de Viçosa, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR – 10.004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: **ABNT**, 1987.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Testes e Ensaio para Validação do Uso da Mistura Biodiesel B5 em Motores e Veículos. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, 2009.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio, MIC. Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais. Secretaria de Tecnologia Industrial, Coordenadoria de Informações Tecnológicas. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, 1985.

CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v, 44, n. 6, p. 1429 – 1436, 2001.

CANDEIA, R. A. et al. Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois. **Revista Biodiesel**, v. 12, p. 30 – 32, 2006.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. GASI, T.M.T. **Caracterização, reaproveitamento e tratamento de resíduos de frigoríficos, abatedouros e graxarias**. São Paulo: CETESB, 2006.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531 – 537, 2000.

DEMIRBRAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.31, p. 466 – 487, 2005.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. De. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 106 – 111, 2009.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1375 – 1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, N. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 95, n.5, p.405 – 416, 2001.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LAGO, R. C. A. Técnicas Cromatográficas Aplicadas a Análise e Identificação de óleos e Gorduras. Rio de Janeiro: **Embrapa**, 1997.

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, 87: 167 – 198, 2003.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n.6, 1596 – 1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1 – 15, 1999.

MANDARINO, J. M. G. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: **Embrapa Soja**, n. 171, 2001. Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils: emissions test using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, n.7, p. 1185–1187, 1998.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

NAE – Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Cadernos NAE n.2 Biocombustíveis. **Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica**, Brasília: 2005.

PAO, M. KMB. Tests biodiesel made from pork fat, it can decrease black smoke by 7%. **Journey to Forever**, 1999. Disponível em: <[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_bk.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html)>. Acesso em 20/11/11.

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

RIGO, E. **Aplicação de lípases como auxiliar no pré-tratamento de efluentes de frigoríficos de suínos e bovinos**. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada de Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2004.

SANTOS, M. **A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relacionados ao seu uso em motores de combustão.** 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetables oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199 – , 1998.

SOCCOL, C. R.; VANDERBERGUE, L. P. S. Overview of applied solid state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, p. 205 – 218, 2003.

SOLOMONS, T. W.G.; FRYHLE, G.; BARTON, C. **Quick Orgânica.**7<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC – Livro Técnicos e Científicos, v. 1, p. 405 – 421, 2002.

TAO, S. KMB: Biodiesel Effective to Protect Enviroment. **Journeyto Forever**, 1999. Disponível em: <[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_bk.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_bk.html)>. Acesso em 22/11/2011.

TROMBIN, D.F. et al. **A relação C/N dos resíduos sólidos orgânicos do bairro universitário da cidade de Criciúma-SC** In: Encontros Nacionais de Engenharia de Produção, 25., 2005, Porto Alegre. Anais eletrônicos. Porto Alegre, FURG, 2005. Disponível em: <<http://www.abepro.org.br/publicacoes>>. Acesso em: 05/10/2011.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297 – 305, 2004.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Ethyl Esters from the single-phase base catalyzed ethanosys of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n.4, p. 367 – 371, 2003

### 3. CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL

*RESUMO.* Os resíduos gerados pelas agroindústrias podem apresentar substâncias, como ácidos graxos, proteínas e minerais, que podem ser reutilizados, tornando-se matéria-prima para novos processos ou produtos. Além disso, o aproveitamento gera menos impacto ambiental, visto que evita descarte indevido desses produtos. No entanto, as reações de oxidação podem causar alterações químicas nesses resíduos, tornando-os impróprios para uso ou aumentando o custo de beneficiamento dos mesmos. Deste modo, esse estudo teve como objetivos caracterizar o resíduo gorduroso agroindustrial gerado por uma indústria alimentícia e monitorar sua estabilidade oxidativa durante armazenamento por 150 dias. Foram avaliados alguns parâmetros, como teor de umidade, índices de acidez e de peróxido. A cromatografia em fase gasosa com espectro de massa foi usada para determinar a composição em ácidos graxos, aliada à espectrometria de fluorescência. Os resultados mostraram que o resíduo gorduroso agroindustrial apresentou baixo teor de umidade (0,2288%), índice de acidez (0,4188 mgNaOH/g) e índice de peróxido (0,2280 mEq/Kg) no tempo zero, mas esses valores aumentaram ao longo do tempo, apresentando diferença significativa ( $P < 0,05$ ) após 60 dias de armazenamento. Foram encontrados um total de 14 ácidos graxos no resíduo, com destaque para o somatório de ácidos graxos poli-insaturados que representou 20,25% do total de ácidos graxos no tempo zero, porém houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) a partir dos 90 dias de armazenamento. A espectrometria de fluorescência mostrou que a intensidade de fluorescência diminuiu ao longo do tempo, assim como ocorre para o somatório de ácidos graxos poli-insaturados, ocorrendo uma redução de 33% na intensidade ao longo do tempo. Além disso, o resíduo demonstrou ser uma matéria-prima em potencial para produção de biodiesel, ração animal e até mesmo alimento destinado ao consumo humano, com tecnologia devidamente aplicada.

### 3.1 Introdução

O aproveitamento de resíduos agroindustriais, como sebos, óleos residuais provenientes de graxarias ou fábricas de subprodutos, tem recebido cada vez mais destaque, não só pelo baixo custo que normalmente apresentam, mas principalmente pelos impactos ambientais que causam. A agroindústria é um dos segmentos mais importantes da economia brasileira, porém produzem consideráveis quantidades de rejeitos sólidos e líquidos durante todo seu processo produtivo (LEUCENA et al., 2005).

Os resíduos da indústria da carne e os óleos ou gorduras residuários são muito utilizados na produção de farinha animal, pois representam uma fonte concentrada de energia nas rações (RACANICCI et al., 2004). Outra forma de aproveitar esses resíduos gordurosos dá-se através da produção de biodiesel, gerando uma fonte de energia renovável (MARÇAL et al., 2012). Entretanto, nem sempre a utilização desses resíduos é vantajosa, pois podem estar em elevado nível de degradação oxidativa, gerando sabor e odor de ranço em rações, afetando a conversão alimentar (RACANICCI et al., 2004) e na produção de biodiesel, a oxidação da matéria-prima, interfere no processo produtivo e na qualidade do produto final (CANACKI; VAN GERPEN, 2001).

As principais alterações químicas que ocorrem nos óleos e gorduras são desencadeadas pelos processos de auto-oxidação, polimerização, oxidação e hidrólise, que podem ser acelerados pelo calor, luz (foto-oxidação), reações de ionização e traços de metais (MORETTO; FETT, 1998; ARAÚJO, 2001). O calor influencia através do aumento da energia da reação química, ocasionando o rompimento de cadeias carbônicas em compostos menores, como aldeídos e cetonas. Os íons metálicos, como cobre e ferro, são eficientes promotores das reações de formação de radicais, atuando na redução da energia de ativação da reação de oxidação ou na decomposição e formação de peróxidos (ARAÚJO, 2001).

Além disso, durante o armazenamento a fração lipídica é lentamente hidrolisada pela água ou por enzimas lipolíticas naturais ou produzidas por bactérias e fungos contaminantes. Já a luz influencia nos compostos fotossensíveis, que absorvem a luz na região do visível ou próximo do UV. Esses fotossensíveis são capazes de transferir o excesso de energia para molécula de oxigênio, convertendo-o de estado triplete para singlete, que é um estado muito mais reativo que

desencadeia a reação com o lipídio, formando peróxido (MORETTO; FETT, 1998; ARAÚJO, 2001).

Essas alterações que ocorrem nos óleos ou gorduras são demonstradas pela umidade e índices de acidez e de peróxido. A elevação dos índices de acidez e de peróxido demonstra o aumento da oxidação térmica e lipídica, formando ácidos graxos livre e hidroperóxidos, que podem comprometer o aroma, cor e sabor dos óleos, culminando no processo de rancificação do óleo (LIMA; GONÇALVES, 1994; RAMESH, 1995; MORETTO; FETT, 1998).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo caracterizar o resíduo gorduroso agroindustrial proveniente de processo de cozimento de carne suína e monitorar sua estabilidade oxidativa e a composição em ácidos graxos durante armazenamento por 150 dias.

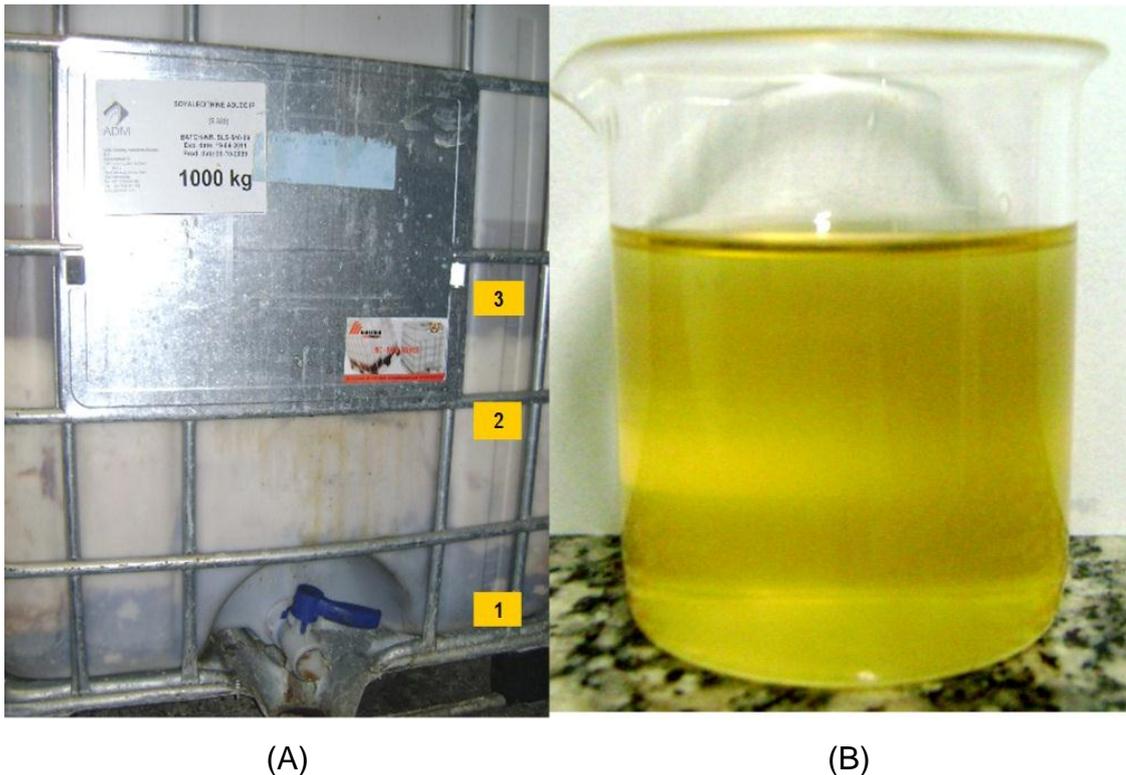
## **3.2 Materiais e métodos**

### *3.2.1 Fonte do resíduo gorduroso agroindustrial*

O resíduo gorduroso é proveniente do processo agroindustrial de cozimento de carne suína, em túnel de cozimento com aproximadamente 10 metros, a temperatura de 260°C e tempo de 46 segundos. Durante este processo, a gordura é eliminada juntamente com água da carne e coletada em tanques de decantação. Nesses tanques, ocorre a solidificação do resíduo gorduroso e separação das fases aquosa e gordurosa (resíduo solidificado), sendo a água eliminada, restando apenas o resíduo gorduroso agroindustrial (Fase 2 da Figura 3.1). A Figura 3.1 ilustra o resíduo gorduroso depositado no tanque de decantação e suas respectivas fases.

### *3.2.2 Coleta do resíduo gorduroso*

Foi coletada amostra de 5kg de resíduo gorduroso agroindustrial, aquecida a 40°C e filtrada para remoção de impurezas, sendo a massa de impurezas calculada com base na diferença de peso da massa filtrada. Então, essa amostra foi dividida em 11 partes, sendo uma amostra a cada 15 dias, que foram armazenadas em frascos de vidro âmbar, identificados e acondicionados a temperatura ambiente para monitoramento da sua estabilidade oxidativa ao longo do armazenamento por 150 dias. A Figura 3.1 ilustra o resíduo gorduroso após o processo de aquecimento e filtração.



**Figura 3.1.** (A) Tanque de decantação do resíduo (Fase 1 - água; Fase 2 - gordura sólida; Fase 3 - Gordura líquida e água vindos do processo de cozimento). (B) - Resíduo gorduroso agroindustrial aquecido e filtrado.

### 3.2.3 Caracterização do resíduo gorduroso e avaliação da estabilidade química

As determinações de umidade e dos índices de acidez, peróxido, saponificação, iodo e refração foram realizadas segundo metodologia da AOCS (1995). Os lipídios totais foram determinados segundo Bligh e Dyer (1959). Todas determinações foram realizadas em triplicata.

A composição em ácidos graxos foi determinada através de cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas, CG-EM (Agilent, modelo 7890A), equipado com coluna capilar HP- 5MS de 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m e gás hélio como gás de arraste na razão *split* 1:10. As determinações foram realizadas a 180°C e taxa de aquecimento de 10°C/min até 300°C. A temperatura do detector foi de 325°C e 300°C para o injetor, sendo a análise cromatográfica realizada em duplicata. Para esta análise as amostras foram transesterificadas de acordo com a metodologia da ISO 5509 (ISO, 1978). Assim, foram pesados aproximadamente 1,0 g de óleo em um tubo de ensaio com tampa rosqueada, adicionados 10,0 mL de n-heptano e agitado. Em seguida foram adicionados 0,50 mL de solução de NaOH 2,0 mol/L em metanol e agitado por 20 segundos.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 19 padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma-Aldrich) e por comparação com os espectros de massa da biblioteca NISTMS Search 2.0, presente no software do cromatógrafo. A quantificação foi efetuada em relação às áreas relativas de cada pico.

Já a espectrometria de fluorescência foi realizada em espectrofluorímetro, (Varian, modelo Cary Eclipse), equipado com lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz). As medidas foram realizadas com emissão no comprimento de onda de 350nm, onde após análise de *scan-3D* (ANEXO 1) detectou-se a região com maior emissão para a amostra de resíduo gorduroso agroindustrial. A amostra foi aquecida a 40°C para realização das medições.

Por fim, todos os resultados foram submetidos á análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do programa Statistica, versão 5,0 (Statsoft; EUA; 1995).

### 3.3 Resultados e discussão

A Tabela 3.1 apresenta os dados de caracterização do resíduo gorduroso obtido a partir de processo agroindustrial realizada no tempo zero.

**Tabela 3.1.** Caracterização do resíduo gorduroso agroindustrial.

Análises	Resultados
Umidade (%)	0,228 ± 0,005
Impurezas (%)	1,030 ± 0,003
Lipídios totais (%)	98,740 ± 0,006

\* Valores expressos em porcentagens com os respectivos desvios padrões. As análises foram realizadas em triplicata.

Os percentuais de umidade, impurezas e lipídios totais foram de 0,228%, 1,030% e 98,740%, respectivamente (Tabela 3.1). Em relação ao percentual de umidade, o resíduo gorduroso apresentou teor semelhante ao encontrado em sebo bovino (0,27%) (MOURA et al., 2009) e valor acima do encontrado em óleo de resíduo de frango (0,13%) (SOUZA et al., 2004). Em relação o percentual de lipídios totais, que foi de 98,740% (Tabela 3.1), está em acordo com os valores do

Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (1998), que traz 96% lipídios totais para gordura suína e 98% para sebo bovino e óleo de frango.

Já a Tabela 3.2 traz a avaliação da estabilidade oxidativa do resíduo gorduroso agroindustrial realizado a cada 15 dias, durante 150 dias de armazenamento. Nesta tabela estão disponíveis o teor de umidade e índices de refração, acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) para o resíduo gorduroso agroindustrial.

Com base na Tabela 3.2, nota-se que o teor de umidade variou de 0,2288% no tempo zero para 0,2377% no tempo final de 150 dias, havendo diferença significativa ( $P < 0,05$ ) a partir do 60 dias de armazenamento, demonstrando que reações de hidrólise afetam o produto durante a estocagem. Este mesmo comportamento foi observado para óleos de milho e canola armazenados por 365 dias, nos quais o teor de umidade variou de 0,04% para 0,17% no final do armazenamento (FUENTES, 2011). Para óleo de soja estocado por seis meses, também foi constatado esse acréscimo no teor de umidade (ARRUDA et al., 2006; CARVALHO et al., 2008).

O índice de refração, que é característico para cada tipo de substância, foi de 1,4667 no tempo zero para 1,4685 no tempo final de 150 dias, comportamento este em consonância com o relatado por Anwar (2007) para óleo de soja armazenado por 180 dias sob temperatura ambiente, nos quais o índice de refração variou de 1,4630 no tempo zero para 1,4647 no final da estocagem. Houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) para os valores obtidos a partir dos 60 dias de armazenamento, conforme Tabela 3.2. Apesar disso, os valores ainda foram inferiores aos encontrados em óleos de girassol – 1,4679 e de soja – 1,4671 (JORGE et al., 2005).

**Tabela 3.2.** Avaliação do teor de umidade e índices de refração, acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do resíduo gorduroso agroindustrial armazenado por 150 dias.

