



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO
PONTAL CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
R. Vinte, nº 1600 - Tupã, Ituiutaba - MG, 38304-402
www.icenp.ufu.br



OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO UTILIZANDO CATALISADORES EM FASES HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Natália Cintra Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Ciências Biológicas da
Universidade Federal de Uberlândia, para
obtenção do grau de Bacharel em Ciências
Biológicas.

Ituiutaba - MG

Dezembro – 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO
PONTAL CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
R. Vinte, nº 1600 - Tupã, Ituiutaba - MG, 38304-402
www.icenp.ufu.br



OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO UTILIZANDO CATALISADORES EM FASES HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Natália Cintra Medeiros

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Ciências Biológicas da
Universidade Federal de Uberlândia, para
obtenção do grau de Bacharel em Ciências
Biológicas.

Ituiutaba - MG

Dezembro – 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Silvia Maria Cintra e Erinaldo Dantas de Medeiros, por me apoiarem nessa trajetória, pois se não fossem vocês tudo teria sido mais complicado. Vocês que me dão motivos para persistir e nunca desistir dos meus sonhos, e graças a vocês, um de tantos outros sonhos está se concretizando agora. Devo minha vida a vocês e espero um dia retribuir tudo que já fizeram e fazem por mim.

Ao meu orientador, professor Dr. Hugo de Souza Rodrigues, por ter sido paciente e dedicado nesse trabalho que fizemos juntos. Obrigado por todos os conselhos e lições de vida que você me deu durante esse ano. Você me dava esperança mesmo quando os resultados não eram positivos. Foi uma honra trabalhar ao seu lado.

À professora Dra. Luciana Karen Calábria e à professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, por aceitarem o convite para participar da banca examinadora.

Aos meus amigos, Abu, Amanda, Isadora, Lorraine e Maria Lídy, por terem feito dos meus dias, quase sempre os melhores, compartilhando momentos de alegria e tristeza. Obrigado por terem feito de mim uma pessoa melhor. Independente da distância, vocês sempre serão meus melhores amigos. Foi um privilégio compartilhar parte da minha com todos vocês.

Agradeço também a todo o corpo docente do curso de Ciências Biológicas, pelos ensinamentos e pelo crescimento profissional e pessoal que me proporcionaram.

Um agradecimento à professora Dra. Karine Rezende de Oliveira, pela qual eu tenho um carinho especial, que mesmo com seu jeitinho exigente de ser, é uma pessoa maravilhosa e excelente profissional. Sentirei saudades de todas as brincadeiras.

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos para a produção de biodiesel de gordura bovina utilizando metanol, etanol e uma mistura destes dois reagentes com KOH, NaOH, misto (KOH e NaOH), V_2O_5 e V_2O_5 /carvão de endocarpo lenhoso dos frutos de macaúba. Foram realizadas caracterizações físico-químicas da gordura bovina e seu respectivo biodiesel, em termos de índice de acidez, densidade e teor de voláteis. Para a produção de biodiesel foram utilizadas reações de transesterificação e esterificação. Para determinação dos rendimentos dos processos utilizou-se balanço de massas comparativas entre as fases contendo biodiesel e fases contendo glicerina. O monitoramento das reações foi realizado por cromatografia de camada delgada. A comprovação dos resultados para a presença de ésteres, na fase biodiesel, foi verificada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Conclui-se que a utilização de diferentes dos reagentes metanol e etanol e o catalisador KOH mostraram-se eficientes nas reações de transesterificação do biodiesel bovino. Entretanto, comparativamente, as reações nas quais utilizou-se NaOH, não apresentaram resultados satisfatórios, incluindo-se aqui ocorrência de solidificação do sistema sem separação de fases, impedindo o prosseguimento do processo. Vale ressaltar que o biodiesel produzido por essas reações atende aos padrões da Agência Nacional de Petróleo. Para as reações de catálise heterogênea mista, conclui-se que o V_2O_5 não é eficaz quando combinado com catalisadores básicos, pois o mesmo ocasiona uma reação de neutralização e impede que as reações de transesterificação e esterificação ocorram por completo. Porém, em gordura ácida, o V_2O_5 combinado apenas com carvão de macaúba e metanol, mostrou-se eficaz na reação de esterificação de ácidos graxos.

Palavras-chave: Ésteres metílicos e etílicos, transesterificação, pentóxido de vanádio.

