

Caracterização da matéria graxa extraída da borra de óleo de milho e sua utilização na produção de biodiesel por esterificação

Characterization of the grease material extracted from soapstock of corn oil and its utilization in the production of biodiesel by esterification

Sirlei Marques Paschoal
sirlei_paschoal@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Thais Bruna Sala Pasquim
thaispasquim@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Juliana Guerra Sgorlon
julianasgorlon@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Rubia Michele Suzuki
rubiasuzuki@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Maria Carolina Sergi Gomes
mariagomes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de matérias graxas com menor emissão de poluentes frente ao diesel. Para o presente trabalho, utilizou-se como matéria-prima na produção de biodiesel os ácidos graxos extraídos da borra de óleo de milho. Os ácidos graxos foram caracterizados e submetidos à esterificação, sendo os ácidos oleico e linoleico os principais ácidos graxos presentes na matéria-prima. Determinou-se a densidade, índice de acidez (IA) e a porcentagem em massa de ácidos graxos livres (%AGL) da matéria graxa extraída, obtendo-se os valores de 0,839 g.mL⁻¹, 118 mgKOH/g e 58,5%, respectivamente. Para esterificação utilizou-se ácidos graxos:etanol na razão molar 1:15 e ácido sulfúrico 2,5% (m/m) como catalisador, efetuando-se a reação sob agitação durante uma hora a 50°C. A densidade, o IA e a %AGL dos ésteres formados foram de 0,812 g.mL⁻¹, 143,8 mgKOH/g e 79,05%, respectivamente. Apesar do aumento do IA e %AGL, devido possivelmente a restos de catalisador no biodiesel, há possibilidade de esterificar-se os ácidos graxos da borra de óleo de milho, porém estudos futuros sobre as condições ideais de tal reação serão realizados.

PALAVRAS-CHAVE: Borra de óleo de milho. Ácidos graxos. Esterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

The biodiesel is a renewable fuel produced from greases material with lower emission of pollutants than diesel. For this work, it was used as raw material in the biodiesel production the fatty acids extracted from soapstock corn oil. The fatty acids were characterized and subjected to esterification, being the oleic and linoleic acids the main fatty acids present in the raw material. The density, acidity number (IA) and the mass percentage of free fatty acids (%AGL) of the extracted grease material were determined, obtaining the values of 0,839 g.mL⁻¹, 118 mgKOH/g and 58,5%, respectively. For esterification it was used fatty acids:ethanol in the molar ratio 1:15 and sulfuric acid 2,5% (m/m) as catalytic, carrying out the reaction under agitation for one hour at 50°C. The density, IA and %AGL of the esters formed were 0,812 g.mL⁻¹, 143,8 mgKOH/g and 79,05%, respectively. Despite the increase of IA and %AGL, perhaps due to remains of catalytic in the biodiesel, there is possibility to esterify the soapstock's fatty acids of corn oil, however future studies about the ideal conditions of reaction will be carried out.

KEYWORDS: Soapstock corn oil. Fatty acids. Esterification. Biodiesel.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A cada ano o consumo de petróleo aumenta ao passo que suas reservas diminuem. A extração desse combustível no Brasil é complexa e custosa, além de ser uma fonte não renovável e com alta emissão de poluentes na atmosfera quando queimado. Diante desse cenário surge a busca por fontes renováveis de energia, entre elas o biodiesel. A produção e comercialização do biodiesel no Brasil teve início com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004, empregando-o como fonte alternativa de energia (SILVA, 2005).

Como definição, o biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas animais ou vegetais. Além dessas, a fabricação de biodiesel a partir de resíduos reforça seus benefícios ambientais. Entre os resíduos tem-se a borra, caracterizada como o principal subproduto da indústria de refino de óleo de milho, sendo formada durante a etapa de neutralização do refino de óleo bruto. Em diversas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, entretanto é um produto valioso quando recuperado e processado de forma adequada (FRÉ, 2009).

O biodiesel é produzido, em sua grande maioria, de duas formas: pela reação de transesterificação e pela esterificação de ácidos graxos. A transesterificação consiste na reação de um óleo ou gordura com um álcool, com catalisador, produzindo uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Entretanto, quando as matérias-primas possuem alta concentração de ácidos graxos livres realiza-se a reação de esterificação, a qual consiste na reação dos ácidos graxos com álcool, na presença de catalisador ácido, obtendo-se éster e água (ALVES; PACHECO, 2014).

Após a produção do biodiesel, é necessário que o produto cumpra as especificações físico-químicas determinadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para que possa substituir total ou parcialmente o diesel fóssil, sendo que atualmente é obrigatória a mistura de 10% de biodiesel ao óleo diesel.

Baseado nesse panorama, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar a matéria graxa extraída da borra de óleo de milho, utilizando-a na obtenção de biodiesel por esterificação ácida, além de determinar características do produto obtido na reação.