Tempo (dias)	Umidade (%)	Índice de Refração a 40°C	IA (mgNaOH/g)	IP (mEq/kg)	II (gl <sub>2</sub> /100g )	IS (mg KOH/g)
0	0,2288 <sup>a</sup> ± 0,0223	1,4667 <sup>a</sup> ± 0,0011	0,4188 <sup>a</sup> ± 0,0701	0,2247 <sup>a</sup> ± 0,0504	84,4099 <sup>a</sup> ± 0,0920	163,8118 <sup>a</sup> ± 0,1100
15	0,2288 <sup>a</sup> ± 0,0190	1,4667 <sup>a</sup> ± 0,0010	0,5001 <sup>a</sup> ± 0,0585	0,2995 <sup>a</sup> ± 0,0367	81,1512 <sup>a</sup> ± 0,1002	169,0400 <sup>a</sup> ± 0,1061
30	0,2290 <sup>ab</sup> ± 0,0188	1,4669 <sup>ab</sup> ± 0,0012	0,5446 <sup>ab</sup> ± 0,0393	0,3297 <sup>ab</sup> ± 0,0443	80,7381 <sup>ab</sup> ± 0,0909	172,9232 <sup>ab</sup> ± 0,1022
45	0,2293 <sup>ab</sup> ± 0,0196	1,4670 <sup>ab</sup> ± 0,0011	0,5941 <sup>ab</sup> ± 0,0404	0,3624 <sup>ab</sup> ± 0,0337	78,5449 <sup>ab</sup> ± 0,1112	176,5675 <sup>ab</sup> ± 0,1042
60	0,2293 <sup>b</sup> ± 0,0202	1,4672 <sup>bc</sup> ± 0,0015	0,6270 <sup>b</sup> ± 0,0554	0,4096 <sup>ab</sup> ± 0,0601	75,6256 <sup>b</sup> ± 0,1001	178,6498 <sup>b</sup> ± 0,0989
75	0,2295 <sup>b</sup> ± 0,0197	1,4675 <sup>bc</sup> ± 0,0020	0,7493 <sup>b</sup> ± 0,0209	0,4490 <sup>ab</sup> ± 0,0672	72,7594 <sup>b</sup> ± 0,0995	185,9325 <sup>b</sup> ± 0,0975
90	0,2299 <sup>b</sup> ± 0,0182	1,4677 <sup>bc</sup> ± 0,0018	1,0634 <sup>b</sup> ± 0,0371	0,4994 <sup>ab</sup> ± 0,0225	70,5513 <sup>b</sup> ± 0,0889	186,9204 <sup>b</sup> ± 0,1001
105	0,2302 <sup>b</sup> ± 0,0154	1,4678 <sup>c</sup> ± 0,0014	1,3877 <sup>bc</sup> ± 0,0201	0,5572 <sup>bc</sup> ± 0,0383	69,3009 <sup>bc</sup> ± 0,1101	189,4647 <sup>bc</sup> ± 0,1044
120	0,2315 <sup>b</sup> ± 0,0301	1,4681 <sup>c</sup> ± 0,0012	1,5958 <sup>bc</sup> ± 0,0544	0,6595 <sup>bc</sup> ± 0,0441	65,4709 <sup>bc</sup> ± 0,1042	191,1308 <sup>bc</sup> ± 0,1067
135	0,2358 <sup>b</sup> ± 0,0198	1,4682 <sup>c</sup> ± 0,0021	1,6222 <sup>bc</sup> ± 0,0521	0,7879 <sup>c</sup> ± 0,0700	61,1081 <sup>c</sup> ± 0,1021	195,9657 <sup>bc</sup> ± 0,0998
150	0,2377 <sup>b</sup> ± 0,0156	1,4685 <sup>c</sup> ± 0,0013	1,6848 <sup>bc</sup> ± 0,0300	1,0012 <sup>c</sup> ± 0,0522	60,0864 <sup>c</sup> ± 0,1003	200,1552 <sup>bc</sup> ± 0,1022

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo; IS: índice de saponificação.

Em relação ao índice de acidez (IA), o resíduo gorduroso apresentou no tempo zero valor de 0,4188 mgNaOH/g, índice menor do que o apresentado por outros resíduos de origem animal, como o sebo bovino – 3,30 mg NaOH/g (MOURA et al., 2009) e óleo de frango – 1,22 mg NaOH/g (SOUZA et al., 2004). Nota-se ainda, que os valores de IA variaram de 0,4188 mgNaOH/g no tempo zero para 1,6848 mgNaOH/g no tempo final de 150 dias, ou seja, o índice teve comportamento crescente ao longo do tempo, com diferença significativa ( $P < 0,05$ ) a partir dos 60 dias de armazenamento, quando o mesmo aumentou em 19% num período de 15 dias (Tabela 3.2). Este comportamento também foi observado para os óleos de buriti e babaçu estocados por 180 dias, que tiveram, respectivamente, IA no tempo zero de 3,71 mgKOH/g e 0,2 mgKOH/g para 5,22 mgKOH/g e 1,05 mgKOH/g no tempo final (AROUCHA et al., 2010). Já para óleo de pinhão manso armazenado por 240 dias, houve acréscimo de 37,5% no índice de acidez, que variou de 2,4 para 3,3 mgKOH/g (RIBEIRO et al., 2010).

O índice de peróxido variou de 0,2280 mEq/Kg no tempo zero para 1,0012 mEq/Kg no tempo final de 150 dias, sendo que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) durante o período de armazenamento, conforme demonstrado na Tabela 3.2. O IP teve valores crescentes ao longo do tempo, isto é, apresentou mesmo comportamento do IA, o que indica a oxidação das cadeias carbônicas insaturadas presentes no resíduo gorduroso. Este resultado também foi encontrado por Aroucha et al. (2010) para óleos de babaçu e buriti armazenados por 180 dias, onde o IP foi de 1,63 para 2,48 mEq/Kg no óleo de buriti e 7,0 para 10,08 mEq/Kg no óleo de babaçu. Para óleo de pinhão manso estocado por 240 dias foi observado comportamento semelhante ao do resíduo gorduroso deste estudo, ou seja, houve acréscimo de 42% no IP durante a estocagem (RIBEIRO et al., 2010). Apesar desse acréscimo no IP, o resultado final de 1,0012 mEq/Kg para o resíduo gorduroso, ainda ficou dentro do padrão estabelecido pela ANVISA para óleo de soja, de no máximo 10mEq./kg (BRASIL, 1999).

Ainda na Tabela 3.2, pode-se observar que o índice de iodo variou de 84,409  $gl_2/100g$  no tempo zero para 64,4780  $gl_2/100g$  no tempo final, com diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores a partir dos 60 dias de estocagem. O valor encontrado no tempo zero, 84,409  $gl_2/100g$  foi superior aos valores encontrados para óleo de frango - 80,11  $gl_2/100g$  (SOUZA et al., 2004) e sebo bovino - 35 a 48  $gl_2/100g$  (CBAA, 1998). Além disso, nota-se que houve decréscimo nos valores ao

longo do tempo, evidenciando a oxidação, o que também foi observado para óleo de soja armazenado durante 180 dias, onde o índice de iodo variou de 138  $\text{gl}_2/100\text{g}$  para 126  $\text{gl}_2/100\text{g}$  (ANWAR et al., 2007). Para óleos de milho e canola obteve-se o mesmo comportamento, ou seja, o índice de iodo teve uma redução média de 3% durante armazenamento por 10 meses (FUENTES, 2011).

Os valores do índice de saponificação apresentaram diferença significativa ( $P < 0,05$ ) durante o período de armazenamento e variaram de 163,8118 mg KOH/g no tempo zero para 200,1557 mg KOH/g no tempo final de 150 dias (Tabela 3.2). O valor obtido para o tempo zero é inferior aos valores encontrados em óleo de frango - 180 mg KOH/g (SOUZA et al., 2004) e sebo bovino - 193 a 202 mg KOH/g (CBAA, 1998). No entanto, há um constante acréscimo no IS, o que pode estar associado ao aumento de ácidos graxos de baixo peso molecular em decorrência da ruptura das cadeias carbônicas dos ácidos graxos poli-insaturados, iniciadas pelas reações de oxidação. Esse efeito também foi observado para óleos de buriti e babaçu armazenados durante 180 dias, os valores variaram de 198,45 a 218,45 mg KOH/g no óleo de buriti e 245,87 a 271 mg KOH/g para óleo de babaçu (AROCHA et al., 2010).

A Tabela 3.3 apresenta a composição em ácidos graxos em percentagem relativa do resíduo gorduroso agroindustrial no tempo zero e a cada 15 dias, até o tempo final de armazenamento de 150 dias, juntamente com o somatório de ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), monoinsaturados (AGMI), saturados (AGS) e a razão dos ácidos graxos AGPI/AGS.

Foi encontrado um total de 14 ácidos graxos no resíduo gorduroso agroindustrial no tempo zero e durante o armazenamento, com predominância dos ácidos graxos palmítico (16:0), oléico (18:1n-9) e linoléico (18:2n-6) com teores médios de 21,91%, 36,77% e 17,70%, respectivamente. Esses ácidos graxos também foram predominantes nos estudos com gordura suína conduzidos por Fonseca et al. (2010), Bispo et al. (2010) e Araújo (2001).

O ácido graxo linoléico, precursor dos demais ácidos da série n-6, e.g. ácido araquidônico, apresentou valor superior aos encontrados nos óleos de palma (8,6%), oliva (11,07%) e crambe (8,8%) (FONSECA et al., 2010). O ácido  $\alpha$ -linolênico (18:3n-3), precursor dos ácidos graxos de cadeia longa, e.g. eicosapentanóico e docosahexanóico, apresentou valor superior ao encontrado nos óleos de palma (0,2%) e crambe (0%) e inferior ao de soja (5,3%) (FONSECA et al., 2010).

**Tabela 3.3.** Composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.

AG	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	75 dias	90 dias	105 dias	120 dias	135 dias	150 dias
10:0	0,24 <sup>a</sup> ± 0,02	0,25 <sup>a</sup> ± 0,05	0,27 <sup>a</sup> ± 0,04	0,30 <sup>a</sup> ± 0,04	0,31 <sup>a</sup> ± 0,05	0,33 <sup>a</sup> ± 0,03	0,38 <sup>b</sup> ± 0,03	0,41 <sup>b</sup> ± 0,05	0,44 <sup>bc</sup> ± 0,01	0,49 <sup>bc</sup> ± 0,02	0,51 <sup>c</sup> ± 0,02
12:0	2,24 <sup>a</sup> ± 0,01	2,26 <sup>a</sup> ± 0,05	2,29 <sup>a</sup> ± 0,05	2,31 <sup>b</sup> ± 0,04	2,32 <sup>b</sup> ± 0,03	2,34 <sup>b</sup> ± 0,02	2,38 <sup>c</sup> ± 0,03	2,40 <sup>c</sup> ± 0,02	2,41 <sup>c</sup> ± 0,04	2,43 <sup>c</sup> ± 0,05	2,46 <sup>c</sup> ± 0,04
14:0	2,16 <sup>a</sup> ± 0,03	2,17 <sup>a</sup> ± 0,05	2,19 <sup>a</sup> ± 0,04	2,22 <sup>ab</sup> ± 0,02	2,24 <sup>ab</sup> ± 0,01	2,27 <sup>ab</sup> ± 0,02	2,29 <sup>b</sup> ± 0,01	2,33 <sup>b</sup> ± 0,04	2,39 <sup>c</sup> ± 0,02	2,43 <sup>c</sup> ± 0,05	2,50 <sup>c</sup> ± 0,04
15:0	1,70 <sup>a</sup> ± 0,01	1,71 <sup>a</sup> ± 0,04	1,74 <sup>a</sup> ± 0,03	1,76 <sup>ab</sup> ± 0,02	1,77 <sup>ab</sup> ± 0,01	1,79 <sup>ab</sup> ± 0,02	1,82 <sup>b</sup> ± 0,06	1,86 <sup>b</sup> ± 0,03	1,93 <sup>c</sup> ± 0,05	1,97 <sup>c</sup> ± 0,04	2,08 <sup>c</sup> ± 0,05
16:0	21,76 <sup>a</sup> ± 0,02	21,78 <sup>a</sup> ± 0,02	21,8 <sup>a</sup> ± 0,03	21,82 <sup>ab</sup> ± 0,03	21,86 <sup>ab</sup> ± 0,03	21,91 <sup>ab</sup> ± 0,04	21,93 <sup>b</sup> ± 0,05	21,99 <sup>b</sup> ± 0,05	22,03 <sup>bc</sup> ± 0,02	22,09 <sup>bc</sup> ± 0,04	22,14 <sup>c</sup> ± 0,06
16:1	2,21 <sup>a</sup> ± 0,04	2,19 <sup>a</sup> ± 0,02	2,18 <sup>a</sup> ± 0,03	2,16 <sup>ab</sup> ± 0,02	2,13 <sup>ab</sup> ± 0,02	2,12 <sup>ab</sup> ± 0,01	2,10 <sup>b</sup> ± 0,01	2,04 <sup>b</sup> ± 0,04	2,01 <sup>bc</sup> ± 0,05	1,97 <sup>bc</sup> ± 0,05	1,91 <sup>c</sup> ± 0,04
17:0	0,46 <sup>a</sup> ± 0,05	0,46 <sup>a</sup> ± 0,03	0,48 <sup>a</sup> ± 0,05	0,49 <sup>ab</sup> ± 0,04	0,51 <sup>ab</sup> ± 0,06	0,52 <sup>ab</sup> ± 0,04	0,54 <sup>b</sup> ± 0,05	0,57 <sup>b</sup> ± 0,03	0,58 <sup>bc</sup> ± 0,02	0,62 <sup>bc</sup> ± 0,06	0,64 <sup>c</sup> ± 0,05
17:1	0,52 <sup>a</sup> ± 0,01	0,51 <sup>a</sup> ± 0,05	0,50 <sup>a</sup> ± 0,04	0,49 <sup>ab</sup> ± 0,03	0,50 <sup>ab</sup> ± 0,04	0,49 <sup>ab</sup> ± 0,05	0,47 <sup>b</sup> ± 0,07	0,44 <sup>b</sup> ± 0,05	0,41 <sup>c</sup> ± 0,04	0,40 <sup>c</sup> ± 0,06	0,39 <sup>c</sup> ± 0,02
18:0	10,47 <sup>a</sup> ± 0,03	10,48 <sup>a</sup> ± 0,06	10,49 <sup>a</sup> ± 0,04	10,50 <sup>a</sup> ± 0,03	10,51 <sup>a</sup> ± 0,07	10,52 <sup>a</sup> ± 0,02	10,55 <sup>b</sup> ± 0,05	10,57 <sup>b</sup> ± 0,04	10,60 <sup>c</sup> ± 0,01	10,63 <sup>c</sup> ± 0,01	10,65 <sup>c</sup> ± 0,05
18:1n-9	36,88 <sup>a</sup> ± 0,01	36,87 <sup>a</sup> ± 0,05	36,86 <sup>a</sup> ± 0,02	36,83 <sup>ab</sup> ± 0,05	36,80 <sup>ab</sup> ± 0,06	36,79 <sup>ab</sup> ± 0,03	36,77 <sup>b</sup> ± 0,02	36,71 <sup>b</sup> ± 0,03	36,68 <sup>bc</sup> ± 0,04	36,65 <sup>bc</sup> ± 0,05	36,61 <sup>a</sup> ± 0,06
18:2n-6	17,81 <sup>a</sup> ± 0,01	17,80 <sup>a</sup> ± 0,02	17,79 <sup>a</sup> ± 0,03	17,78 <sup>a</sup> ± 0,03	17,77 <sup>a</sup> ± 0,01	17,73 <sup>a</sup> ± 0,04	17,7 <sup>b</sup> ± 0,02	17,65 <sup>b</sup> ± 0,08	17,62 <sup>bc</sup> ± 0,03	17,59 <sup>bc</sup> ± 0,05	17,56 <sup>c</sup> ± 0,03
18:3n-3	1,49 <sup>a</sup> ± 0,02	1,48 <sup>a</sup> ± 0,02	1,47 <sup>a</sup> ± 0,05	1,44 <sup>ab</sup> ± 0,03	1,41 <sup>ab</sup> ± 0,06	1,39 <sup>ab</sup> ± 0,03	1,36 <sup>b</sup> ± 0,01	1,31 <sup>b</sup> ± 0,02	1,28 <sup>bc</sup> ± 0,04	1,20 <sup>bc</sup> ± 0,05	1,16 <sup>c</sup> ± 0,07
20:1	1,30 <sup>a</sup> ± 0,04	1,29 <sup>a</sup> ± 0,01	1,28 <sup>a</sup> ± 0,02	1,25 <sup>ab</sup> ± 0,06	1,22 <sup>ab</sup> ± 0,04	1,19 <sup>ab</sup> ± 0,02	1,16 <sup>b</sup> ± 0,01	1,11 <sup>b</sup> ± 0,03	1,09 <sup>bc</sup> ± 0,05	1,06 <sup>bc</sup> ± 0,07	1,04 <sup>bc</sup> ± 0,05
20:2	0,95 <sup>a</sup> ± 0,04	0,93 <sup>a</sup> ± 0,01	0,91 <sup>a</sup> ± 0,01	0,89 <sup>ab</sup> ± 0,04	0,88 <sup>ab</sup> ± 0,02	0,83 <sup>ab</sup> ± 0,05	0,79 <sup>b</sup> ± 0,04	0,69 <sup>b</sup> ± 0,03	0,59 <sup>c</sup> ± 0,04	0,52 <sup>c</sup> ± 0,05	0,49 <sup>c</sup> ± 0,08
<b>ΣAGS</b>	<b>39,03<sup>a</sup> ± 0,05</b>	<b>39,11<sup>a</sup> ± 0,03</b>	<b>39,26<sup>a</sup> ± 0,05</b>	<b>39,40<sup>ab</sup> ± 0,05</b>	<b>39,52<sup>ab</sup> ± 0,07</b>	<b>39,68<sup>ab</sup> ± 0,04</b>	<b>39,89<sup>b</sup> ± 0,03</b>	<b>40,13<sup>b</sup> ± 0,07</b>	<b>40,38<sup>bc</sup> ± 0,07</b>	<b>40,66<sup>bc</sup> ± 0,06</b>	<b>40,98<sup>c</sup> ± 0,04</b>
<b>ΣAGMI</b>	<b>40,91<sup>a</sup> ± 0,04</b>	<b>40,86<sup>a</sup> ± 0,02</b>	<b>40,82<sup>a</sup> ± 0,08</b>	<b>40,73<sup>ab</sup> ± 0,05</b>	<b>40,65<sup>ab</sup> ± 0,06</b>	<b>40,59<sup>ab</sup> ± 0,03</b>	<b>40,50<sup>b</sup> ± 0,05</b>	<b>40,30<sup>b</sup> ± 0,05</b>	<b>40,19<sup>bc</sup> ± 0,05</b>	<b>40,08<sup>bc</sup> ± 0,05</b>	<b>39,95<sup>c</sup> ± 0,03</b>
<b>ΣAGPI</b>	<b>20,25<sup>a</sup> ± 0,04</b>	<b>20,21<sup>a</sup> ± 0,03</b>	<b>20,17<sup>a</sup> ± 0,04</b>	<b>20,11<sup>ab</sup> ± 0,06</b>	<b>20,06<sup>ab</sup> ± 0,07</b>	<b>19,95<sup>ab</sup> ± 0,04</b>	<b>19,85<sup>b</sup> ± 0,06</b>	<b>19,65<sup>b</sup> ± 0,02</b>	<b>19,49<sup>bc</sup> ± 0,05</b>	<b>19,31<sup>bc</sup> ± 0,04</b>	<b>19,21<sup>c</sup> ± 0,03</b>
<b>ΣAGPI/ΣAGS</b>	<b>0,52<sup>a</sup> ± 0,01</b>	<b>0,52<sup>a</sup> ± 0,01</b>	<b>0,51<sup>a</sup> ± 0,02</b>	<b>0,51<sup>ab</sup> ± 0,01</b>	<b>0,51<sup>ab</sup> ± 0,01</b>	<b>0,50<sup>ab</sup> ± 0,01</b>	<b>0,49<sup>b</sup> ± 0,02</b>	<b>0,49<sup>b</sup> ± 0,01</b>	<b>0,48<sup>bc</sup> ± 0,01</b>	<b>0,47<sup>bc</sup> ± 0,02</b>	<b>0,47<sup>c</sup> ± 0,02</b>

\* Valores de ácidos graxos expressos em percentagens com os desvios padrão. As análises foram realizadas em duplicatas. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P < 0,05). AGMI: ácido graxo monoinsaturado; AGPI: ácido graxo poli-insaturado; AGS: ácido graxo saturado; 10:0: ácido cáprico; 12:0: ácido láurico; 14:0: ácido mirístico; 15:0: ácido pentadecanóico; 16:0: ácido palmítico; 16:1: ácido palmitoléico; 17:0: ácido margárico; 17:1: ácido heptadecenóico; 18:0: ácido esteárico; 18:1n-9: ácido oleico; 18:2n-6: ácido linoleico; 18:3n-3: ácido α-linolênico; 20:1n-9: ácido eicosenóico; 20:2: ácido 11, 14 – eicosadienóico.

