

Esterificação de ácidos graxos obtidos da borra de óleo de milho para a produção de biodiesel

Fatty acid esterification obtained from soapstock of corn oil for biodiesel production

RESUMO

Gabriel Ribeiro
gabrielribeiro@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

O biodiesel é uma forma de combustível renovável e é produzido a partir de diferentes matérias primas que apresentam matéria graxa em sua composição. Como matéria prima, no presente trabalho utilizou-se os ácidos graxos extraídos da borra de neutralização do óleo de milho. Os ácidos graxos extraídos foram submetidos a reação de esterificação, apresentando como rendimento médio o valor de 90,57%. Assim, avaliou-se o rendimento da reação e a conversão do biodiesel através do Índice de Acidez (IA), obtendo-se o valor de 267,28mgKOH/g para os ácidos graxos e 116,89mgKOH/g para o biodiesel formado. O rendimento encontrado para a conversão dos ácidos graxos foi de 56,27%. Através da comparação com outros trabalhos da literatura, notou-se que o resíduo estudado se mostra uma possibilidade viável para a obtenção de matéria prima para a produção de biodiesel, porém recomenda-se o estudo detalhado da composição do biodiesel convertido.

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

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

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



ABSTRACT

Biodiesel is a form of renewable fuel and is produced from different raw materials that have grease in their composition. As raw material, the present work used the fatty acids extracted from the soapstock corn oil. The extracted fatty acids were submitted to the esterification, presenting as average yield 90.57%. Thus, the reaction yield and the biodiesel conversion were evaluated through the Acidity Index (IA), obtaining the value of 267.28mgKOH/g for the fatty acids and 116.89mgKOH/g for the generated biodiesel. The yield found for fatty acid conversion was 56.27%. Comparing with other works in the literature, it was noted that the studied residue is a viable possibility to obtain raw material for biodiesel production, but it is recommended the detailed study of the composition of the converted biodiesel.

KEYWORDS: Biodiesel. Soapstock of corn oil. Esterification.

INTRODUÇÃO

Aliado ao crescimento populacional e conseqüentemente ao aumento da demanda energética mundial com consumo cada vez maior de combustíveis fósseis, temos a crescente preocupação com os impactos ambientais causados pela queima desses combustíveis, seja pelo consumo no setor automotivo ou em fábricas espalhadas pelo mundo (PARENTE, 2003). Diante desse cenário a busca por fontes de energia limpa vem crescendo, como por exemplo os biocombustíveis. Uma vez que uma de suas vertentes se trata do biodiesel, o qual pode ser adicionado ou ainda substituir o combustível diesel (RAMOS et al, 2017).

Conforme consta em SEBRAE (2007), o biocombustível é um combustível obtido a partir de matérias primas vegetais, destacando-se óleo de soja, mamona, girassol, amendoim dentre outros tipos, animais, destacando-se o sebo bovino, suínos e de aves, ou ainda matérias graxas (óleos residuais).

Dentre as matérias graxas, destaca-se como fonte de matéria prima óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos, comerciais e industriais. A utilização desse tipo de matéria prima reforça seus benefícios ambientais e ainda agrega valor econômico para o mesmo (PARENTE, 2003). Entre os resíduos existentes tem-se a borra, a qual é um subproduto da indústria de refino de óleos vegetais, formada durante a etapa de neutralização do óleo bruto, constituída segundo PARK, J. *et al* (2008) por volta de “50% de água, ácidos graxos saponificados, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e minoritariamente de outros compostos apolares”. Esse resíduo de acordo com SWERN (1982), “a borra bruta contém normalmente de 35 a 50% de ácidos graxos totais. Já sua forma concentrada apresenta de 80 a 95%”.

Baseado nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a utilização de ácidos graxos provenientes da borra de neutralização do óleo de milho, como matéria prima alternativa para a produção de biodiesel e caracterização do biodiesel produzido de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP).

MATERIAL E MÉTODOS

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 presente no resíduo, a qual se trata da matéria prima para a produção de biodiesel, foi extraída, em quadruplicata, pelo método Bligh & Dyer (1959). A Tabela 1, apresenta as características da matéria graxa obtida da borra do óleo de milho de acordo com Paschoal et al., (2018).