METODOLOGIA

A borra do óleo de milho utilizada neste trabalho foi fornecida por uma indústria de derivados de milho localizada no município de Apucarana/PR. A matéria graxa da borra foi extraída pelo método Bligh & Dyer (1959) e posteriormente os ácidos graxos obtidos foram caracterizados na forma de composição de ácidos graxos, densidade, índice de acidez (IA) e porcentagem de ácidos graxos livres (%AGL). As metodologias utilizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Metodologias utilizadas na caracterização da matéria graxa.

Parâmetro	Metodologia
Composição ácidos graxos	Hartman e Lago (1973)
Quantificação ácidos graxos	Joseph (1992), Visentainer (2012)
IA e %AGL	AOCS (2004)

Fonte: Autoria Própria (2018).

A densidade foi determinada a temperatura ambiente medindo-se a massa de ácidos graxos em uma balança analítica e seu respectivo volume usando-se uma proveta de 25 mL.

Após a caracterização da matéria graxa extraída, e verificada a acidez da mesma, realizou-se a esterificação ácida para produção do biodiesel. Para a reação de esterificação usou-se a metodologia adaptada de Ting *et al.* (2008). Mediu-se 20 g de ácidos graxos, sendo esses colocados em um banho termostático a 50°C, sob agitação. Adicionou-se, em seguida, catalisador ácido sulfúrico 2,5% (m/m) e 63,1 mL de etanol até dissolução catalítica. A reação foi conduzida durante uma hora e ao final recuperou-se o álcool em um evaporador rotativo. A mistura obtida foi colocada em funil de separação e deixada em repouso. Determinou-se a densidade, o IA e o %AGL do produto resultante da esterificação pelas mesmas metodologias utilizadas na caracterização dos ácidos graxos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As extrações a partir da borra de óleo de milho apresentaram em média 26,7% de ácidos graxos. A Tabela 2 apresenta os ácidos graxos presentes nas amostras.

Tabela 2 – Ácidos graxos encontrados nas amostras extraídas da borra

Nome (Simbologia)	Massa média (mg.g ⁻¹)	Nome (Simbologia)	Massa média (mg.g ⁻¹)
Mirístico (14:0)	0,682	Linoleico (18:2n-6)	439,780
Palmítico (16:0)	151,223	Linolênico (18:3n-3)	7,700
Palmitoleico (16:1)	1,568	Gadoleico (20:1)	1,443
Esteárico (18:0)	18,998	Beênico (22:0)	0,927
Oleico (18:1n-9)	331,643		

Fonte: Autoria Própria (2018).

Verifica-se por meio da Tabela 2 que a borra de óleo de milho apresenta nove tipos de ácidos graxos, sendo que o ácido palmítico caracteriza-se como o principal ácido graxo saturado. O ácido oleico, por sua vez, corresponde ao ácido graxo monoinsaturado de maior destaque, enquanto que entre os poli-insaturados há predominância do ácido linoleico. A massa média total de ácidos graxos extraída apresentou o valor de 953, 971 mg.g⁻¹ de lipídios totais e de 30,0 mg de material extraído 28,6 mg refere-se a ácidos graxos, ou seja, 95,3%.

Em relação a densidade dos ácidos graxos, encontrou-se um valor médio equivalente a 0,839 g.mL⁻¹. Analisou-se, posteriormente, o índice de acidez da

matéria graxa, o qual corresponde ao número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1g de amostra. Esse índice pode ser definido, também, como a porcentagem em massa de ácidos graxos livres em relação a um ácido específico, ou, %AGL. Esses parâmetros avaliam o estado de conservação seja da matéria graxa em questão.

Obteve-se os valores de 118 mgKOH/g e de 58,5% para o IA e %AGL, respectivamente, da matéria graxa analisada. Em experimentos realizados por Gonçalves *et al.* (2009), o índice de acidez de óleos e gorduras residuais apresentou resultado médio igual a 2,7 mgKOH/g. Propõe-se que a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel não apresente acidez superior a 1 mgKOH/g. Já em relação ao %AGL, estudos feitos por Oliveira *et al.* (2015) mostraram que o óleo de canola apresentou 2,62% de %AGL.

Ao comparar-se o IA e o %AGL da presente pesquisa com os trabalhos de Gonçalves *et al.* (2009) e Oliveira *et al.* (2015) nota-se que a borra de óleo de milho apresenta elevada porcentagem de ácidos graxos livres, ou seja, alta acidez. Tal resultado justifica a escolha pela esterificação ácida na obtenção do biodiesel, ao invés da transesterificação.

Após a esterificação dos ácidos graxos analisou-se algumas propriedades do produto obtido. As figuras 1 e 2 mostram o produto obtido da reação de esterificação nas temperaturas de aproximadamente 14°C e 50°C, respectivamente.

Figura 1 – Produto da esterificação a 14°C.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Figura 2 – Produto da esterificação a 50°C.