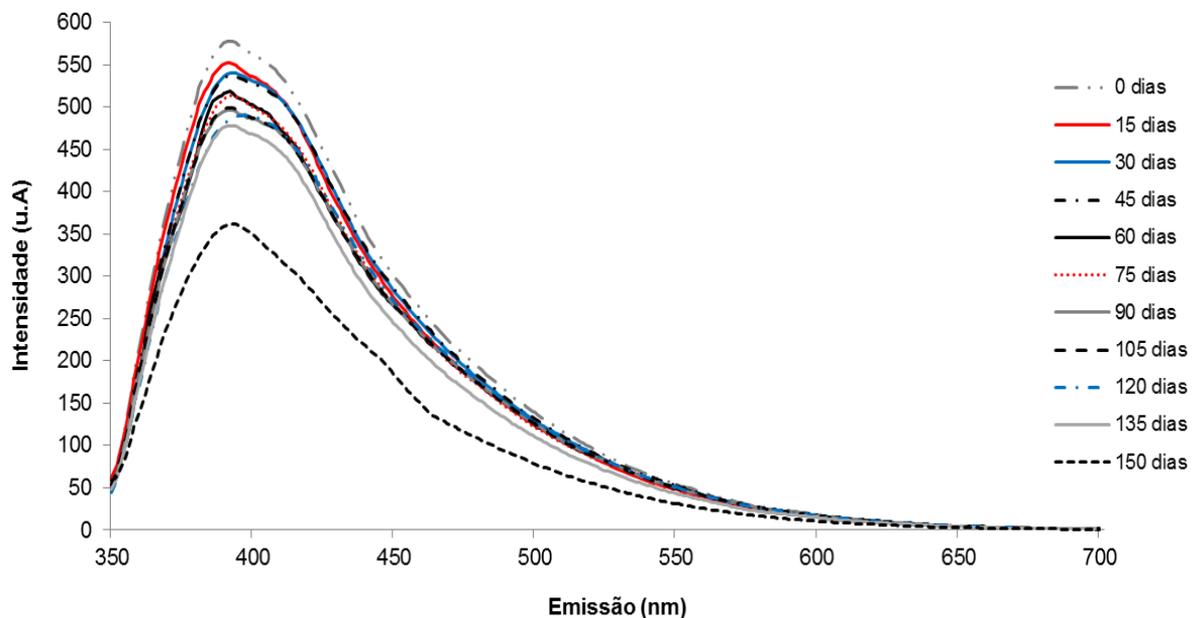
O somatório de ácidos graxos saturados ( $\Sigma$ AGS) representou 39,03% da composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso no tempo zero (Tabela 3.3), resultado este muito próximo do encontrado em outras literaturas, que trazem 41,5% de  $\Sigma$ AGS para gordura suína (CBAA, 1998; NRA, 2003). O resíduo gorduroso apresentou menor teor em comparação com sebo bovino (51,1% de  $\Sigma$ AGS) e maior em relação ao óleo de frango (32,5% de  $\Sigma$ AGS) (CBAA, 1998; NRA, 2003). Já em relação ao  $\Sigma$ AGPI, o resíduo gorduroso apresentou no tempo zero 20,25% (Tabela 3.3), enquanto o óleo de frango apresenta 15,3% e o sebo bovino apenas 3,0% (CBAA, 1998). O valor obtido foi surpreendente, visto que a gordura suína é basicamente composta de ácidos graxos de cadeia curta, porém, conforme demonstrado por Ludke et al. (1999), isto pode ser influência da alimentação recebida pelo suíno, visto que a composição em ácidos graxos varia conforme raça, sexo, idade e principalmente, dieta (LUDKE et al., 1999).

Nota-se, com base na Tabela 3.2, que os ácidos graxos poli-insaturados, como ácido linoléico (18:2n-6) e o  $\alpha$ -linolênico (18:3n-3) apresentaram tendência de redução durante a estocagem por 150 dias, o que também foi percebido no somatório de AGPI, com diferença significativa ( $P < 0,05$ ) a partir dos 90 dias de armazenamento. Os somatórios de AGMI e AGS também apresentaram diferença significativa ( $P < 0,05$ ) durante a estocagem, demonstrando que a estabilidade dos ácidos graxos presentes no resíduo gorduroso agroindustrial foi afetada após os 75 dias de armazenamento. Esta variação nos somatórios de AGPI e AGS também foi observada em óleo bruto de pinhão-manso armazenado por 12 meses, onde  $\Sigma$ AGPI foi de 34,2% no tempo zero para 31,43% no tempo final e  $\Sigma$ AGS teve um incremento de 5,92% durante o período de estocagem (RIBEIRO et al., 2012).

Em relação à razão  $\Sigma$ AGPI/ $\Sigma$ AGS, o valor encontrado foi de 0,52 para o resíduo gorduroso agroindustrial no tempo zero e observa-se uma redução nessa razão durante o período de estocagem, chegando a 0,47 para o resíduo no tempo final. Houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores a partir dos 90 dias de armazenamento. Apesar disso, os resultados ainda ficaram dentro do limite estabelecido pelo Departamento de Saúde e Seguridade Social da Inglaterra, que preconiza razão  $\Sigma$ AGPI/ $\Sigma$ AGS mínima de 0,45, visto que valores inferiores a este indicam alimentos pouco saudáveis, especialmente em relações às doenças cardiovasculares (DHSS, 1984). Em comparação com óleo de soja, que apresenta razão  $\Sigma$ AGPI/ $\Sigma$ AGS de 3,46, os valores foram inferiores, pois o óleo de soja

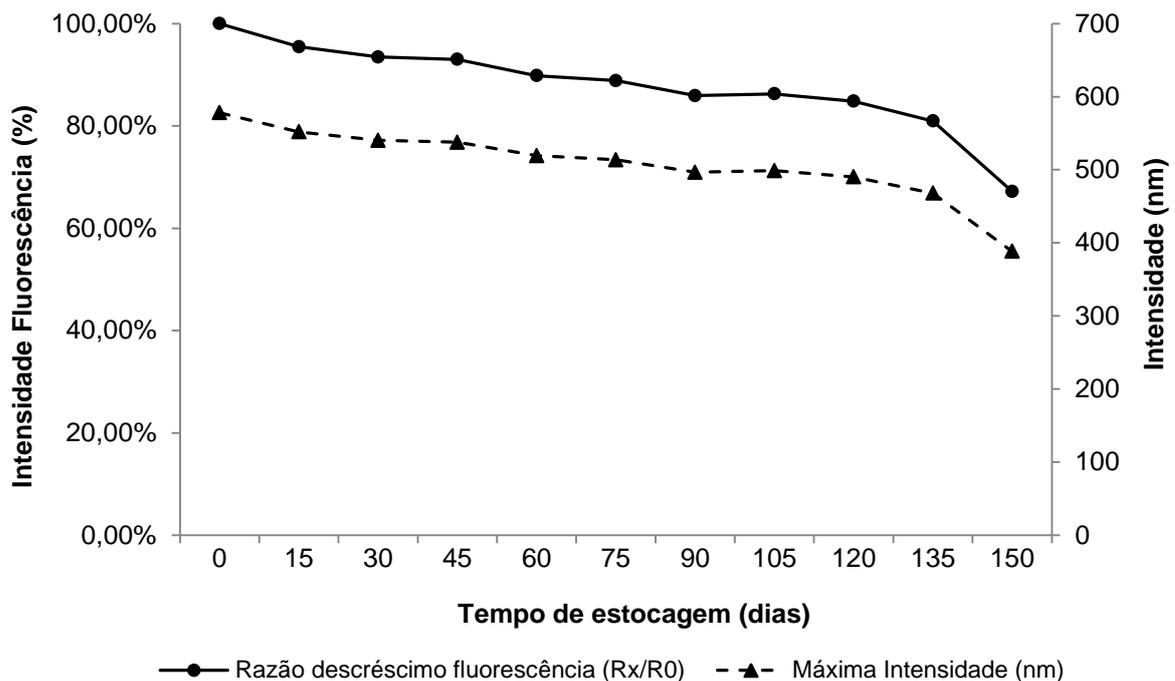
apresenta aproximadamente 54% de ácidos graxos poli-insaturados (CALDERELLI et al., 2008).

Alguns estudos sugerem a utilização da espectrometria de fluorescência como medida de caracterização e até mesmo da avaliação da oxidação da amostra, visto que é uma análise não destrutiva e com menor tempo de execução (SIRKOSKA et al., 2004; SIRKOSKA et al., 2008; SÁDECKÁ; TÓTHOVÁ, 2007). Por isso, estão demonstradas na Figura 3.2 as curvas obtidas nas medidas de fluorescência para o resíduo gorduroso durante o armazenamento de 150 dias, onde percebe-se que há uma tendência de redução da fluorescência do resíduo ao longo do tempo, com diferença acentuada no 150º dia.



**Figura 3.2.** Curvas de intensidade de fluorescência para o resíduo gorduroso agroindustrial armazenado por 150 dias.

Já a Figura 3.3 apresenta o gráfico da razão de decréscimo da fluorescência ao longo do tempo e também a intensidade máxima alcançada em cada medida, ou seja, o pico das curvas de fluorescência apresentadas na Figura 3.2. Ressalva-se que a razão de decréscimo da fluorescência ( $R_x / R_0$ ) é a razão da fluorescência em cada ponto de análise ( $R_x$ ) em comparação com o tempo zero ( $R_0$ ).



**Figura 3.3.** Razão de decréscimo da fluorescência e máxima intensidade para o resíduo gorduroso durante armazenamento por 150 dias.

Com base na Figura 3.3, observa-se uma redução da intensidade de fluorescência ao longo do tempo, visto que a razão inicial que é de 100%, correspondente ao resíduo gorduroso no tempo zero, decresce durante o período de armazenamento, chegando a 67% no produto final. Esse decréscimo na intensidade está associado à redução das substâncias fluorescentes presentes no resíduo gorduroso, como ácidos graxos insaturados, que são oxidados durante o armazenamento. Tal fato é confirmado através dos índices de acidez e peróxido, que aumentam em função do tempo, evidenciando que os ácidos graxos sofreram reações de oxidação, formando compostos menores, como aldeídos, cetonas e peróxidos. Sirkoska et al. (2008) avaliaram o uso da fluorescência para verificar a oxidação em azeite de oliva armazenado por 12 meses e também constataram a redução intensidade da fluorescência ao longo do tempo, atribuindo esse decréscimo a oxidação dos ácidos graxos presentes na amostra e tocoferol.

### 3.4 Conclusões

O resíduo gorduroso agroindustrial proveniente do processo de cozimento de carne suína apresentou baixo teor de umidade inicial e índice de acidez. Os

parâmetros avaliados apresentaram diferença significativa ( $P < 0,05$ ) somente após 60 dias de armazenamento, com exceção do índice de peróxido que apresentou diferença após 105 dias. O comportamento crescente dos parâmetros ao longo do tempo evidenciou que o resíduo gorduroso sofre alterações em decorrência dos processos de oxidação, como a hidrólise. O resíduo gorduroso apresentou excelente quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (20,25%), como o ácido oléico e linoléico. A composição em ácidos graxos variou ao longo do tempo, com diferença significativa ( $P < 0,05$ ) após 90 dias.

A intensidade de fluorescência reduziu ao longo do tempo. Associando este dado a composição de ácidos graxos do resíduo gorduroso, notou-se uma redução em 25% na intensidade de fluorescência quando a composição em ácidos graxos diferiu significativamente nos 90 dias, confirmando que a espectrometria de fluorescência pode ser usada para verificar a oxidação em gorduras.

Os resultados demonstraram que o resíduo gorduroso agroindustrial proveniente do cozimento de carne suína é uma matéria-prima em potencial para ser utilizada na produção de biodiesel e ração animal. Além disso, com tecnologia aplicada pode ser usada na produção de alimentos destinados ao consumo humano.

### 3.5 Referências

ANWAR, F.; CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A. I. Assessment of oxidative deterioration of soybean oil at ambient and sunlight storage. **Grasas y Aceites**, v. 58, n. 4, p. 390 – 395, 2007.

AOCS – American Oil Chemists Society. **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists Society**. 4 ed. USA, 1995.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos Teoria e Prática**. 2ª Ed. Viçosa: Editora Universidade Federal de Viçosa, 2001.

AROUCHA, I. et al. Estudo da estabilidade oxidativa dos óleos de buriti (*Mauritia flexuosa*) e babaçu (*Orobinya speciosa*). In: V CONNEPI - Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010, Maceió. **Anais eletrônicos**. Maceió: 2010. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/anais>>. Acesso em: 16/11/2012.

ARRUDA, C. S. et al. Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and deodorized soybean oil in PET bottles. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 9, p. 797 – 802, 2006.

BISPO, A. S. et al. Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel metílico a partir do óleo de pinhão-mansão e de gordura suína. In: XVIII COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos**. Foz do

Iguaçu: 2010. Disponível em: <<http://www.cobeq.com.br/2010/anais>>. Acesso em: 11/12/2012.

BLIGH, E.D.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry Physiology**, v.37, p. 911 – 917, 1959.

BRASIL. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Estabelece a fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**: Brasília, Republicada em 20 de junho de 2000.

CALDERELLI, V. A. S.; BENASSI, M. T.; MATIOLI, G. Substituição da gordura hidrogenada por óleo de soja na elaboração de pães de linhaça e avaliação da aceitabilidade. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p. 668 – 674, 2008.

CANACKI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v, 44, n. 6, p. 1429 – 1436, 2001.

CARVALHO, S. M. et al. Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. **Brazilian Journal of Food Technology**, n. 322, 2008.

CBAA – **COMPÊNDIO Brasileiro de Alimentação Animal: Manual de Procedimentos Analíticos para Animais**. Brasília: ANFAR, 1998.

DHSS– Department of Health and Social Security. Report on health and social subjects, Diet and cardiovascular Disease, London, nº28, 1984. Apud: **Meat Science**, v. 42, p. 443–456.

FONSECA, F.C. et al. Biodiesel sazonal: a problemática do controle de qualidade. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 6., 2010, Curitiba. **Anais eletrônicos**. Curitiba: 2010. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/artigos\\_tecnicos.php](http://www.remade.com.br/br/artigos_tecnicos.php)>. Acesso em: 03/05/2012.

FUENTES, P. H. A. **Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante armazenamento**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

International Organization for Standardization (ISO 5509). Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids. **International Organization for Standardization – ISO**, 1 – 6, 1978.

JORGE, N. et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947–951, 2005.

LEUCENA, M. V.; CHERNICHARO, C. A. L. Avaliação experimental da compostagem de RSU submetidos a uma etapa prévia de tratamento anaeróbio. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 2005, Campo Grande. **Anais impressos**, v. 2. Campo Grande: 2005.

LIMA, J.R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v.17, n.5, p.392-396, 1994.

LUDKE, M. Do C. M. M.; LÓPEZ, J. Colesterol e Composição dos ácidos graxos nas dietas para humanos e na carcaça suína. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 19, n. 1, p. 181 – 187, 1999.

MARÇAL, A. F. De. et al. Caracterização físico-química de gordura vegetal e óleos residuais oriundos de indústrias alimentícias. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 5., Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 8., 2012, Salvador. **Anais impressos**, v. 3. Salvador: UFLA, 2012.

MILINSK, M. C. et al. Comparative analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 8, p. 1475 – 1483, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MOURA, K. R.M. et al. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando delineamento composto central rotacional e superfície de resposta. **Revista Científica da Universidade Federal do Maranhão**, v. 06, p. 31 – 36, 2009.

NRA – NationalRenderersAssociation. Pocket Information Manual: A Buyer's Guide to Rendered Products. **National Renderers Association, Inc**. Virginia: 2003. Disponível em: <[http://assets.nationalrenderers.org/pocket\\_information\\_manual.pdf](http://assets.nationalrenderers.org/pocket_information_manual.pdf)>. Acesso em: 15/12/2011.

RACANICCI, A.M.C.; DANIELSEN, B.; MENTEN, J.F.M. Antioxidant effect of dittany (*Origanum dictamnus*) in precooked chicken meat balls during chill-storage in comparison to rosemary (*Rosmarinus officinalis*). **European Food Research Technology**, v. 218, p. 521 – 524, 2004.

RAMESH, M. et al. Microwave treatment of groundnut (*Arachis hypogaea*): Extractability and quality of oil and its relation to lipase and lipoxygenase activity. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 28, n. 1, p. 96 – 99, 1995.

RIBEIRO, R. A. et al. Efeitos do tempo de armazenamento sobre propriedades físico-químicas de óleo de *Jatropha curcas* (pinhão manso). **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v. 14, p. 1–7, 2010.

RIBEIRO, R. A. et al. Perfil de ácidos graxos de óleo bruto de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) submetido ao armazenamento. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 5., Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 8., 2012, Salvador. **Anais impressos**, v. 1. Salvador: UFLA, 2012.

SÁDECKÁ, J.; TÓTHOVÁ, J. Fluorescence spectroscopy and chemometrics in the food classification – a review. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 25, n. 4, p. 159 – 173, 2007.

SIRKOSKA, E. et al. Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy. **Journal of Fluorescence**, v.14, n. 1, 2004.

SIKORSKA, E. et al. Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin oil during storage. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 52 – 61, 2008.

SOUZA, S.N.M. et al. Potencial de produção de biodiesel a partir de óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná. **Revista Multidisciplinar da Unioeste - Varia Scientia**, v. 4, n. 8, p. 133 – 146, 2004.

STATSOFT INC., Statistica for Windows, Version 5.0, 2300 East 14<sup>th</sup> Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1995.

## **4. PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL**

*RESUMO.* A produção de biodiesel tem crescido no Brasil, visto a possibilidade de produção em menor escala e utilização de óleos vegetais, gorduras animais e até mesmo, de resíduos gordurosos provenientes de processos de refinaria, frituras e caixas de gordura. Além disso, o uso de biodiesel tem importantes vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo, devido a redução na emissão de gases poluentes, como o monóxido de carbono. No entanto, o biodiesel, sendo uma mistura de ésteres de óleos vegetais ou gorduras animais, está mais susceptível a oxidação do que o óleo diesel, podendo ocasionar a decomposição do combustível e consequente corrosão de partes do motor. Desta forma, este estudo teve como objetivos produzir biodiesel via rota etílica e metílica a partir de resíduo gorduroso agroindustrial, avaliando as condições operacionais para obter a melhor relação entre produtividade e qualidade. A partir destes resultados, produzir os biodieseis, metílico e etílico por processo descontínuo, gerando 2L de cada produto e avaliar a estabilidade destes produtos durante a estocagem por 150 dias. Para a rota metílica, a reação que utilizou proporção 1:5 de resíduo gorduroso e reagente, com 0,5% de catalisador, apresentou o melhor resultado de rendimento de 90,77% (p/v) e parâmetros de qualidade dentro das normas da ANP. A rota etílica também apresentou o maior rendimento (77,09% p/v) e melhores parâmetros de qualidade, utilizando proporção de 1:5 entre resíduo gorduroso e etanol anidro e catalisador 0,5%. Em relação à estabilidade, o biodiesel metílico obtido através de processo descontínuo manteve-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP até os 45° dias, enquanto o biodiesel etílico degradou mais rapidamente, tendo os parâmetros fora das normas da ANP a partir do 30° dia de estocagem.