Tabela 1 – Características dos ácidos graxos obtidos da borra de óleo de milho

Parâmetro	Resultado
Composição de ácidos graxos	Linoleico (46,1%)
	Oleico (34,76%)
	Palmítico (15,85%)
Índice de acidez (IA)	118 mgKOH.g ⁻¹

Parâmetro	Resultado
Ácidos graxos livres (%AGL)	58,5%
Densidade	0,839 mg.L ⁻¹

Fonte: Paschoal et al (2018)

Posteriormente, a matéria graxa extraída foi esterificada segundo metodologia proposta por Hartman e Lago (1973). A metodologia consistiu na pesagem de 100 à 400 mg de ácidos graxos. Em cada amostra foram adicionados 5,0 mL de solução de NaOH 0,50 mol/L em metanol. A mistura foi aquecida em refluxo por 5 minutos. Em seguida foram adicionados 15,0 mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,0 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico, a qual deve ser aquecida por 15 min). Após a adição do reagente esterificante, a mistura foi aquecida por mais 3 min. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação juntamente com 25,0 mL de éter de petróleo e 50,0 mL de água deionizada para que fosse possível separar as fases, como se encontra na Figura 1. Após a separação, a fase aquosa foi descartada e foram adicionados 25,0 mL de água deionizada à fase orgânica. Agitou-se o funil e após nova separação de fases, a fase aquosa foi descartada. Esse procedimento foi repetido mais uma vez. Após a lavagem, a fase orgânica foi coletada e transferida para um balão de fundo redondo previamente pesado. Assim, o solvente foi evaporado em um evaporador rotativo e o balão pesado novamente para que fosse possível calcular o rendimento em massa da reação.

Figura 1 - Separação de fases método 1



Autoria própria (2019)

Para o cálculo do rendimento em massa para o método Bligh & Dyer (1959) e Hartman e Lago (1973) utilizou-se a equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{C}{D} * 100 \quad (1)$$

Onde para a extração de ácidos graxos da borra, C corresponde a massa de ácidos graxos obtidos e D a massa de borra utilizada na extração. Já para a esterificação C corresponde a massa de biodiesel convertido e D a massa de ácidos graxos utilizados para o processo.

Após a esterificação o produto obtido foi caracterizado utilizando-se do índice de acidez (IA). O qual foi calculado através de dados obtidos da titulação de neutralização, onde aproximadamente 0,025g de amostra em mistura com 5 gotas de fenolftaleína e 50 mL de metanol, foi titulada com solução de hidróxido de

potássio 0,010mol/L. O cálculo do índice de acidez foi realizado de acordo com a equação 2.

$$\text{Índice de Acidez } \left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{MM * C * f * V}{MA} \quad (2)$$

Onde MM, C, f, V e MA correspondem, respectivamente, a massa molar de KOH (56,11 g/mol), concentração real da solução de KOH (0,0116 mol/L), fator de correção da solução padrão de KOH (1,1571), volume gasto de solução de KOH na titulação (mL) e massa de amostra (g). Com os resultados também foi possível o cálculo da conversão de esterificação de acordo com a equação 3.

$$\eta (\%) = \left[\frac{A-B}{A}\right] * 100 \quad (3)$$

Onde A e B correspondem ao índice de acidez da amostra de ácidos graxos e ao índice de acidez da amostra de biodiesel produzido, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As extrações de matéria graxa presente na borra de óleo de milho apresentaram em média um rendimento de 12,97%. O rendimento individual de cada amostra realizada através da metodologia de Bligh & Dyer (1959) encontra-se presente na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das extrações de ácidos graxos

Massa de borra (g)	Massa de ácidos graxos obtidos (g)	Rendimento (%)
15,0220	1,9715	13,12
15,0176	2,0423	13,60
15,0875	1,1872	7,87
15,0326	2,5983	17,28
Valores médios	1,9498±0,5806	12,97±0,04

Fonte: Autoria própria (2019).

Posteriormente com a matéria graxa obtida em cada extração, realizou-se a esterificação das mesmas obtendo-se como rendimento para cada amostra os valores expressos na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das esterificações de ácidos graxos

Massa de ácidos graxos (g)	Massa de biodiesel convertido (g)	Rendimento (%)
0,3139	0,2878	91,69
0,3806	0,3403	89,41
0,1452	0,1439	99,10
0,3561	0,3195	89,72
Valores médios	0,2928±0,0887	92,57±0,04

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando a Tabela 3 vemos que o rendimento médio de conversão dos ácidos graxos em biodiesel foi de 92,57%. Em estudos realizados por Batista (2016), o rendimento médio de conversão pela mesma metodologia de Hartman e Lago

(1973) para óleos extraídos de *Chlorella pyrenoidosa* foi de 70,50%. Ao compararmos vemos que o rendimento do presente estudo se encontra superior ao obtido pelo estudo supracitado.