Fonte: Autoria Própria (2018).



Nota-se com as figuras 1 e 2 que a temperatura influencia diretamente na viscosidade do produto. Para a densidade o valor encontrado foi de 813 kg.m^{-3} . A resolução brasileira estabelece que a faixa de valores de densidade para o biodiesel varia entre 850 a 900 kg.m^{-3} . De acordo com Lôbo *et al.* (2009), a densidade do biodiesel é maior quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do alquíéster, e decrescerá quanto maior o número de insaturações presentes na molécula. Além disso, a presença de impurezas pode influenciar nesses valores.

O índice de acidez médio obtido para o produto da reação foi de 143,8 mgKOH/g, sendo esse valor maior do que o resultado obtido para os ácidos graxos utilizados como matéria-prima para a reação. O aumento do índice de acidez não é adequado e pode ser resultado de resquícios da presença de catalisador ácido no produto final da reação. Verifica-se, também, a possibilidade de utilização de mais uma etapa de purificação do produto obtido para eliminação de possíveis impurezas.

O monitoramento do índice de acidez do biodiesel é de extrema importância, visto que esse parâmetro interfere na qualidade do combustível. Os limites máximos de acidez permitidos pela legislação são de 0,5 mgKOH/g (LÔBO *et al.*, 2009). Com isso, verificou-se que o produto da reação de esterificação obtido está quase 250 vezes maior que o limite imposto pela legislação e que a otimização do processo de recuperação do catalisador e solventes são de extrema importância para o presente estudo.

Em relação a porcentagem de ácidos graxos livres, o produto da esterificação apresentou %AGL igual a 79,05%. Pereira *et al.* (2009) desenvolveram processos de produção de biodiesel a partir de resíduos de óleos vegetais e inicialmente encontrou o valor de 21,8% (%AGL) para o biodiesel fabricado. Todavia, após o processo de otimização das condições reacionais, Pereira *et al.* (2009) conseguiram reduzir o valor inicial para 3,0%. Dessa forma, estudos futuros sob as melhores condições reacionais podem vir a diminuir o percentual de ácidos graxos livres do produto da esterificação do presente trabalho.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a borra de óleo de milho possui a matéria-prima necessária para produção de biodiesel. Além disso, nota-se que há possibilidade de esterificar-se os ácidos graxos extraídos com utilização de um catalisador ácido. Entretanto, apesar do produto obtido não possuir os parâmetros ideais para tornar-se combustível e de nem todas as propriedades físico-químicas (teor de ésteres, viscosidade, teor de umidade e de glicerol) terem sido avaliadas, estudos futuros para demonstração das melhores condições reacionais para esterificação ácida da matéria graxa proveniente da borra serão realizados.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Alfenas- Poços de Caldas, 2014.

AOCS Official Method Cd 3d-63 – American Oil Chemist’s Society, Acid Value of Fats and Oils, 2004.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, 1959, 37:911-917. Disponível em:
<<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/o59-099>> Acesso em: 25 ago. 2018.

FRÉ, N. C. da. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUDES, D. L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel**. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 2009. Disponível em:
<<http://www.alexbrasil.com.br/upload/4dcebf0217424536ba08a1686dc0edca.pdf>> Acesso em: 25 ago. 2018.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. “Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids”. *Laboratory Practice*, 22, 1973.

JOSEPH, J. D. Capillary Chromatography Method for Analysis of Encapsulated Fish Oil and Fish Oil Ethyl Esters: collaborative study J. *AOAC Int.*, 75, 488.1992.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, 2009.

OLIVEIRA, M. P.; ALMEIDA, F. N. C. de; BERNI, J. V.; PASA, T. L. B.; PEREIRA, N. C. **Influência do teor de acidez na produção de biodiesel etílico de canola por rota alcalina**. Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2015. Disponível em: <
http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_1d_atahora_30_03_2015_23_44_12_idinscrito_1760_9b11a164979e752431827eebd718f8e.pdf> Acesso em: 25 ago. 2018.

PEREIRA, E.; LIGABUE, R.; EINLOFT, S.; MAGALHÃES, T.; DULLIUS, J. **Desenvolvimento de processos de produção de biodiesel a partir de resíduos de óleos vegetais**. 2009. Disponível em: <
http://www.pucrs.br/edipucrs/XSalaolC/Outros/Quimica_industrial/71313-JOSE_EVANDRO_SARAIVA_PEREIRA.pdf> Acesso em: 25 ago. 2018.



SILVA, C.L.M. da. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2005.

TING, W-J.; HUANG, C-M.; GIRIDHAR, N.; WU, W.T. An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. *Journal of the Chinese Institute of chemical engineers*. V. 9, p. 203-210, 2008.

VISENTAINER, J. V. Aspectos Analíticos da Resposta do Detector de Ionização em chama para Ésteres de Ácidos graxos em Biodiesel e alimentos. **Química Nova**, 35, 274. 2012.