### **4.1 Introdução**

O biodiesel surge como alternativa aos combustíveis fósseis, associado à processos mais simplificados, podendo ser produzido em escala reduzida (COSTA NETO et al., 2000). Atualmente, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2011, de 2,8 bilhões de litros (ANP, 2012a) e com uma demanda crescente, visto que há a possibilidade de antecipação dos prazos para adição de mais biodiesel ao diesel

(BRASIL, 2005), com uma meta estipulada de 10% de adição de biodiesel ao diesel até 2016 (AGÊNCIA ESTADO, 2012).

O biodiesel é obtido a partir de misturas de óleos vegetais ou gordura animal com álcool (metanol ou etanol), sendo a reação catalisada por catalisadores alcalinos ou ácidos. O produto obtido apresenta-se contaminado por glicerol, e por isso torna-se necessária uma purificação apropriada da mistura resultante (SANT'ANNA, 2003). Além disso, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo, isto é, a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões) e 67% menos hidrocarbonetos, segundo estudos do National Biodiesel Board, agência reguladora dos Estados Unidos (COSTA NETO et al., 2000).

Entretanto, o biodiesel é uma mistura de ésteres de óleos vegetais ou gorduras animais que são mais susceptíveis a oxidação e tem nível mais alto de reatividade que o combustível fóssil, o diesel (DUNN; KNOTHE, 2003). Por isso, é grande a preocupação com relação à resistência do biodiesel à degradação oxidativa, visto que a qualidade deste pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel devido a exposição à luz solar, ar e metais constituintes dos tanques de armazenamento (KNOTHE, 2007; MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2004).

A estabilidade do biodiesel está diretamente relacionada com grau e a posição das insaturações das cadeias carbônicas dos alquilésteres, sendo que a concentração e o grau de insaturação destes dependem da origem da matéria-prima (FERRARI et al., 2009). Ainda, podem haver contaminantes procedentes da própria matéria-prima, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio e contaminantes gerados durante o processo de produção do biodiesel. Esses contaminantes podem estar presentes em maior ou menor quantidade, sendo a glicerina livre, acilgliceróis não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. Além disso, a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais podem formar gomas insolúveis por meio de polimerização (PEDERSEN et al., 1999). Todos esses fatores podem acelerar processos oxidativos e conseqüentemente, a degradação do biocombustível.

Por outro lado, durante o funcionamento do motor, o biodiesel em seu interior passa por um processo de combustão, assim não somente a sua qualidade estrutural é importante, mas também os constituintes inorgânicos. A presença de contaminantes nos combustíveis pode promover a corrosão de partes do motor e ocasionar a decomposição do combustível (BONDIOLI et al., 2002). Ainda, os produtos gerados pela oxidação do biodiesel nos processos que antecedem sua introdução no veículo, tais como a formação das gomas, também contribuem para a formação de depósitos nos tanques, sistemas de combustível e nos filtros dos veículos (KNOTHE, et al., 2005).

Assim, todos esses fatores influenciam o processo de degradação oxidativa comprometendo a qualidade do combustível, podendo interferir no desempenho do motor. Deste modo, este estudo tem como objetivos produzir biodiesel via rota etílica e metílica a partir de resíduo gorduroso agroindustrial, avaliando as condições operacionais para obter a melhor relação entre produtividade e qualidade. A partir destes resultados, produzir os biodieseis por processo descontínuo e avaliar a estabilidade destes produtos durante a estocagem de 150 dias.

## **4.2 Materiais e métodos**

### *4.2.1 Preparo do biodiesel metílico e etílico*

O processo de transesterificação foi conduzido com metanol P.A. e etanol anidro P.A., ambos marca Synth, usados como reagentes e, como catalisador foi utilizado metóxido de sódio, marca BASF, com 97% de pureza, fornecido pela empresa Biocar Óleos Vegetais e Biodiesel, localizada na cidade de Dourados – MS. Foram realizadas nove reações, em duplicata, variando-se a proporção resíduo gorduroso: reagente e concentração de catalisador, com objetivo de avaliar a influência destes sobre a qualidade e rendimento do produto final.

A Tabela 4.1 mostra a matriz de reações realizadas para obtenção de biodiesel etílico e metílico a partir do resíduo gorduroso agroindustrial. As proporções de resíduo gorduroso: reagente foram determinadas com base na relação estequiométrica da reação de transesterificação que necessita de 3 moles de álcool para 1 mol de resíduo gorduroso. O excesso de álcool foi usado com intuito de favorecer a formação de produtos, ou seja, biodiesel.

**Tabela 4.1.** Matriz de reações de transesterificação para obtenção de biodiesel metílico e etílico a partir do resíduo gorduroso agroindustrial.

Reação	Proporção Resíduo Gorduroso:Reagente	Catalisador (%)
1	1:5	0,50
2	1:5	1,00
3	1:5	1,50
4	1:7	0,50
5	1:7	1,00
6	1:7	1,50
7	1:9	0,50
8	1:9	1,00
9	1:9	1,50

As reações foram conduzidas a temperatura de 60°C por 1 hora, conforme outrora reportado (CHRISTOFF, 2006). Após esse tempo, a mistura reacional foi disposta em funil de separação, para decantação da glicerina formada durante a reação e posterior separação desta do biodiesel. O biodiesel passou por processo de lavagem com água destilada, seguida de secagem em estufa a 90°C por 1 hora (CHRISTOFF, 2006). Após esse processo de purificação, foi calculado o rendimento da reação, sendo a razão entre a massa produzida de biodiesel e massa utilizada de resíduo gorduroso agroindustrial.

Nas reações conduzidas com etanol anidro, foi necessário adição de glicerina pura, marca Merck com 99% de pureza, no processo de separação das fases, pois a glicerina resultante da reação do resíduo gorduroso com etanol anidro não decantou em nenhuma das reações. Este fato pode ser explicado devido à formação de emulsão estável entre a glicerina e o excesso de etanol na fase superior, dificultando a decantação da glicerina (ZHOU et al., 2003).

#### *4.2.2. Produção de biodiesel com as melhores condições operacionais em processo descontínuo*

Após a realização dos testes usando a matriz descrita na Tabela 4.1, realizou-se a produção descontínua de biodiesel etílico e metílico de resíduo gorduroso agroindustrial. Para isso, utilizou-se o melhor resultado obtido nos testes da Tabela 4.1, que são mostrados em Resultados e Discussão e produziu-se 2 litros de cada

biodiesel, conforme procedimento descrito no item 4.2.1, com auxílio de agitador mecânico.

Os produtos obtidos, biodiesel metílico e etílico de resíduo gorduroso agroindustrial, foram divididos em 11 frascos de vidro âmbar, identificados e armazenados a temperatura ambiente para monitoramento químico da sua estabilidade oxidativa durante o armazenamento de 150 dias.

#### *4.2.3. Determinações realizadas para biodieseis metílico e etílico e monitoradas durante o armazenamento de 150 dias*

Para avaliação dos produtos obtidos nos testes descritos na Tabela 4.1 foram realizadas as determinações de umidade, índice de peróxido, índice de refração, índice de saponificação e índice de iodo, seguindo as metodologias descritas pela AOCS (1995). O índice de acidez foi determinado conforme técnica da ASTM D 664 (ASTM, 1995), sendo que todas as determinações foram conduzidas em triplicata.

O rendimento das reações foi calculado através da diferença de massa entre o biodiesel final (produto final após processo de secagem) e resíduo gorduroso usado.

No monitoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico e biodiesel etílico produzidos em processo descontínuo, foram realizadas as mesmas determinações descritas acima, com exceção do índice de refração. As determinações ocorreram a cada 15 dias, onde foi analisada uma das 11 amostras de cada produto, sendo cada amostra analisada no seu tempo correspondente.

Por fim, todos os resultados foram submetidos á análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do programa Statistica, versão 5,0 (STATSOFT, 1995).

### **4.3 Resultados e discussões**

#### *4.3.1 Obtenção de biodiesel metílico*

A Tabela 4.2 mostra os valores de rendimento das respectivas reações conduzidas com metanol para obtenção de biodiesel metílico de resíduo gorduroso agroindustrial. Os valores de umidade, índice de refração, acidez, saponificação, iodo e peróxido de cada biodiesel metílico obtido também estão demonstrados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Rendimentos, umidade e índices de refração, acidez, saponificação, iodo e peróxido para as reações conduzidas com resíduo gorduroso e metanol.

Reação	Proporção Resíduo: Metanol	Catalisador (%)	Rendimento da Reação (%)	Umidade (%)	Índice de Refração	IA (mgNaOH/g)	IS (mg KOH/g)	II (gl <sub>2</sub> /100g )	IP (mEq/kg)
1	1:5	0,50	90,775 <sup>a</sup> ± 0,021	0,033 <sup>a</sup> ± 0,012	1,456 <sup>a</sup> ± 0,051	0,415 <sup>a</sup> ± 0,031	125,537 <sup>a</sup> ± 0,139	66,842 <sup>a</sup> ± 0,109	0,190 <sup>a</sup> ± 0,039
2	1:5	1,00	85,973 <sup>a</sup> ± 0,036	0,037 <sup>a</sup> ± 0,051	1,455 <sup>a</sup> ± 0,048	0,588 <sup>a</sup> ± 0,044	149,390 <sup>a</sup> ± 0,176	68,609 <sup>a</sup> ± 0,116	0,273 <sup>a</sup> ± 0,051
3	1:5	1,50	88,887 <sup>a</sup> ± 0,024	0,033 <sup>a</sup> ± 0,024	1,450 <sup>a</sup> ± 0,029	0,527 <sup>a</sup> ± 0,029	138,986 <sup>a</sup> ± 0,188	68,396 <sup>a</sup> ± 0,161	0,296 <sup>a</sup> ± 0,060
4	1:7	0,50	89,582 <sup>a</sup> ± 0,013	0,036 <sup>a</sup> ± 0,036	1,455 <sup>a</sup> ± 0,031	0,489 <sup>a</sup> ± 0,091	153,099 <sup>a</sup> ± 0,109	67,546 <sup>a</sup> ± 0,155	0,162 <sup>a</sup> ± 0,092
5	1:7	1,00	84,331 <sup>a</sup> ± 0,030	0,029 <sup>a</sup> ± 0,031	1,451 <sup>a</sup> ± 0,050	0,523 <sup>a</sup> ± 0,109	148,869 <sup>a</sup> ± 0,121	71,493 <sup>a</sup> ± 0,238	0,162 <sup>a</sup> ± 0,104
6	1:7	1,50	85,314 <sup>a</sup> ± 0,019	0,027 <sup>a</sup> ± 0,060	0,454 <sup>a</sup> ± 0,028	0,300 <sup>a</sup> ± 0,088	159,041 <sup>a</sup> ± 0,140	72,490 <sup>a</sup> ± 0,273	0,227 <sup>a</sup> ± 0,045
7	1:9	0,50	88,882 <sup>a</sup> ± 0,033	0,027 <sup>a</sup> ± 0,047	1,455 <sup>a</sup> ± 0,060	0,280 <sup>a</sup> ± 0,051	151,824 <sup>a</sup> ± 0,150	72,176 <sup>a</sup> ± 0,227	0,145 <sup>a</sup> ± 0,021
8	1:9	1,00	88,690 <sup>a</sup> ± 0,036	0,037 <sup>a</sup> ± 0,052	1,455 <sup>a</sup> ± 0,039	0,280 <sup>a</sup> ± 0,063	136,379 <sup>a</sup> ± 0,203	72,554 <sup>a</sup> ± 0,199	0,153 <sup>a</sup> ± 0,018
9	1:9	1,50	84,321 <sup>a</sup> ± 0,049	0,035 <sup>a</sup> ± 0,028	1,455 <sup>a</sup> ± 0,040	0,480 <sup>a</sup> ± 0,056	142,494 <sup>a</sup> ± 0,190	69,193 <sup>a</sup> ± 0,281	0,218 <sup>a</sup> ± 0,072

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05).\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo; IS: índice de saponificação.

Os rendimentos variaram de 84,321% a 90,775%, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre os mesmos (Tabela 4.2). Estes valores foram inferiores ao reportado para biodiesel metílico de óleo de frango (95%) (SOUZA et al., 2004) e, em média, superiores ao encontrado para biodiesel metílico de sebo bovino (85%) (MOURA et al., 2009). Em comparação com biodiesel metílico de óleo de soja, que atualmente representa a matéria-prima mais usada na produção de biodiesel, cerca de 73% do volume total produzido no Brasil (ANP, 2012a), este também apresentou rendimento superior (94%) ao encontrado para o resíduo gorduroso, segundo Soldi et al. (2009).

Já, o teor de umidade para os produtos obtidos variaram de 0,027% a 0,037%, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre eles (Tabela 4.2). Os valores encontram-se dentro do limite estabelecido pela ANP de no máximo 0,038% de umidade em biodiesel (ANP, 2012b).

Os valores obtidos para índice de refração não apresentaram diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as reações (Tabela 4.2), mostrando que o biodiesel de resíduo gorduroso tem características semelhantes, mesmo variando-se a quantidade de reagente e catalisador. A ANP não delimita padrões para o índice de refração, porém em comparação com o biodiesel metílico de amêndoa de tungue, que apresenta índice de refração de 1,4935 (GOLFETTO et al., 2011), os valores reportados (Tabela 4.2) são inferiores.

O índice de acidez para os produtos das respectivas reações ficou dentro do limite estabelecido pela ANP de no máximo 0,5 mgNaOH/g (ANP, 2012b), com exceção das reações 2, 3 e 5, que tiveram valor superior (Tabela 4.2). Este fato pode ser explicado pelo maior teor de umidade nessas reações, que podem ter ocasionado reações de hidrólise, aumentando os ácidos graxos livres e conseqüentemente o índice de acidez. Apesar disto, não houve diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre os valores obtidos (Tabela 4.2), sendo que os mesmos foram inferiores ao índice de acidez apresentados para biodiesel metílico de óleo de mamona (0,78 mgNaOH/g) (VASCONCELOS et al., 2007) e biodiesel metílico de sebo bovino (0,70 mg NaOH/g) (MORAES et al., 2008). Contudo os valores obtidos foram superiores ao do biodiesel de óleo de frango (0,25 mgNaOH/g) (BHATTI et al., 2008).

Os índices de saponificação variaram de 125,537 mg KOH/g a 159,041 mg KOH/g, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as reações (Tabela 4.2). Os valores obtidos são inferiores aos encontrados em biodiesel metílico de diversas fontes, e.g. óleo de frango (251, 23 mg KOH/g) (BHATTI et al., 2008), sebo bovino (195 mg KOH/g) e óleo de soja (191,5 mg KOH/g) (MAGALHÃES, 2010).

Em relação ao índice de iodo, os valores variaram de 66,842  $\text{gl}_2/100\text{g}$  a 72,554  $\text{gl}_2/100\text{g}$ , não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as respectivas reações (Tabela 4.2). Os índices foram inferiores ao índice de iodo reportado para biodiesel metílico de óleo de mamona (82  $\text{gl}_2/100\text{g}$ ) (VASCONCELOS et al., 2007) e superiores ao do biodiesel metílico de sebo bovino (41,54  $\text{gl}_2/100\text{g}$ ) (MORAES et al., 2008).

Os índices de peróxido variaram de 0,145mEq/kg a 0,296mEq/kg, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as reações (Tabela 4.2). Estes resultados foram inferiores ao índice de peróxido apresentado para biodiesel metílico de óleo de mamona, (13,3mEq/kg) (VASCONCELOS et al., 2007) e biodiesel metílico de óleo de algodão (11 mEq/kg) (FERNANDES, 2011). Os valores obtidos demonstram que não houve degradação oxidativa acentuada do resíduo durante a reação de transesterificação, que poderia ser ocasionada pela temperatura e tempo reacionais, compostos livres, como ácidos graxos, além da umidade.

#### 4.3.2 Obtenção de biodiesel etílico

A Tabela 4.3 apresenta os dados respectivos às reações conduzidas com resíduo gorduroso agroindustrial e etanol anidro, sendo demonstrados os resultados de rendimento, teor de umidade e índices de refração, acidez (IA), saponificação (IS), iodo (II) e peróxido (IP) para cada uma das 9 reações realizadas. Ressalva-se que os rendimentos das reações foram calculados através da razão entre a massa de biodiesel e massa de resíduo gorduroso utilizado, além disso, as análises foram conduzidas em triplicata e os valores estão expressos em média juntamente com o desvio padrão.

**Tabela 4.3.** Rendimentos, umidade e índices de refração, acidez, saponificação, iodo e peróxido para as reações conduzidas com resíduo gorduroso e etanol anidro.

Reação	Proporção Resíduo: Metanol	Catalisador (%)	Rendimento da Reação (%)	Umidade (%)	Índice de Refração	IA (mgNaOH/g)	IS (mg KOH/g)	II (gl <sub>2</sub> /100g )	IP (mEq./Kg)
1	1:5	0,50	77,091 <sup>a</sup> ± 0,102	0,037 <sup>a</sup> ± 0,032	1,456 <sup>a</sup> ± 0,044	0,462 <sup>a</sup> ± 0,070	142,849 <sup>a</sup> ± 0,270	74,580 <sup>a</sup> ± 0,200	0,206 <sup>a</sup> ± 0,026
2	1:5	1,00	70,016 <sup>a</sup> ± 0,111	0,037 <sup>a</sup> ± 0,080	1,456 <sup>a</sup> ± 0,029	0,473 <sup>a</sup> ± 0,101	143,096 <sup>a</sup> ± 0,236	71,221 <sup>a</sup> ± 0,224	0,246 <sup>a</sup> ± 0,037
3	1:5	1,50	75,545 <sup>a</sup> ± 0,099	0,038 <sup>a</sup> ± 0,078	1,456 <sup>a</sup> ± 0,018	0,459 <sup>a</sup> ± 0,127	145,811 <sup>a</sup> ± 0,228	75,716 <sup>a</sup> ± 0,188	0,237 <sup>a</sup> ± 0,019
4	1:7	0,50	70,387 <sup>b</sup> ± 0,086	0,028 <sup>a</sup> ± 0,051	1,457 <sup>a</sup> ± 0,050	0,509 <sup>a</sup> ± 0,089	157,659 <sup>b</sup> ± 0,312	77,191 <sup>a</sup> ± 0,150	0,208 <sup>a</sup> ± 0,070
5	1:7	1,00	69,236 <sup>b</sup> ± 0,121	0,036 <sup>a</sup> ± 0,090	1,457 <sup>a</sup> ± 0,109	0,501 <sup>a</sup> ± 0,110	158,170 <sup>b</sup> ± 0,254	79,581 <sup>a</sup> ± 0,210	0,224 <sup>a</sup> ± 0,048
6	1:7	1,50	75,595 <sup>b</sup> ± 0,108	0,037 <sup>a</sup> ± 0,029	1,457 <sup>a</sup> ± 0,098	0,498 <sup>a</sup> ± 0,031	157,693 <sup>b</sup> ± 0,298	72,093 <sup>a</sup> ± 0,131	0,227 <sup>a</sup> ± 0,051
7	1:9	0,50	62,213 <sup>b</sup> ± 0,092	0,036 <sup>a</sup> ± 0,010	1,457 <sup>a</sup> ± 0,085	0,552 <sup>b</sup> ± 0,097	202,344 <sup>c</sup> ± 0,284	73,034 <sup>a</sup> ± 0,175	0,269 <sup>b</sup> ± 0,066
8	1:9	1,00	59,814 <sup>b</sup> ± 0,079	0,035 <sup>a</sup> ± 0,061	1,456 <sup>a</sup> ± 0,062	0,550 <sup>b</sup> ± 0,143	205,048 <sup>c</sup> ± 0,265	78,125 <sup>a</sup> ± 0,298	0,307 <sup>b</sup> ± 0,085
9	1:9	1,50	61,138 <sup>b</sup> ± 0,131	0,028 <sup>a</sup> ± 0,074	1,458 <sup>a</sup> ± 0,070	0,571 <sup>b</sup> ± 0,154	202,845 <sup>c</sup> ± 0,211	75,072 <sup>a</sup> ± 0,232	0,270 <sup>b</sup> ± 0,029

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). \* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo; IS: índice de saponificação.