Para confirmar o rendimento de esterificação, as amostras de biodiesel convertido foram caracterizadas pelo índice de acidez (IA). Os resultados do teste de acidez para a matéria graxa e o biodiesel obtidos, assim como a conversão de esterificação calculada, estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados dos testes de acidez

Parâmetro	Resultado encontrado	Valor médio (mgKOH/g)
Índice de acidez - ácidos Graxos Extraídos (mgKOH/g)	265,95 268,61	267,28±1,89
Índice de acidez - Biodiesel referente ao método 1 (mgKOH/g)	120,81 112,97	116,89±5,54
Conversão de esterificação (%)	56,27	

Fonte: Autoria própria (2019).

O IA corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em uma grama de amostra. A variação do IA é um indicador da ocorrência da reação de esterificação (Wang et al, 2012). Como mostrado na Tabela 4, houve uma redução do índice de acidez de antes da reação e após a realização da mesma, indicando dessa forma que a reação de esterificação ocorreu.

O IA encontrado pelos ácidos graxos extraídos no presente estudo teve valor médio de 267,28 mgKOH/g. Ao compararmos com o valor encontrado por FRÉ (2009) em estudos de ácidos graxos extraídos da borra de neutralização do óleo de soja, que corresponde a 194 mgKOH/g, vemos que o valor encontrado para os ácidos graxos extraídos da borra de neutralização do óleo de milho é maior do que o deste estudo. Tal fato, indica que o resíduo deste presente trabalho possui uma quantidade maior de ácidos graxos livres. Nota-se que o valor para o IA do biodiesel formado ainda se encontra elevado, quando comparado aos limites máximos de permitidos pela legislação, ao qual corresponde a 0,5 mgKOH/g (LÔBO et al,2009).

Analisando a Tabela 4 vemos que a conversão da reação de esterificação foi de 56,27%. Em experimentos realizados por Gomes (2009) a conversão de ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras residuais apresentou valor de 54,39% para condições próximas a utilizadas pela metodologia utilizada neste trabalho. Gomes (2009) também encontrou o resultado de 56,57% para a esterificação dos mesmos ácidos graxos, porém provenientes de hidrólise enzimática.

Dessa forma, com futuros estudos será possível identificar os componentes presentes no biodiesel obtido, para avaliação das impurezas que gerariam a necessidade de um processo de purificação do mesmo, para o enquadramento do biodiesel produzido nas normas exigidas pela ANP.

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos e suas comparações como outros trabalhos, nota-se que a borra de neutralização do óleo de milho mostra-se uma possibilidade viável de matéria prima para ácidos graxos serem convertidos em biodiesel, agregando valor econômico e ambiental ao resíduo estudado. Porém recomenda-se um estudo detalhado da composição do biodiesel convertido, para que seja possível avaliar se o mesmo se encontra dentro dos padrões da ANP. Uma das maneiras possíveis se trata da hidrólise enzimática para se obter os ácidos graxos presentes no resíduo, uma vez que nos trabalhos de comparação apresentaram resultados satisfatórios assim como outros trabalhos da literatura.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, Gustavo. Extração de Ácidos Graxos de *Chlorella Pyrenoidosa* assistida por pressurização cíclica: estudo de equilíbrio e caracterização dos extratos. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2016.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 1959, 37:911-917.
- GOMES, M. M da R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2009.
- GOMES, M. M da R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2009.
- HARTIMAN, L.; LAGO, R. C. A. "Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Practice, 22, 1973.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, 2009.
- Parente, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, 2003; p 68p.
- PARK, J. et al. Production of biodiesel from soapstock using an ionexchange resin catalyst. Korean J. Chem. Eng., v. 25, n. 6, p.1300-1354, 2008.
- PASCHOAL, S. M.; PASQUIM, T. B S; SGORLON, J. G.; SUZUKI, R. M.; GOMES, M. C. S. Caracterização da matéria graxa extraída da borra de óleo de milho e sua utilização na produção de biodiesel por esterificação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana. 2018
- SEBRAE. Biodiesel. Brasília. 2007. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf >. Acesso em: 07/08/2019.
- SWERN, D. Refining and Bleaching In: SWERN, D. Bailey`s Industrial Oil and Fat Procuets. 4. ed. New York, v. 2, cap. 4, p. 253-314, 1982.