Os rendimentos variaram de 59,814% a 77,091%, havendo diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os obtidos nas reações 1, 2 e 3 em relação às demais, ou seja, os valores observados para as reações com proporção 1:5 de reagente foram superiores aos rendimentos das reações com proporções 1:7 e 1:9 (Tabela 4.3). Tal fato pode ocorrer devido à interação da glicerina com excesso de etanol usado nas proporções 1:7 e 1:9, que cria uma emulsão estável dificultando a decantação da glicerina, o que interfere diretamente no rendimento da reação, conforme observado em estudo conduzido por Zhou et al. (2003) com óleo de girassol e etanol anidro. Os rendimentos foram inferiores aos encontrados para biodiesel etílico de óleo de soja (85%) (SOLDI et al., 2009) e biodiesel etílico de óleo de mamona (80%) (OLIVEIRA et al., 2007). Porém, os valores apresentados foram semelhantes ao biodiesel etílico de óleo de babaçu (62,2%) (LIMA et al., 2007) e biodiesel etílico de sebo bovino (75%) (SOLDI et al., 2009).

Comparando-se os resultados de rendimento entre o biodiesel metílico (Tabela 4.2) e biodiesel etílico (Tabela 4.3) de resíduo gorduroso, observa-se que houve uma diferença média de 10% entre os mesmos, sendo superior para o biodiesel metílico. De modo semelhante, uma diferença de 11% foi reportada entre biodiesel metílico (94%) e biodiesel etílico (85%) de óleo de soja (SOLDI et al., 2009), enquanto uma diferença de 9,6% foi encontrada entre biodiesel metílico (71,8%) e biodiesel etílico (62,2%) de óleo de babaçu (LIMA et al., 2007). Esta perda em rendimento pode estar associada à maior interação do etanol com a glicerina e também por sua cadeia maior, o que impacta na reação de transesterificação.

O percentual de umidade para os produtos das reações variou de 0,028% até 0,038%, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre os resultados (Tabela 4.3). Os valores ficaram dentro do limite estabelecido pela ANP para biodiesel de no máximo 0,038% (ANP, 2012b). Em comparação com os dados obtidos para biodiesel metílico (Tabela 4.2), não houve diferença, sendo os valores muito semelhantes entre si (análise estatística entre os tratamentos não mostrada). Porém, os resultados foram inferiores à umidade apresentada para biodiesel etílico de mamona (10,8%) (OLIVEIRA et al., 2007) e superiores à umidade encontrada em biodiesel etílico de óleo de soja (0,04%) e biodiesel etílico de óleo de milho (0,02%) (VASCONCELOS, 2009).

Os valores obtidos para índice de refração não apresentaram diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as reações (Tabela 4.3) e em relação ao biodiesel

metílico de resíduo gorduroso (Tabela 4.2), os valores de índice de refração foram semelhantes, sendo que não houve diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre os produtos (análise estatística entre os tratamentos não mostrada). Os valores obtidos foram superiores ao valor encontrado para biodiesel etílico de óleo de mamona (1,4090) (OLIVEIRA et al, 2007).

Para o índice de acidez, nota-se que os valores apresentados pelas respectivas reações ficaram dentro dos limites estipulado pela ANP de 0,5 mgNaOH/g (ANP, 2012b), com exceção das reações 7 a 9, que obtiveram valores superiores a isso. Além disso, houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores das reações realizadas com proporção de 1:5 e 1:7 em relação às reações conduzidas com proporção 1:9 (Tabela 4.3). Essa diferença pode estar ligada à quantidade sobressalente de etanol na reação, que eleva a acidez do meio reacional, afetando diretamente o índice de acidez do produto final. Em comparação com biodiesel etílico de óleo de mamona (0,78 mgNaOH/g) (OLIVEIRA et al, 2007), os valores obtidos foram inferiores, porém foram muito próximos aos encontrados para biodiesel etílico de óleo de babaçu (0,448 mg NaOH/g) (LIMA et al., 2007) e biodiesel etílico de óleo de soja (0,4 mg NaOH/g) (VASCONCELOS, 2009).

Na comparação do índice de acidez apresentado pelo biodiesel etílico (Tabela 4.3) de resíduo gorduroso, observa-se que este foi, em média, 17% superior ao índice de acidez apresentado pelo biodiesel metílico (Tabela 4.2). Este comportamento também foi observado para biodiesel obtido via duas rotas para óleo de babaçu (LIMA et al., 2007). O maior índice de acidez para o biodiesel etílico pode estar relacionado ao tamanho da cadeia do etanol, que não é tão eficiente quanto o metanol (menor peso molecular), gerando muitos resíduos reacionais, que acabam interferindo sobre este parâmetro do produto (ZHOU et al., 2003).

O índice de saponificação das reações variou de 142,849mg KOH/g para a reação 1 até 205,048 mg KOH/g para a reação 8, sendo que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre as reações (Tabela 4.3). Os valores de índice de saponificação encontrados para biodiesel etílico de resíduo gorduroso foram inferiores ao encontrado para biodiesel etílico de óleo de mamona (32,65mg KOH/g) (OLIVEIRA et al, 2007) e biodiesel etílico de óleo de milho (58 mg KOH/g) (MAGALHÃES, 2010). Em comparação com o biodiesel metílico de resíduo gorduroso (Tabela 4.2), nota-se maior índice de saponificação para o biodiesel

etílico (Tabela 4.3), mais uma vez relacionado ao tamanho da cadeia do reagente, etanol (ZHOU et al., 2003).

O índice de iodo das reações variou de 71,221  $\text{gl}_2/100\text{g}$  para reação 2 até 79,581  $\text{gl}_2/100\text{g}$  para a reação 5, sendo que não houve diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre os valores (Tabela 4.3). Os valores de índice de iodo foram superiores ao encontrado para biodiesel etílico de mamona, 30,34  $\text{gl}_2/100\text{g}$  (OLIVEIRA et al, 2007) e menores do que os valores apresentados pelo biodiesel etílico de soja, 117  $\text{gl}_2/100\text{g}$  e biodiesel etílico de milho, 105  $\text{gl}_2/100\text{g}$  (VASCONCELOS, 2009). Em comparação com o biodiesel metílico de resíduo gorduroso (Tabela 4.2), percebe-se que os mesmos foram menores que os valores obtidos nas reações com etanol anidro (Tabela 4.3).

O índice de peróxido variou de 0,206  $\text{mEq./Kg}$  para 0,307  $\text{mEq./Kg}$ , havendo diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os índices das reações 7, 8 e 9, cujos valores foram superiores a 0,269  $\text{mEq./Kg}$  (Tabela 4.3). Essa diferença pode estar relacionada aos maiores índices de acidez e de saponificação destas mesmas reações, que podem desencadear o processo oxidativo do biodiesel. Os valores encontrados são inferiores ao reportado para biodiesel etílico de óleo de algodão (12,9  $\text{mEq./Kg}$ ) (FERNANDES, 2011). Em comparação com o biodiesel metílico de resíduo gorduroso (Tabela 4.2), os valores para biodiesel etílico foram superiores (Tabela 4.3), indicando novamente que o biodiesel etílico sofre maiores interferências dos resíduos das reações, como os moles sobressalentes de etanol, traços de umidade presentes no resíduo e matérias insaponificáveis. Esse comportamento também foi observado em estudo com óleo de algodão, onde o índice de peróxido da rota etílica foi 17% maior que o biodiesel obtido via rota metílica (FERNANDES, 2011).

#### *4.3.3 Monitoramento da estabilidade oxidativa de biodiesel metílico de resíduo gorduroso*

Na Tabela 4.4 são apresentados os dados de teor de umidade, índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) para o biodiesel metílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias. Ressalva-se que para produção deste biodiesel foi utilizada proporção resíduo gorduroso: reagente de 1:5 e concentração de catalisador 0,5%, pois conforme testes mostrados na Tabela 4.2, obteve os melhores resultados de rendimento, umidade e índice de acidez.

**Tabela 4.4.** Avaliação do teor de umidade e índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do biodiesel metílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.

Tempo (dias)	Umidade (%)	IA (mgNaOH/g)	IP (mEq/kg)	II (gl <sub>2</sub> /100g )	IS (mg KOH/g)
0	0,0363 <sup>a</sup> ± 0,020	0,2346 <sup>a</sup> ± 0,0303	0,2120 <sup>a</sup> ± 0,0303	80,6673 <sup>a</sup> ± 0,1302	166,3552 <sup>a</sup> ± 0,1204
15	0,0372 <sup>a</sup> ± 0,013	0,3232 <sup>a</sup> ± 0,0284	0,4005 <sup>a</sup> ± 0,0412	78,4996 <sup>a</sup> ± 0,1098	168,9193 <sup>a</sup> ± 0,1115
30	0,0376 <sup>a</sup> ± 0,011	0,3662 <sup>a</sup> ± 0,0401	0,5497 <sup>a</sup> ± 0,0409	76,4352 <sup>ab</sup> ± 0,1067	169,8545 <sup>a</sup> ± 0,1090
45	0,0380 <sup>a</sup> ± 0,022	0,4794 <sup>a</sup> ± 0,0391	0,8213 <sup>a</sup> ± 0,0289	73,6369 <sup>ab</sup> ± 0,1112	174,5166 <sup>a</sup> ± 0,1106
60	0,0399 <sup>a</sup> ± 0,019	0,5467 <sup>a</sup> ± 0,0325	1,4998 <sup>a</sup> ± 0,0356	70,2023 <sup>b</sup> ± 0,1045	176,3310 <sup>ab</sup> ± 0,1117
75	0,0414 <sup>a</sup> ± 0,016	0,6326 <sup>a</sup> ± 0,0294	2,1392 <sup>b</sup> ± 0,0411	67,4695 <sup>b</sup> ± 0,1088	178,9350 <sup>ab</sup> ± 0,1066
90	0,0912 <sup>b</sup> ± 0,024	0,7534 <sup>ab</sup> ± 0,0305	2,8530 <sup>b</sup> ± 0,0367	66,6872 <sup>c</sup> ± 0,1310	183,2116 <sup>ab</sup> ± 0,1108
105	0,1069 <sup>b</sup> ± 0,017	0,8611 <sup>ab</sup> ± 0,0266	3,2702 <sup>b</sup> ± 0,0405	65,0400 <sup>c</sup> ± 0,1093	189,0977 <sup>ab</sup> ± 0,1055
120	0,1383 <sup>b</sup> ± 0,025	0,9692 <sup>ab</sup> ± 0,0404	4,2784 <sup>b</sup> ± 0,0389	62,2846 <sup>c</sup> ± 0,0999	201,3831 <sup>ab</sup> ± 0,1084
135	0,1386 <sup>b</sup> ± 0,028	1,3705 <sup>b</sup> ± 0,0343	4,4625 <sup>b</sup> ± 0,0344	55,5040 <sup>c</sup> ± 0,1203	221,6540 <sup>b</sup> ± 0,1123
150	0,1411 <sup>b</sup> ± 0,030	1,5184 <sup>b</sup> ± 0,0398	4,6326 <sup>b</sup> ± 0,0407	54,6193 <sup>c</sup> ± 0,1184	293,3152 <sup>b</sup> ± 0,1063

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo; IS: índice de saponificação.

O teor de umidade para o biodiesel metílico de resíduo gorduroso variou de 0,0363% para 0,1411% ao final do armazenamento, fato também observado para biodiesel metílico de soja armazenado por 365 dias, que teve umidade inicial de 0,03% para 0,14% (VALE, 2011). No estudo realizado por Boulifi et al. (2010) com biodiesel metílico de óleo de milho, houve o mesmo comportamento, ou seja, a umidade aumentou de 0,15% para 0,29% no final da estocagem de 30 meses. Para os valores de umidade apresentados na Tabela 4.4 houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ), sendo que a partir do 45º dia os valores estão fora do padrão determinado pela ANP de no máximo 0,038% de umidade em biodiesel (ANP, 2012b).

Os resultados para índice de acidez estão demonstrados na Tabela 4.4, os valores variaram de 0,2346 mgNaOH/g para o tempo zero até 1,5284 mgNaOH/g no tempo de 150 dias. Nota-se, que até o período de 45 dias o biodiesel metílico apresentou valor de IA dentro dos padrões estabelecidos pela ANP de no máximo 0,5 mgNaOH/g (ANP, 2012b), porém a partir deste ponto o valor aumenta atingindo o máximo de 1,5184mgNaOH/g no 150º dia, demonstrando que houve oxidação das cadeias carbônicas, o que aumentou significativamente o índice de acidez. Houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores ao longo do tempo. O IA do biodiesel metílico apresentou comportamento semelhante ao observado no biodiesel metílico de óleo de manona armazenado por 365 dias, nos quais o IA variou de 0,78 para 1,1mgNaOH/g (VASCONCELOS et al., 2007). Esse acréscimo no IA ao longo do tempo também foi observado para biodieseis metílicos de óleo de canola, girassol, soja e milho (SILVA et al., 2011) e para biodieseis metílicos de algodão e amendoim (COELHO et al., 2009).

O índice de peróxido variou de 0,2120 no tempo zero até 4,6326 mEq/kg, apresentando diferença significativa ( $P < 0,05$ ) a partir dos 75 dias de armazenamento (Tabela 4.4). Observa-se que os valores aumentam ao longo do tempo, demonstrando que houve oxidação do biodiesel metílico de resíduo gorduroso durante período de estocagem. O mesmo comportamento foi observado para biodiesel metílico de mamona, armazenado por 365 dias, onde o IP variou de 13,3 para 68,5mEq/kg (VASCONCELOS et al., 2007). Com biodiesel metílico de óleo de milho também se constatou esse acréscimo para o IP, que aumentou significativamente de 3,0 para 31,8 mEq/kg após 30 meses de estocagem (BOULIFI et al., 2010).

Os valores obtidos para o índice de iodo variaram de 80,6673 $\text{gl}_2/100\text{g}$  no tempo zero até 54,6193  $\text{gl}_2/100\text{g}$  no tempo final de 150 dias. Houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) no índice durante o armazenamento, demonstrando que as cadeias carbônicas insaturadas são oxidadas durante o período de estocagem, reduzindo assim o índice de iodo. Boulifi et al. (2010) observaram efeito semelhante para o índice de iodo de biodiesel metílico de óleo de milho armazenado por 30 meses, sendo que o II variou de 126,6  $\text{gl}_2/100\text{g}$  no tempo zero para 80  $\text{gl}_2/100\text{g}$ . Em outro estudo com biodiesel metílico de óleo de arroz estocado por 24 meses, este decréscimo do II também foi notado com uma variação de 36% do tempo zero para o tempo final (BOULIFI et al., 2012).

Em relação aos valores de IS para o biodiesel metílico de resíduo gorduroso, os valores variaram de 166,3352  $\text{mgKOH/g}$  até 293,3152  $\text{mg KOH/g}$ , havendo diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre eles a partir do 135° dias. Nota-se ainda, que os valores de IS aumentam com o tempo, fato que pode estar associado à ruptura das cadeias de ácidos graxos em consequência das reações de oxidação, que geram moléculas de menor peso molecular, afetando o índice de saponificação (IS).

#### *4.3.3 Monitoramento da estabilidade oxidativa de biodiesel etílico de resíduo gorduroso*

A Tabela 4.5 mostra os dados de teor de umidade, índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) para o biodiesel etílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias. Ressalva-se que para produção deste biodiesel foi utilizada proporção resíduo gorduroso: reagente de 1:5 e concentração de catalisador 0,5%, pois conforme testes mostrados na Tabela 4.3, obteve os melhores resultados de rendimento, umidade e índice de acidez.

O teor de umidade do biodiesel etílico variou de 0,0370% no tempo zero para 0,1288% no tempo final de 150 dias, estando fora dos padrões da ANP, que recomenda no máximo 0,038% de umidade, a partir do 30° dia. Esse acréscimo no teor de umidade durante armazenamento também foi percebido para biodiesel etílico de soja estocado por 365 dias, onde a umidade inicial foi de 0,04 para 0,13% (VALE, 2011). Nota-se ainda, que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores ao longo do tempo, o que pode ser explicado pelas reações de hidrólise que liberam moléculas de água no ambiente (CANACKI; VAN GERPEN, 2001).

**Tabela 4.5.** Avaliação do teor de umidade e índices de acidez (IA), peróxido (IP), iodo (II) e saponificação (IS) do biodiesel etílico de resíduo gorduroso agroindustrial armazenado durante 150 dias.

Tempo (dias)	Umidade (%)	IA (mgNaOH/g)	IP (mEq/kg)	II ( $gI_2/100g$ )	IS (mg KOH/g)
0	0,0370 <sup>a</sup> ± 0,0203	0,2674 <sup>a</sup> ± 0,1001	0,2595 <sup>a</sup> ± 0,0286	74,1651 <sup>a</sup> ± 0,1201	141,9348 <sup>a</sup> ± 0,1145
15	0,0376 <sup>a</sup> ± 0,0211	0,3471 <sup>a</sup> ± 0,0989	0,4654 <sup>a</sup> ± 0,0303	68,0306 <sup>a</sup> ± 0,1210	154,7887 <sup>a</sup> ± 0,1121
30	0,0389 <sup>a</sup> ± 0,0195	0,5961 <sup>a,b</sup> ± 0,0864	0,7819 <sup>a,b</sup> ± 0,0345	63,5066 <sup>a,b</sup> ± 0,1056	163,0706 <sup>a,b</sup> ± 0,1102
45	0,0653 <sup>a</sup> ± 0,0223	1,0234 <sup>a,b</sup> ± 0,0832	1,7070 <sup>a,b</sup> ± 0,0289	59,7467 <sup>a,b</sup> ± 0,1089	174,8646 <sup>a,b</sup> ± 0,1033
60	0,0896 <sup>b</sup> ± 0,0196	1,2704 <sup>b</sup> ± 0,0569	2,5617 <sup>b</sup> ± 0,0305	56,2747 <sup>b</sup> ± 0,1062	182,3482 <sup>b</sup> ± 0,0989
75	0,1069 <sup>b</sup> ± 0,0217	1,7649 <sup>b</sup> ± 0,0588	4,6378 <sup>b</sup> ± 0,0501	50,3234 <sup>b</sup> ± 0,0998	207,3065 <sup>b</sup> ± 0,1101
90	0,1135 <sup>b</sup> ± 0,0198	1,8177 <sup>b,c</sup> ± 0,0605	4,7440 <sup>b,c</sup> ± 0,0467	49,4652 <sup>b,c</sup> ± 0,1102	210,1673 <sup>b,c</sup> ± 0,1078
105	0,1146 <sup>b</sup> ± 0,0185	1,8562 <sup>b,c</sup> ± 0,0591	4,8003 <sup>b,c</sup> ± 0,0391	48,0537 <sup>b,c</sup> ± 0,1143	219,5539 <sup>b,c</sup> ± 0,1056
120	0,1221 <sup>b</sup> ± 0,0202	1,9105 <sup>b,c</sup> ± 0,0903	4,8560 <sup>b,c</sup> ± 0,0355	46,8723 <sup>b,c</sup> ± 0,0984	222,6754 <sup>b,c</sup> ± 0,1077
135	0,1238 <sup>b</sup> ± 0,0219	2,0056 <sup>b,c</sup> ± 0,0744	4,8843 <sup>b,c</sup> ± 0,266	44,2239 <sup>b,c</sup> ± 0,1023	227,9886 <sup>b,c</sup> ± 0,1113
150	0,1288 <sup>b</sup> ± 0,0224	2,1589 <sup>b,c</sup> ± 0,0778	4,9234 <sup>b,c</sup> ± 0,0268	42,8988 <sup>b,c</sup> ± 0,1146	231,2391 <sup>b,c</sup> ± 0,1057

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo; IS: índice de saponificação.

Em relação ao índice de acidez, houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) ao longo do tempo e os valores variaram de 0,2674 mgNaOH/g no tempo zero para 2,1589mgNaOH/g no tempo final (Tabela 4.5). O índice teve comportamento crescente, assim como o IA do biodiesel metílico produzido a partir do resíduo gorduroso e permaneceu dentro dos limites estabelecidos pela ANP de 0,5 mgNaOH/g(ANP, 2012b) até o 30° dia, onde a partir deste ponto há um acréscimo da acidez até o máximo de 2,1589 mgNaOH/g. Este comportamento também foi observado por Thompson et al. (1998) para biodiesel etílico de canola armazenado por 2 anos e por Dantas (2010) para biodiesel etílico de mamona armazenado por 120 dias, nos quais o IA foi de 0,25 para 1,40mgNaOH/g no tempo final. Por outro lado, quando comparado com biodiesel metílico de resíduo gorduroso, o biodiesel etílico teve IA médio superior em 86%, ou seja, o IA médio do biodiesel metílico foi de 0,7323 mgNaOH/g, enquanto do biodiesel etílico foi de 1,3653mgNaOH/g. Além disso, o biodiesel etílico sofreu degradação mais rápida, ficando fora dos limites preconizados pela ANP a partir do 30° dia.

O índice de peróxido variou de 0,2595 mEq/kg no tempo zero até 4,9234 mEq./kg no tempo final. Este acréscimo no IP também foi encontrado para biodiesel etílico de milho, onde o índice variou de 0,20 mEq./kg no primeiro mês para 9,0 mEq./kg após 15 meses de armazenamento (ALMEIDA, 2007). Em outro estudo com biodiesel etílico de canola armazenado por 2 anos, observou-se o mesmo comportamento, ou seja, o IP foi de 25 para 300 mEq./kg (THOMPSON et al.,1998). Ressalva-se, que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores apresentados ao longo do tempo, demonstrando que os ácidos graxos presentes no biodiesel etílico sofreram oxidação, formando conseqüentemente moléculas menores, como os peróxidos.

Ainda em relação ao IP, percebe-se que o biodiesel etílico de resíduo gorduroso oxida, formando peróxidos mais rapidamente que o biodiesel metílico de resíduo gorduroso, que apresenta IP maior que 1mEq./Kg a partir do 60° dia, enquanto que para o biodiesel etílico esse valor já ocorre a partir do 45° dia. Essa aceleração do processo de degradação oxidativa do biodiesel etílico pode estar associada ao tamanho da cadeia do reagente (etanol) (ZHOU et al., 2003) e também a eficiência do processo de transesterificação, visto que resíduos de glicerina livre, acilgliceróis não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água

interferem na qualidade e estabilidade do biodiesel durante o armazenamento (FERRARI et al., 2009).

Na Tabela 4.5, nota-se que o índice de iodo (II) variou de 74,1651 no tempo zero até 42,8988  $\text{gl}_2/100\text{g}$  no tempo final, isto é, houve redução no valor do índice. Este fato indica que houve redução das insaturações, o que pode estar relacionado as reações de oxidação, visto que o iodo livre usado para determinação do índice de iodo, liga-se as cadeias insaturadas dos ácidos graxos. Este resultado também foi percebido para biodiesel etílico de milho armazenado durante 15 meses, onde o II variou de 100 no tempo zero para 80  $\text{gl}_2/100\text{g}$  no tempo final (ALMEIDA, 2007). Pode-se observar, ainda, que houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) para os valores a partir dos 60 dias de armazenamento.

Em relação ao IS, houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre os valores durante o período de armazenamento de 150 dias e os valores variaram de 141,9348 no tempo zero para 231,2391  $\text{mg KOH/g}$  no tempo final. Nota-se, que o IS tem comportamento inverso ao II, ou seja, o IS aumentou ao longo do tempo, o que reafirma a ideia de ruptura das cadeias carbônicas que compõem o biodiesel etílico produzido a partir de resíduo gorduroso agroindustrial. Esse comportamento também foi notado para o biodiesel metílico.

#### 4.4 Conclusões

Em relação ao biodiesel metílico, nota-se que não apresentou diferença significativa ( $P > 0,05$ ) para os parâmetros avaliados entre as respectivas reações, ou seja, a proporção de metanol e a concentração de catalisador não influenciaram na qualidade do produto final. A reação com maior rendimento foi a reação 1 (90,77%), que utilizou menor quantidade de reagente (1:5) e catalisador (0,5%), fato este muito importante para produção em larga escala, considerando-se os custos de produção. Além disso, esta reação apresentou parâmetros dentro das normas da ANP.

Já para o biodiesel etílico, houve diferença significativa ( $P < 0,05$ ) para os parâmetros avaliados entre as respectivas reações, em especial os índices de acidez, saponificação e iodo, que variaram de acordo com a razão molar usada para cada reação. A reação 1, assim como para o biodiesel metílico, apresentou o maior rendimento (77,09%) e parâmetros dentro das normas da ANP, utilizando proporção de (1:5) entre resíduo gorduroso e etanol anidro e catalisador (0,5%).

O biodiesel metílico obtido através de processo descontínuo manteve-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP até os 45° dias, quando houve um acréscimo nos valores de índice de acidez, peróxido e teor de umidade, indicando que o produto foi degradado pelas reações de oxidação. Em contrapartida, a estabilidade do biodiesel etílico ao longo dos 150 dias de armazenamento foi inferior ao biodiesel metílico, pois apresentou parâmetros fora das normas da ANP a partir do 30° dia de estocagem, o que foi notado, principalmente, através do índice de acidez, peróxido e umidade.

Por fim, o biodiesel metílico, apesar do uso de um reagente tóxico (metanol), apresentou melhores resultados que o biodiesel etílico, tanto nas condições operacionais, apresentando melhor rendimento e parâmetros de qualidade, quanto na estabilidade durante armazenamento.

#### 4.5 Referências

Adição de biodiesel ao diesel deve subir de 5% para 7%. **Agência Estado**, Caderno América Economia – Empresas. São Paulo, 02/08/2012. Disponível em: <<http://americaeconomia.uol.com.br/noticia/empresas/energia/ae-adicao-de-biodiesel-ao-diesel-deve-subir-de-5-para-7>>. Acesso em: 05/01/2013.

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural. **Boletim Mensal de Biodiesel**. Novembro de 2012, 2012a. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em: 14/01/2013.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, 2012b.

AOCS – American Oil Chemists Society. **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists Society**. 4ª ed. USA, 1995.

ASTM Standard D664 - 11a, “**Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**”, West Conshohocken, PA, 1995, DOI: 10.1520/D0664-11A. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 15/05/2012.

BATTHI, H. W.; HANIF, M. A.; QASIM, M.; REHMAN, A. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, p. 2961 – 2966, 2008.

BONDIOLI, P. et al. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 12, p. 777 – 784, 2002.

BOULIFI, N. E. et al. Process optimization for biodiesel production from corn oil and its oxidative stability. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2010, 2010. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/ijce/2010/518070/>. Acesso em: 20/12/12.

BOULIFI, N. E. et al. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil. **Renewable Energy Journal**, v.53, p. 141 – 147, 2012.

BRASIL. Lei n.º 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n.ºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2005.

CANACKI, M. & VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v, 44, n. 6, p. 1429 – 1436, 2001.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, Litoral paranaense. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias) – Instituto de Tecnologia e Desenvolvimento e Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.

COELHO, S. F. N. et al. **Avaliação da estabilidade à estocagem dos ésteres metílicos de algodão, amendoim e soja**. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. Anais eletrônicos. Fortaleza, 2009. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1575-2.pdf>>. Acesso em: 30/11/2012.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531 – 537, 2000.

DANTAS, M. B. **Blendas de biodiesel: propriedades fluxo, estabilidade térmica e oxidativa e monitoramento durante armazenamento**. 2010. 118f. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DUNN, R. O.; KNOTHE, G. Oxidative stability of biodiesel in blends with jet fuel by analysis of oil stability index. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 80, n. 10, p. 1047– 1048, 2003.

FERNANDES, D. M. **Obtenção e caracterização físico-química dos biodieseis metílico e etílico de algodão (*Gossypium hirsutum*)**. 2011. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. DE. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 106 – 111, 2009.

GOLFETTO, D. C. et al. Estudo e aplicação da amêndoa do tungue (*Aleurites fordii*) na produção de biodiesel. **Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente**. Roraima: n. 2, v. 1, p. 55 - 68, 2011.

LIMA, J. R. de O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignyia sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 600 – 603, 2007.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. Oxidative stability of biodiesel. The Biodiesel Handbook, **AOCS Press**, USA, 2005.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Process Technology**, v. 88, p. 669 – 677, 2007.

MAGALHÃES, F. C. **Blendas sebo/soja para produção de biodiesel: proposta de um processo batelada homogêneo**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

MITTELBAACH, M.; REMSCHMIDT, C. **The comprehensive handbook**. Boersedruck Ges., Vienna, 2004.

MORAES, M. S. A. et al. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. **Energy Fuels**, v. 22, p. 1949 – 1954, 2008.

MOURA, K. R.M. et al. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando delineamento composto central rotacional e superfície de resposta. **Revista Científica da Universidade Federal do Maranhão**, v. 06, p. 31 – 36, 2009.

OLIVEIRA, A. D. ; SANTOS, J. C. O. **Caracterização do biodiesel derivado do óleo de mamona**. In: Congresso Norte – Nordeste de Química, 1ª edição, 2007, Natal. Anais. Natal, 2007. Disponível em: <[http://annq.org/congresso2007/trabalhos\\_apresentados/T54.pdf](http://annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T54.pdf)>. Acesso em: 25/02/2012.

PEDERSEN J. R.; INGEMARSSON A.; OLSSON J. O. Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GS/MS. **Chemosphere**, v. 38, n. 11, p. 2467– 2474, 1999.

SANT'ANNA, J. P. Biodiesel alimenta motor da economia. **Química e Derivados**, n. 414, 2003. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br>>. Acesso em: 08/10/2012.

SILVA, M. M.; SENA, D. R. **Estudo comparativo da estabilidade ao armazenamento de biodieseis provenientes de diferentes óleos vegetais**. In: VI Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Instituto Federal do Espírito Santo, 2011, Vitória. Anais eletrônicos. Vitória, 2011. Disponível em:

<[http://pse.ifes.edu.br/prppg/pesquisa/jornadas/jornada\\_2010\\_2011/anais](http://pse.ifes.edu.br/prppg/pesquisa/jornadas/jornada_2010_2011/anais)>. Acesso em: 18/12/2012.

SOLDI, R. et al. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 20, p. 42 – 48, 2009.

SOUZA, S.N.M. et al. Potencial de produção de biodiesel a partir de óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná. **Revista Multidisciplinar da Unioeste - Varia Scientia**, v. 4, n. 8, p. 133 – 146, 2004.

STATSOFT INC., Statistica for Windows, Version 5.0, 2300 East 14<sup>th</sup> Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1995.

THOMPSON, J. C. et al. Two-year storage study with methyl and ethyl esters of rapeseed. **American Society of Agricultural Engineers**, v.41, n.4, p. 931 – 939, 1998.

VALE, M. A. S. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento**. 2011. 72 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

VASCONCELOS, A. F. F. et al. Estudo de parâmetros indicativos da oxidação de biodiesel de mamona armazenado. **Rede Brasileira de Biodiesel**, 2007. Disponível em: [www.cpamn.embrapa.br/agroenergia/trabalhos/100.PDF](http://www.cpamn.embrapa.br/agroenergia/trabalhos/100.PDF). Acesso em: 20/01/2012.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**. 2009. 119 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Ethyl esters from the single-phase base catalyzed ethanosys of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists` Society**, v. 80, n.4, p. 367 – 371, 2003

## 5. ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO REFINO QUÍMICO DE RESÍDUO GORDUROSO AGROINDUSTRIAL

*RESUMO.* Óleos e gorduras são alimentos importantes, pois fornecem ácidos graxos essenciais, não sintetizados pelo organismo humano, além de serem agentes transportadores de vitaminas lipossolúveis. Entretanto, esses óleos e/ou gorduras em estado bruto apresentam impurezas como ácidos graxos livres, fosfatídios, acilgliceróis parciais, pigmentos, ceras, metais e entre outros compostos que são prejudiciais para a sua qualidade e estabilidade oxidativa. O refino químico é uma das formas de remover esses componentes indesejáveis e melhorar a aparência, odor e sabor dos óleos e gorduras. Este trabalho teve como objetivo realizar o refino químico de um resíduo gorduroso de origem agroindustrial e caracterizar o resíduo gorduroso bruto, bem como os produtos oriundos de cada etapa do refino químico. Para tal, o resíduo gorduroso foi refinado através das etapas de degomagem com ácido fosfórico 85%, neutralização com NaOH 20%, lavagem com água quente a 85°C, secagem a 90°C, clarificação com carvão ativado e filtração com terra diatomácea e sulfato de sódio anidro. A qualidade do resíduo gorduroso bruto e de todos os produtos obtidos em cada etapa do refino químico foi verificada pelos índices de acidez, peróxido e iodo. Além disso, foi determinada a composição em ácidos graxos desses produtos através de cromatografia gasosa com espectro de massa acoplado. Os resultados obtidos mostraram que o refino reduziu o índice de acidez do resíduo gorduroso bruto, porém, favoreceu a oxidação do resíduo gorduroso pelas altas temperaturas empregadas, demonstrado através do acréscimo no índice de peróxido. Em relação a composição em ácidos graxos, foram encontrados 14 ácidos graxos, havendo uma pequena variação nas concentrações destes durante as etapas de refino químico, porém sem diferença significativa ( $P > 0,05$ ). O resíduo refinado concentrou esses componentes tornando-se passível de utilização em formulações de rações para animais e até mesmo para alimentos destinados ao consumo humano.

## 5.1 Introdução

Óleos e gorduras fazem parte de um grupo de alimentos que mais fornecem calorias, mas além de ser uma importante fonte calórica na dieta, atuam como agente protetor e transportador de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e fornecem ácidos graxos essenciais, como os da família ômega 3 e 6, que não são sintetizados pelo organismo humano, sendo necessária sua ingestão na dieta (BADOLATO et al., 1994). Porém esses óleos e/ou gorduras em estado bruto apresentam impurezas como ácidos graxos livres, fosfatídios, acilgliceróis parciais, pigmentos, ceras, metais e entre outros, que são prejudiciais para a sua qualidade e estabilidade oxidativa (BATISTA, 2001). Uma das formas de remover esses componentes indesejáveis é através do refino químico desses óleos e/ou gorduras.

Além disso, o refino de um óleo e/ou gordura tem como finalidade melhorar a aparência, odor e sabor, através da remoção de diversos compostos que causam escurecimento, sabor de ranço e odores desagradáveis (ARAÚJO, 2001). Estes compostos são detectados através do índice de acidez, peróxido e umidade (MORETTO; FETT, 1998). A acidez confere sabor e textura indesejáveis ao óleo, já o índice de peróxido indica a principal forma de deterioração dos óleos, ou seja, a formação de peróxidos, que também são responsáveis pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os alimentos impróprios para o consumo. Tais compostos podem, ainda, provocar alterações que afetarão a qualidade nutricional, a integridade e segurança do alimento, com a formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (RAMALHO; JORGE, 2005).

O refino químico é dividido em seis etapas que se constituem de degomagem, neutralização, lavagem, secagem, clarificação/branqueamento e filtração. Na degomagem são removidos fosfatídios, proteínas e substâncias coloidais cuja presença poderia interferir nas etapas posteriores de processamento e na qualidade de óleo/gordura refinado a ser produzido. Esta etapa pode ser realizada com água ou ácido, tais como fosfórico e cítrico (MORETTO; FETT, 1998). Já na etapa de neutralização ou desacidificação ocorre a eliminação dos ácidos graxos livres, ácidos que não reagiram na etapa de degomagem, produtos de decomposição dos acilgliceróis impurezas através da adição de solução aquosa de álcali em excesso (RITTNER, 1996).

A lavagem do óleo e/ou gordura neutralizado, ocorre com água quente que remove sabões dissolvidos, excesso de álcali não reagido e alguns resíduos de

fosfolipídios (RITTNER, 1996; CREXI et al., 2009). Para remover qualquer traço de umidade no óleo é necessário realizar uma etapa de secagem, anterior a etapa de branqueamento. Esta secagem é realizada somente com aquecimento e vácuo, até que a umidade seja reduzida a um teor de 0,1% (MORAIS et al., 2001).

Na etapa posterior, ou seja, no branqueamento/clarificação ocorre a remoção de pigmentos, produtos de oxidação e metais que conferem cor ao óleo, com auxílio de materiais adsorventes, tais como carvão ativado ou terras ativadas (CREXI et al., 2007, MORAIS et al., 2001). Após o branqueamento, a filtração do óleo e/ou gordura com terra diatomácea auxilia na desodorização, promovendo remoção de sabores e odores indesejáveis causados por aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides e esteróis (MORETTO; FETT, 1998). Essa etapa ainda confere ao óleo e/ou gordura teor de ácidos graxos livres menores do que 0,02 - 0,04%, através de uma destilação em corrente de vapor (CREXI et al., 2009; MONTE et al., 2008).

Portanto, este trabalho teve como objetivo realizar o refino químico do resíduo gorduroso de origem agroindustrial e caracterizar o resíduo gorduroso bruto, bem como os produtos oriundos de cada etapa do refino químico. Além disso, objetivou avaliar o comportamento da composição em ácidos graxos durante o processo de refinamento.

## **5.2 Materiais e métodos**

### *5.2.1. Coleta do resíduo gorduroso*

Foram coletados 2kg de amostra de resíduo gorduroso agroindustrial, proveniente do cozimento de carne suína, que foi posteriormente fundido a uma temperatura de 40°C e filtrado para eliminação de impurezas sólidas presentes na amostra. A amostra foi disposta em frasco de PVC, identificada e armazenada ao abrigo da luz para realização das determinações de caracterização e refino químico.

### *5.2.2 Refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial*

O refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial bruto foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Moraes et al. (2001), conforme Tabela 5.1. Nas diferentes etapas do processo (degomagem, neutralização, lavagem, secagem, clarificação e filtração) utilizou-se um rotaevaporador com aquecimento e agitação com balão revestido por papel alumínio para evitar contato com iluminação externa.

**Tabela 5.1.** Etapas e condições operacionais do refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial.

Etapa	Configuração	Reagente e Soluções
Degomagem	Rotaevaporador	Acido fosfórico 85% - 1%p/p massa de óleo
	▪ Vácuo: 440 mmHg	
	▪ Temperatura: 85 ± 5°C	
	▪ Tempo: 50 minutos	
Neutralização	Rotaevaporador	Solução de NaOH 20% - excesso de 4% em relação ao índice de acidez.
	▪ Vácuo: 420 mmHg	
	▪ Temperatura: 80 ± 5°C	
	▪ Tempo: 20 minutos	
Lavagem	Rotaevaporador.	Adição de água a 90 °C – 10% p/p massa de óleo
	▪ Temperatura: 95 °C	
	▪ Tempo: 5 minutos	
	▪ 2 repetições	
	Funil de decantação: 15 minutos	
Secagem	Rotaevaporador	---
	▪ Vácuo: 410 mmHg	
	▪ Temperatura: 70 ± 5°C	
	▪ Tempo: 15 minutos	
Clarificação / Branqueamento	Rotaevaporador	Adição de carvão ativado 5% p/p massa de óleo
	▪ Vácuo: 410 mmHg	
	▪ Temperatura: 70 ± 5°C	
	▪ Tempo: 30 minutos	
	▪ Rotação: 180 rpm	
	Filtração: Funil vácuo com papel filtro	
Filtração	Filtração: Funil simples	Terra diatomácea Celite, sulfato de sódio anidro

Fonte: (MORAIS et al., 2001)

Além disso, em cada etapa do refino químico, conforme descrito na Tabela 5.1, foi coletada uma alíquota para posterior análise de caracterização. Desta forma,

obtiveram-se seis (6) produtos para avaliação, sendo: resíduo gorduroso bruto, degomado, neutralizado, seco, clarificado e por fim, resíduo gorduroso refinado.

### *5.2.3 Caracterização dos produtos obtidos no refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial*

Os produtos obtidos do refino químico do resíduo gorduroso, ou seja, o resíduo bruto mais uma amostra de cada etapa foram caracterizados de acordo com as metodologias da AOCS (1995) para índice de acidez, índice de peróxido e índice de iodo, sendo as determinações conduzidas em triplicata. Além disso, foi determinada a composição em ácidos graxos desses produtos através de cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas acoplado – CG-EM.

Para tal análise, as amostras foram transesterificadas de acordo com a metodologia da ISO 5509 (ISO, 1978), sendo pesados aproximadamente 1,0 g de óleo em um tubo, adicionados 10,0 mL de n-heptano e agitado. Em seguida foram adicionados 0,50 mL de solução de NaOH 2,0 mol/L em metanol e agitado por 20 segundos. Após separação das fases, o sobrenadante foi coletado para posterior análise no cromatógrafo Agilent, modelo 7890 A, equipado com coluna capilar HP-5MS de 30m x 0,25mm x 0,25µm e gás hélio como gás de arraste na razão split 1:10. As análises foram realizadas com temperatura de 180°C e taxa de aquecimento de 10°C/min até 300°C. A temperatura do detector foi de 325°C e 300°C para o injetor, sendo a análise cromatográfica realizada em duplicata.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 19 padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da Sigma e por comparação com os espectros de massa da biblioteca NISTMS Search 2.0, presente no software do cromatógrafo Agilent. A quantificação foi efetuada em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (23:0), utilizando-se a área de pico dos ácidos graxos desconhecidos, com o padrão. A solução do padrão interno foi preparada na concentração de 1,0 mg/mL em iso-octano, sendo mantida proporção de aproximadamente 200:1 entre a massa de óleo e massa do padrão interno (MILINSK et al., 2008).

Todos os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do programa Statistica, versão 5,0 (STATSOFT, 1995).

### 5.3 Resultados e discussão

A Tabela 5.2 apresenta os dados de índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP) e índice de iodo (II) para o resíduo gorduroso bruto e os produtos obtidos durante as etapas do refino químico.

**Tabela 5.2.** Caracterização química do resíduo gorduroso bruto e dos produtos gerados durante as etapas do refino químico.

Produto	Descrição	IA (mgNaOH/g)	IP (mEq./kg)	II (gI <sub>2</sub> /g)
1	Resíduo gorduroso bruto	0,6890 <sup>a</sup> ± 0,007	0,4490 <sup>a</sup> ± 0,010	72,7594 <sup>a</sup> ± 0,008
2	Resíduo gorduroso degomado	4,7887 <sup>b</sup> ± 0,010	0,7164 <sup>a</sup> ± 0,012	77,1429 <sup>a</sup> ± 0,012
3	Resíduo gorduroso neutralizado	0,7614 <sup>a</sup> ± 0,009	0,7737 <sup>a</sup> ± 0,009	79,4105 <sup>a</sup> ± 0,011
4	Resíduo gorduroso seco	0,5820 <sup>a</sup> ± 0,010	0,9087 <sup>a</sup> ± 0,011	79,4425 <sup>a</sup> ± 0,009
5	Resíduo gorduroso clarificado	0,3048 <sup>a</sup> ± 0,008	1,1389 <sup>b</sup> ± 0,009	81,0392 <sup>a</sup> ± 0,009
6	Resíduo gorduroso refinado	0,2567 <sup>a</sup> ± 0,012	1,3271 <sup>b</sup> ± 0,010	81,3791 <sup>a</sup> ± 0,010

\* As análises foram realizadas em triplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P < 0,05). IA: índice de acidez; IP: índice de peróxido; II índice de iodo.

Em relação ao índice de acidez, observa-se que o resíduo gorduroso bruto apresentou valor de 0,6890 mgNaOH/g, valor este dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANVISA para óleos vegetais, onde o IA para óleo de soja bruto é de no máximo 2,0 mgNaOH/g (BRASIL, 1999). Além disso, nota-se que o IA aumentou na etapa de degomagem, com diferença significativa (P < 0,05), o que já era esperado em virtude da adição de ácido fosfórico ao resíduo gorduroso. Já na etapa de neutralização houve uma queda acentuada do IA em 84%, demonstrando que o ácido adicionado na etapa anterior foi neutralizado pela solução de NaOH. Nas etapas de secagem e clarificação há uma redução no IA, o que também foi observado no refino químico de óleo de truta arco-íris, onde o IA do óleo seco e clarificado foi cerca de 75% menor do que o IA do óleo degomado (SEGURA, 2012). Este fenômeno foi percebido no estudo realizado por Pestana et al. (2006) com óleo de arroz submetido ao refino químico, o IA para óleo bruto foi de 11,4 mgNaOH/g para 0,18 mgNaOH/g no produto refinado. O produto final obtido, ou seja, o resíduo gorduroso refinado apresentou IA de 0,2567 mgNaOH/g, valor este dentro do limite estabelecido pela ANVISA para óleos vegetais de no máximo 0,3 mgNaOH/g (BRASIL, 1999). Em comparação com outros óleos refinados o valor foi

superior ao óleo de carpa 0,09 mgNaOH/g (MONTE et al., 2008) e óleo de corvina 0,18 mgNaOH/g (CREXI et al., 2007).

O índice de peróxido inicial foi de 0,4490 mEq./kg (Tabela 5.2), valor muito abaixo dos encontrados nos óleos brutos de truta arco-íris - 7,26 mEq./kg, de pacu - 6,81 mEq./kg e curimatá - 27,27 mEq./kg (SEGURA, 2012). Nota-se ainda, que há acréscimo no valor de IP durante o processo de refino, chegando ao máximo de 1,3271 mEq./kg para o produto final, com diferença significativa ( $P < 0,05$ ) nas etapas de clarificação e refino. Tal fato pode estar associado às altas temperaturas empregadas no processo de refino que aceleram os processos oxidativos do resíduo, resultando em aumento na formação de peróxidos a partir da etapa de secagem que emprega temperatura de 70°C. Apesar disso, o IP do resíduo gorduroso refinado ainda ficou dentro do limite estabelecido pela ANVISA para óleo de soja, de no máximo 10 mEq./kg (BRASIL, 1999) e foi inferior aos valores encontrados para óleos refinados de arroz - 2,7 mEq./kg (PESTANA et al., 2006), óleo de carpa - 4,2 mEq./kg (MONTE et al., 2008) e truta arco-íris - 3,40 mEq./kg (SEGURA, 2012).

O índice de iodo, que está diretamente ligado à presença de ácidos graxos insaturados, aumentou durante o processo de refino químico, isto é, o II para o resíduo gorduroso bruto foi de 72,7594  $\text{gl}_2/\text{g}$  para 81,3791  $\text{gl}_2/\text{g}$  (Tabela 5.2) no produto final, sem diferença significativa ( $P > 0,05$ ) entre as etapas, mostrando que houve preservação das cadeias carbônicas insaturadas. Esse comportamento também foi observado no refino químico de óleo de truta arco-íris, o II variou de 91,77  $\text{gl}_2/\text{g}$  no óleo bruto para 97,42  $\text{gl}_2/\text{g}$  no óleo clarificado (SEGURA, 2012). Já Monte et al. (2008) perceberam o acréscimo no II para óleo de carpa, o II foi de 114  $\text{gl}_2/\text{g}$  no óleo bruto para 126  $\text{gl}_2/\text{g}$  no óleo refinado. Além disso, os valores obtidos ficaram abaixo do valor estipulado pela ANVISA para óleo de soja refinado, que varia de 120 – 143  $\text{gl}_2/\text{g}$ , ficando muito próximo do II para óleo de amendoim 80 – 106  $\text{gl}_2/\text{g}$  (BRASIL, 1999).

Já na Tabela 5.3 está demonstrada a composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso bruto e dos produtos obtidos em cada etapa do refino químico, ou seja, resíduo gorduroso degomado, neutralizado, seco, clarificado e refinado.

**Tabela 5.3.** Composição em ácidos graxos do resíduo gorduroso bruto e dos produtos gerados durante as etapas do refino químico.

Ácidos graxos	Bruto	Degomado	Neutralizado	Seco	Clarificado	Refinado
C10:0	0,64 <sup>a</sup> ± 0,10	0,63 <sup>a</sup> ± 0,11	0,65 <sup>a</sup> ± 0,09	0,64 <sup>a</sup> ± 0,06	0,63 <sup>a</sup> ± 0,09	0,64 <sup>a</sup> ± 0,07
C12:0	2,25 <sup>a</sup> ± 0,11	2,25 <sup>a</sup> ± 0,10	2,24 <sup>a</sup> ± 0,09	2,24 <sup>a</sup> ± 0,09	2,23 <sup>a</sup> ± 0,10	2,21 <sup>a</sup> ± 0,08
C14:0	2,36 <sup>a</sup> ± 0,10	2,35 <sup>a</sup> ± 0,08	2,35 <sup>a</sup> ± 0,10	2,30 <sup>a</sup> ± 0,12	2,27 <sup>a</sup> ± 0,12	2,25 <sup>a</sup> ± 0,10
C15:0	1,90 <sup>a</sup> ± 0,09	1,89 <sup>a</sup> ± 0,10	1,83 <sup>a</sup> ± 0,12	1,78 <sup>a</sup> ± 0,11	1,77 <sup>a</sup> ± 0,11	1,77 <sup>a</sup> ± 0,08
C16:0	21,77 <sup>a</sup> ± 0,12	21,66 <sup>a</sup> ± 0,19	21,54 <sup>a</sup> ± 0,21	21,22 <sup>a</sup> ± 0,19	20,98 <sup>a</sup> ± 0,17	20,81 <sup>a</sup> ± 0,20
C16:1	2,02 <sup>a</sup> ± 0,09	2,02 <sup>a</sup> ± 0,07	2,05 <sup>a</sup> ± 0,12	2,10 <sup>a</sup> ± 0,10	2,15 <sup>a</sup> ± 0,11	2,17 <sup>a</sup> ± 0,11
C17:0	0,66 <sup>a</sup> ± 0,10	0,66 <sup>a</sup> ± 0,11	0,65 <sup>a</sup> ± 0,09	0,63 <sup>a</sup> ± 0,07	0,60 <sup>a</sup> ± 0,10	0,60 <sup>a</sup> ± 0,09
C17:1	0,52 <sup>a</sup> ± 0,08	0,55 <sup>a</sup> ± 0,11	0,60 <sup>a</sup> ± 0,07	0,68 <sup>a</sup> ± 0,09	0,71 <sup>a</sup> ± 0,09	0,77 <sup>a</sup> ± 0,13
C18:0	13,43 <sup>a</sup> ± 0,17	13,40 <sup>a</sup> ± 0,18	13,38 <sup>a</sup> ± 0,18	13,33 <sup>a</sup> ± 0,10	13,31 <sup>a</sup> ± 0,14	13,30 <sup>a</sup> ± 0,19
C18:1n-9	32,89 <sup>a</sup> ± 0,13	32,92 <sup>a</sup> ± 0,21	32,92 <sup>a</sup> ± 0,16	33,00 <sup>a</sup> ± 0,20	33,06 <sup>a</sup> ± 0,18	33,10 <sup>a</sup> ± 0,11
C18:2n-6	17,82 <sup>a</sup> ± 0,10	17,90 <sup>a</sup> ± 0,09	17,92 <sup>a</sup> ± 0,11	18,00 <sup>a</sup> ± 0,13	18,17 <sup>a</sup> ± 0,11	18,21 <sup>a</sup> ± 0,15
C18:3n-3	1,49 <sup>a</sup> ± 0,09	1,49 <sup>a</sup> ± 0,08	1,51 <sup>a</sup> ± 0,10	1,56 <sup>a</sup> ± 0,10	1,58 <sup>a</sup> ± 0,09	1,58 <sup>a</sup> ± 0,10
C20:1	1,30 <sup>a</sup> ± 0,08	1,31 <sup>a</sup> ± 0,12	1,33 <sup>a</sup> ± 0,08	1,39 <sup>a</sup> ± 0,09	1,40 <sup>a</sup> ± 0,05	1,43 <sup>a</sup> ± 0,12
C20:2	0,95 <sup>a</sup> ± 0,10	0,95 <sup>a</sup> ± 0,10	0,98 <sup>a</sup> ± 0,09	1,04 <sup>a</sup> ± 0,08	1,10 <sup>a</sup> ± 0,08	1,16 <sup>a</sup> ± 0,11
<b>Σ AGPI</b>	20,26 <sup>a</sup> ± 0,11	20,34 <sup>a</sup> ± 0,13	20,41 <sup>a</sup> ± 0,15	20,60 <sup>a</sup> ± 0,13	20,85 <sup>a</sup> ± 0,11	20,95 <sup>a</sup> ± 0,15
<b>Σ AGMI</b>	36,73 <sup>a</sup> ± 0,12	36,80 <sup>a</sup> ± 0,11	36,90 <sup>a</sup> ± 0,12	37,17 <sup>a</sup> ± 0,11	37,32 <sup>a</sup> ± 0,14	37,47 <sup>a</sup> ± 0,16
<b>Σ AGS</b>	43,01 <sup>a</sup> ± 0,12	42,84 <sup>a</sup> ± 0,21	42,64 <sup>a</sup> ± 0,13	42,14 <sup>a</sup> ± 0,20	41,79 <sup>a</sup> ± 0,17	41,58 <sup>a</sup> ± 0,19
<b>Σ AGPI/ Σ AGS</b>	0,47 <sup>a</sup> ± 0,09	0,47 <sup>a</sup> ± 0,08	0,48 <sup>a</sup> ± 0,08	0,49 <sup>a</sup> ± 0,10	0,50 <sup>a</sup> ± 0,06	0,50 <sup>a</sup> ± 0,09

\* Valores de ácidos graxos expressos em percentagens com os desvios padrão. As análises foram realizadas em duplicatas. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ). AGMI: ácido graxo monoinsaturado; AGPI: ácido graxo poli-insaturado; AGS: ácido graxo saturado; C10:0: ácido cáprico; C12:0: ácido láurico; C14:0: ácido mirístico; C15:0: ácido pentadecanóico; C16:0: ácido palmítico; C16:1: ácido palmitoléico; C17:0: ácido margárico; C17:1: ácido heptadecenóico; C18:0: ácido esteárico; C18:1n-9: ácido oleico; C18:2n-6: ácido linoleico; C18:3n-3: ácido linolênico; C20:1n-9: ácido eicosenóico; C20:2: ácido 11, 14 –eicosadienóico.

Observa-se que foram encontrados 14 ácidos graxos, não havendo diferença significativa ( $P > 0,05$ ) na concentração destes entre os produtos analisados e o resíduo gorduroso bruto. Em relação ao somatório de ácidos saturados ( $\Sigma$ AGS), somatório de ácidos graxos poli-insaturados ( $\Sigma$ AGPI), somatório de ácidos graxos monoinsaturados ( $\Sigma$ AGMI) e a razão  $\Sigma$ AGPI/ $\Sigma$ AGS, também não apresentaram diferença significativa ( $P > 0,05$ ).

Em relação ao resíduo gorduroso bruto, este apresentou 43,01% de AGS, 36,73% de AGMI e 20,26% de AGPI (Tabela 5.3), sendo que este valor de AGPI é inferior ao encontrado em óleos brutos de truta arco-íris (25,79%) (SEGURA, 2012) e corvina (20,7%) (CREXI et al., 2007), porém superior ao encontrado em óleo de frango (15,3%) e o sebo bovino (3,0%) (CBAA, 1998). Já em relação ao  $\Sigma$ AGS, que totalizou o maior percentual do resíduo gorduroso bruto, 43,01%, foi superior ao encontrado em óleo de truta arco-íris 28,15% (SEGURA, 2012), porém muito próximo ao relatado por Araújo (2001) para gordura suína de 41,5%. Ressalva-se que a composição em ácidos graxos varia de acordo com o tipo de animal, raça, sexo e principalmente dieta conforme demonstrado por Ludke et al. (1999).

Dentre os ácidos graxos encontrados na Tabela 5.3, pode-se destacar o ácido oléico (18:1n-9) com 33,89%, o ácido linoléico (18:2n-6) com 17,82% e em menor quantidade o ácido  $\alpha$ -linolênico (18:3n-3) com 1,49%, sendo que estes dois últimos não são sintetizados pelo organismo humano, sendo necessária sua ingestão na dieta (YEHUDA et al., 2002; YODIM et al., 2000). O ácido graxo linoléico, precursor dos demais ácidos da série n-6, e.g. ácido araquidônico, apresentou valor superior ao encontrado no óleo de palma (8,6%) (FONSECA et al., 2010) e inferior ao óleo bruto de truta arco-íris (19,41%) (SEGURA, 2012). O ácido  $\alpha$ -linolênico, precursor dos ácidos graxos de cadeia longa, e.g. eicosapentaenoico e docosahexaenoico, apresentou valor superior ao encontrado no óleo de pinhão-manso (0,30%) (RIBEIRO et al., 2012) e inferior ao de soja (5,3%) (FONSECA et al., 2010) e óleo de corvina (1,7%) (CREXI et al., 2007).

Ressalta-se que entre as principais funções dos ácidos graxos estão o depósito de energia e a conformação das membranas celulares, sendo também precursores de substâncias, como as prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos (BELDA e POURCHET-CAMPOS, 1991; HARRIS, 1999; NEURINGER et al., 1986; LIN et al., 1993). O número e a posição das duplas ligações determinam as

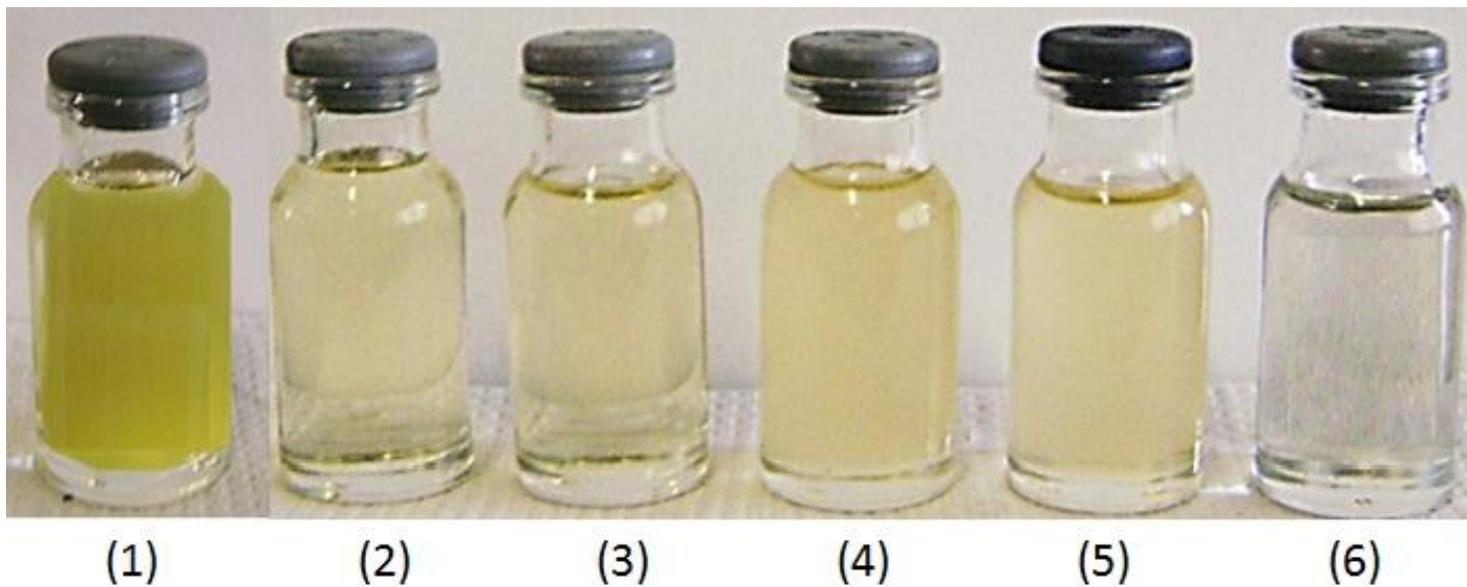
propriedades físicas e químicas dos AGPI. As famílias n-6 e n-3 têm diferentes funções fisiológicas e atuam em conjunto para regular os processos biológicos como a diminuição dos riscos de doenças cardiovasculares (NEWTON, 1996), ação anti-inflamatória e antitrombótica (SIMOPOULOS, 2002), diminuição nas taxas de colesterol no sangue e ação sobre a prevenção do câncer (LEE; LIP, 2003).

Além disso, observa-se que durante o processo de refino químico há uma redução no  $\Sigma$ AGS, que inicia com 43,01% para o resíduo gorduroso bruto e termina com 41,58% para o resíduo gorduroso refinado (Tabela 5.3). Em contrapartida há um leve acréscimo no  $\Sigma$ AGPI que sai de 20,26% para 20,95%, o que se deve a redução de umidade do resíduo gorduroso em virtude dos processos de aquecimento e remoção de substâncias como borras e sabões, ocorrendo a concentração dos componentes. Esse comportamento também foi observado no refino químico de óleo de corvina, onde o  $\Sigma$ AGPI foi de 20,9% para 22,6% e o  $\Sigma$ AGS foi de 37% para 32,4% (CREXI et al., 2007). Já no estudo realizado por Segura (2012), foi notado fenômeno semelhante para refino de óleo de truta arco-íris, porém com impacto menor para o  $\Sigma$ AGS, que teve diferença entre óleo bruto e refinado de 0,31% e o  $\Sigma$ AGPI de 2,21%. Contudo, lembra-se que não houve diferença significativa ( $P > 0,05$ ) para os somatórios durante o processo de refino, conforme mostrado na Tabela 5.3.

Ainda na Tabela 5.3, a razão  $\Sigma$ AGPI/  $\Sigma$ AGS para o resíduo gorduroso foi de 0,47, sendo que o comportamento foi crescente durante as etapas de refino, atingindo 0,50 para o produto final, resíduo gorduroso refinado. Foram encontradas razões de 0,56 para óleo bruto de corvina e 0,69 para o óleo refinado (CREXI et al., 2007), porém notou-se uma menor variação nessas razões no estudo com óleo de truta arco-íris, onde a razão para o óleo bruto foi de 0,89 e para óleo refinado de 0,91 (SEGURA, 2012). Além disso, percebe-se que as razões encontradas neste estudo ficaram dentro do limite estipulado pelo Departamento de Saúde e Seguridade Social da Inglaterra, que preconiza o valor mínimo de 0,45 para a razão  $\Sigma$ AGPI/  $\Sigma$ AGS (DHSS, 1984). Ainda, segundo este órgão valores inferiores a 0,45 indicam alimentos pouco saudáveis, especialmente em relações às doenças cardiovasculares (DHSS, 1984).

Na Figura 5.1, estão demonstrados os seis produtos obtidos durante este estudo, ou seja, o resíduo gorduroso bruto e amostras dos produtos obtidos em cada etapa do refino químico. Pode-se observar que o resíduo gorduroso bruto tem uma

cor amarela intensa e durante as etapas de degomagem, neutralização, lavagem, secagem e principalmente clarificação, essa cor tem sua intensidade reduzida, mostrando que o processo de refino foi eficiente na remoção de pigmentos do resíduo gorduroso bruto. O produto final obtido, resíduo gorduroso refinado, apresenta-se límpido, diferentemente do produto inicial.



**Figura 5.1.** Produtos obtidos durante as etapas de refino químico do resíduo gorduroso agroindustrial. (1) Resíduo gorduroso bruto (2) Resíduo gorduroso degomado (3) Resíduo gorduroso neutralizado (4) Resíduo gorduroso seco (5) Resíduo gorduroso clarificado (6) Resíduo gorduroso refinado.

## 5.4 Conclusões

Ao todo, observa-se que a identidade do resíduo gorduroso, observada através do índice de iodo foi preservada de acordo com a metodologia proposta. Porém para os parâmetros de qualidade, como o índice de peróxido, não houve o mesmo comportamento, visto que houve um aumento expressivo neste índice, mas que ainda ficou dentro dos parâmetros preconizados pela ANVISA. Destaca-se que, em todos os estudos anteriores, os óleos já se encontravam em elevado estado inicial de oxidação, diferentemente deste estudo, onde o índice de peróxido inicial era baixo, indicando que a metodologia de refino químico não deve ser aplicada a resíduos gordurosos e/ou óleos com baixos índices de peróxido.

Em relação a composição em ácidos graxos o resíduo gorduroso apresentou excelente quantidade de ácidos graxos insaturados, como o ácido linoléico, como dito anteriormente, importante constituinte na formação de membranas celulares. Nota-se ainda, que houve uma pequena variação nas concentrações de ácidos graxos durante as etapas de refino químico, porém sem diferença significativa ( $P > 0,05$ ). O resíduo refinado concentrou esses componentes tornando-se passível de utilização em formulações de rações para animais e até mesmo para alimentos destinados ao consumo humano.

## 5.5 Referências

AOCS – American Oil Chemists Society. **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists Society.** 4<sup>a</sup> ed. USA, 1995.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos Teoria e Prática.** 2<sup>a</sup> ed. Viçosa: Editora Universidade Federal de Viçosa, 2001.

BADOLATO, E. S. G. et al. Composição centesimal, de ácidos graxos e valor calórico de cinco espécies de peixes marinhos nas diferentes estações do ano. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 54, n. 1, p. 27 –35, 1994.

BATISTA, E. A. C. **Desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido: equilíbrio de fases e simulação do processo.** 2001. 115f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2001.

BELDA, M. C. R.; POURCHET-CAMPOS, M. A. Ácidos graxos essenciais em nutrição: uma visão atualizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 11, n. 1, p. 5 –35, 1991.

BRASIL. Resolução nº 482 – ANVISA de 23 de Setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1999.

CBA – **COMPÊNDIO Brasileiro de Alimentação Animal: Manual de Procedimentos Analíticos para Animais**. Brasília: ANFAR, 1998.

CREXI, V. T. et al. Refino de óleos de corvina (*Micropogonias furnieri*) provenientes dos processos de ensilagem ácida e termomecânico de farinha. **Revista Instituto Adolf Lutz**, v.66, n. 1, p. 50 – 56, 2007.

CREXI, V. T.; SOARES, L. A. S.; PINTO, L. A. A. Carp (*Cyprinus carpio*) oils obtained by fish meal and ensilage processes: characteristics and lipid profiles. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 1642 – 1648, 2009.

DHSS - Department of Health and Social Security. Report on health and social subjects nº28, Diet and cardiovascular Disease, London. Apud: **Meat Science**, v. 42, p. 43 – 56, 1984.

FONSECA, F.C. et al. Biodiesel sazonal: a problemática do controle de qualidade. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 6., 2010, Curitiba. **Anais eletrônicos**. Curitiba: 2010. Disponível em: [http://www.remade.com.br/br/artigos\\_tecnicos.php](http://www.remade.com.br/br/artigos_tecnicos.php). Acesso em: 03/05/2012.

HARRIS, W.S. Nonpharmacologic treatment of hypertriglyceridemia: focus on fish oils. **Clinical Cardiology**, v.22, n.2, p. 40 – 43, 1999.

International Organization for Standardization (ISO 5509). Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids. **International Organization for Standardization– ISO**, p. 1 – 6, 1978.

LEE, K. W.; LIP, G. H. H. The role of omega 3 fatty acid in the secondary prevention of cardiovascular disease. **Oxford Journal Medicine**, v. 97, n. 7, p. 465 – 480, 2003.

LIN, D.S. et al. Unique lipids of primate spermatozoa: demosterol and docosahexaenoic acid. **The Journal of Lipid Research**, v. 34, p. 491 – 499, 1993.

LUDKE, M. Do C. M. M.; LÓPEZ, J. Colesterol e Composição dos ácidos graxos nas dietas para humanos e na carcaça suína. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 19, n. 1, p. 181 – 187, 1999

MILINSK, M. C. et al. Comparative analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 8, p. 1475– 1483, 2008.

MONTE, M. L. et al. Óleo de carpa (*Cyprinus carpio*) proveniente do processo de ensilagem ácida: refino e caracterização. In: XVII Congresso de Iniciação Científica e X Encontro de Pós Graduação. 2008. **Anais eletrônicos**. Pelotas, 2008. Disponível em: <[http://www.ufpel.edu.br/cic/2008/cd/pages/pdf/CA/CA\\_00547.pdf](http://www.ufpel.edu.br/cic/2008/cd/pages/pdf/CA/CA_00547.pdf)>. Acesso em: 22/10/12.

MORAIS M. M. et al. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Revista Instituto Adolf Lutz**, p. 23 – 33. 2001.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos vegetais e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 150 p.,1998.

NEURINGER, M. et al. Biochemical and functional effects of prenatal and postnatal omega-3 fatty acid deficiency on retina and brain in rhesus monkeys. **Proceedings of the National Academy of Sciences of USA**, v. 83, p. 4021 – 4025, 1986.

NEWTON, I.S. Food enrichment with long- chain n-3 PUFA. **Food Technology**, v.7, n. 2, p. 169 – 177, 1996.

PESTANA, V. R. et al. Oxidação induzida do óleo de arroz bruto, degomado e branqueado. 2006. In: XV Congresso Iniciação Científica e VII Encontro de Pós Graduação. Pelotas – RS. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <[http://www.ufpel.edu.br/cic/2006/resumo\\_expandido/CA/CA\\_00602.pdf](http://www.ufpel.edu.br/cic/2006/resumo_expandido/CA/CA_00602.pdf)>. Acesso em: 21/12/12.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.10, n.2, p. 240 –245, 2005.

RIBEIRO, R. A. et al. Perfil de ácidos graxos de óleo bruto de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) submetido ao armazenamento. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 5., Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 8., 2012, Salvador. **Anais impressos**, v. 1. Salvador: UFLA, 2012.

RITTNER, H. **Óleo de Palma: Processamento e Utilização**. Editora: HERMAN RITTNER, 1ª ed., 1996.

SEGURA, J. G. **Extração e caracterização de óleos de resíduos de peixes de água doce**. 2012. 97 f. Dissertação de mestrado (Ciências de Qualidade e Produtividade Animal) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 21, n. 6, p. 495 – 505, 2002.

STATSOFT INC., Statistica for Windows, Version 5.0, 2300 East 14<sup>th</sup> Street, Tulsa, OK, 74104, USA, 1995.

YEHUDA, S. et al. The role of polyunsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. **Neurobiology of Aging**, v. 23, n.5, p. 843 – 853,2002.

YOUDIM, K. A.; MARTIN, A.; JOSEPH, J. A. Essential fatty acids and the brain: possible health implications. **International Journal of Developmental Neuroscience**, v. 18, n. 4 – 5, p. 383 – 399, 2000.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

Foi possível aproveitar o resíduo gorduroso gerado por uma indústria de alimentos e estabelecer um destino com menor impacto ambiental que o simples descarte desta matéria-prima que, além disso, apresentou substâncias importantes, como os graxos poli-insaturados e os monoinsaturados.

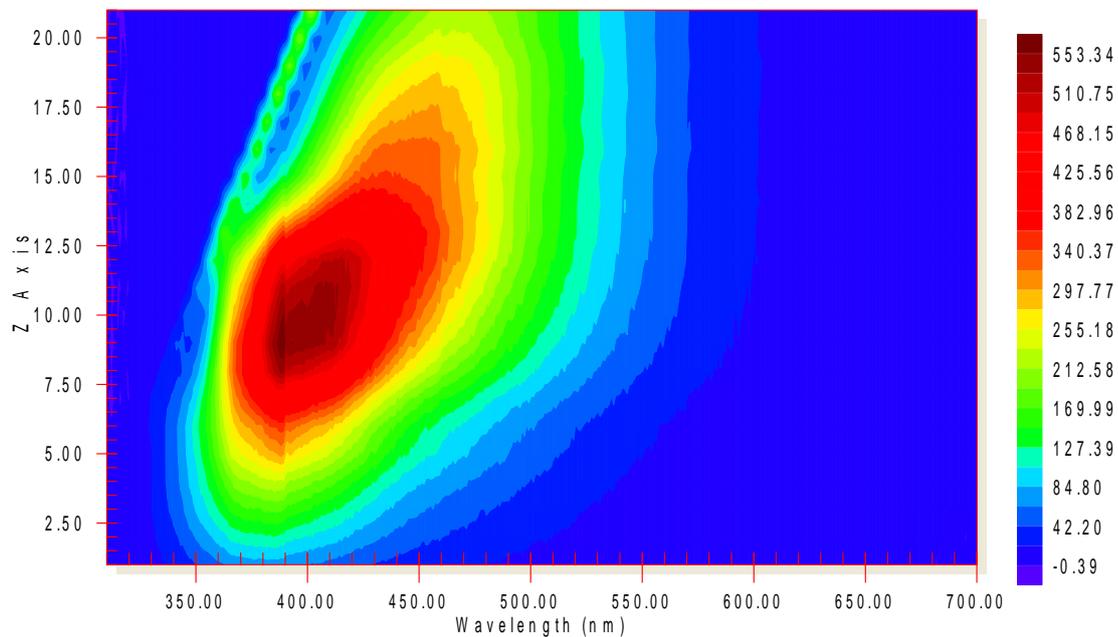
O biodiesel produzido a partir do resíduo mostrou-se dentro dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP, tanto para o biodiesel etílico como o metílico. O biodiesel metílico apresentou algumas vantagens sobre o etílico, como a maior estabilidade e o maior rendimento.

O processo de refino químico mostrou-se eficiente na remoção de pigmentos, odores e substâncias indesejáveis do resíduo gorduroso agroindustrial, conferindo-lhe um aspecto mais límpido e com índices de acidez e peróxido dentro dos padrões previstos pela ANVISA.

Ressalta-se a necessidade de maiores estudos sobre o aproveitamento deste resíduo na alimentação animal e também humana, visto a quantidade de ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados que apresenta. Entre eles, o processo de *winterização* para separação de ácidos graxos saturados e insaturados, aplicando-se essas frações na produção de alimentos, suplementos alimentares e cosméticos.

## ANEXOS

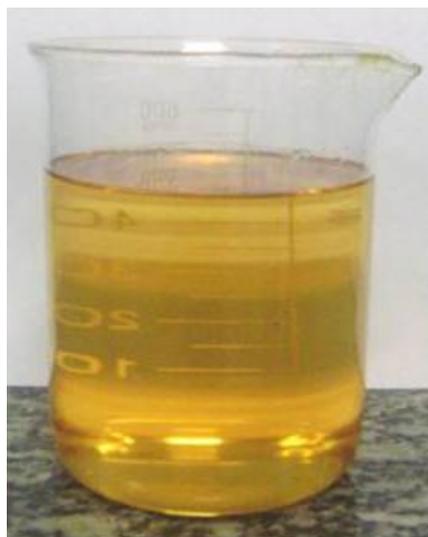
**Anexo 1.** Representação da análise de fluorescência através do Scan-3D para verificação da área de maior intensidade.



**Anexo 2.** Fotos do biodiesel metílico e etílico obtido a partir de resíduo gorduroso agroindustrial através do processo descontínuo.



Biodiesel metílico



Biodiesel etílico