SUMÁRIO

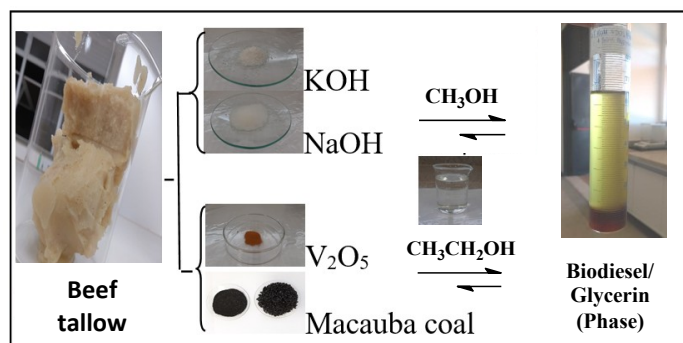
INTRODUÇÃO	3
Obtenção e aspectos gerais do sebo bovino.....	3
Composição química do sebo bovino.....	4
Biodiesel	4
Características e produção do biodiesel de sebo bovino.....	5
PARTE EXPERIMENTAL.....	6
Obtenção da matéria-prima: sebo bovino	6
Reações para obtenção de biodiesel.....	6
Caracterização físico-química para o sebo bovino e respectivo biodiesel	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
Obtenção do sebo bovino.....	8
Resultados das análises físico-químicas do sebo bovino.....	8
Reações para obtenção de biodiesel.....	9
Catálise em Fase Homogênea.....	9
Catálise em Fase Heterogênea	11
Resultados das análises físico-químicas do biodiesel	13
Espectroscopia de infravermelho do biodiesel	14
CONCLUSÃO	15
AGRADECIMENTOS.....	16
REFERÊNCIAS	16
MATERIAL SUPLEMENTAR	19
ANEXOS	22
CONSIDERAÇÕES FINAIS	26

APRESENTAÇÃO

O formato deste Trabalho de Conclusão de Curso cumpre as normas aprovadas pelo curso de Ciências Biológicas do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia. Este trabalho foi redigido no formato de artigo científico, em português, respeitando as normas da Revista Química Nova, as quais podem ser acessadas no endereço eletrônico: <http://quimicanova.sbq.org.br/conteudo.asp?page=2>.

O manuscrito representa o estudo na íntegra e será submetido para publicação somente após as considerações dos membros da banca de avaliação.

Graphical Abstract



Beef tallow is an important raw material to obtain esters (methyl and ethyl), and can be made by catalysts in homogeneous and heterogeneous phases.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO UTILIZANDO CATALISADORES EM FASES HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Natália C. Medeiros^a, Hugo de S. Rodrigues^{b,*}

^aCurso de Ciências Biológicas, Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, 38304-402 Ituiutaba – MG, Brasil

^bCurso de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, 38304-402 Ituiutaba – MG, Brasil

(x) Manuscrito com material suplementar

() Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: hsrodrigues@ufu.br

OBTAINING BEEF TALLOW BIODIESEL USING CATALYZERS IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PHASES

The objective of this work was the use of a combined phase catalytic sequence of mixed phase consisting of KOH/NaOH and mixed heterogeneous phase with V₂O₅/charcoal of macaúba woody endocarp to obtain beef tallow biodiesel. Fat samples were subjected to physicochemical characterization, reaction planning and transesterification reactions, using combined homogeneous and heterogeneous catalysis. The results obtained were verified and confirmed by chromatography, infrared spectroscopy, among other analyzes described in the methodology. The use of mixed ratios of KOH, NaOH, CH₃OH and CH₃CH₂OH demonstrated efficiency, in homogeneous catalysis transesterification reactions, for bovine tallow biodiesel production, using KOH, for both methanol and ethanol reactions, under experimental conditions. adopted. However, comparatively, reactions using NaOH did not show satisfactory results, including the occurrence of solidification of the system, preventing the continuation of the process.

Keywords: methyl and ethyl esters; transesterification; vanadium pentoxide.

INTRODUÇÃO

Toda a gordura bovina residual proveniente de recortes de carnes em estabelecimentos comerciais constitui-se em um material de difícil solução e viabilidade de utilização em sequência produtiva, sendo conhecida como sebo bovino. Uma pequena porção deste sebo fica agregada nos cortes de carne e acaba sendo ingerida na alimentação humana ou se mistura nos óleos de frituras tornando-se óleos/gorduras residuais, sendo descartada nas linhas de esgoto doméstico poluindo, desta forma, as redes fluviais, ou seja, tornando-se um problema ambiental. Tal atitude vem contaminando, principalmente, as redes fluviais e dificultando o trabalho nas estações de tratamento de água. Pode-se dizer que a utilização e a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vêm ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam "matérias-primas" de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrentes de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes, por vezes, se transformando num problema ambiental irreversível. No Brasil, parte da gordura e óleo (ambos, animal e vegetal) residual oriunda do consumo humano é destinada à fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel.¹⁻³

Obtenção e aspectos gerais do sebo bovino

Para a obtenção do sebo bovino, que é um subproduto da indústria de carne bovina, são necessários alguns procedimentos com os resíduos de tecidos bovinos, como, por exemplo, a prensagem, a centrifugação e a extração por solventes orgânicos e por cozimento.⁴⁻⁵ A Figura 1 esquematiza o processo de obtenção do sebo bovino.

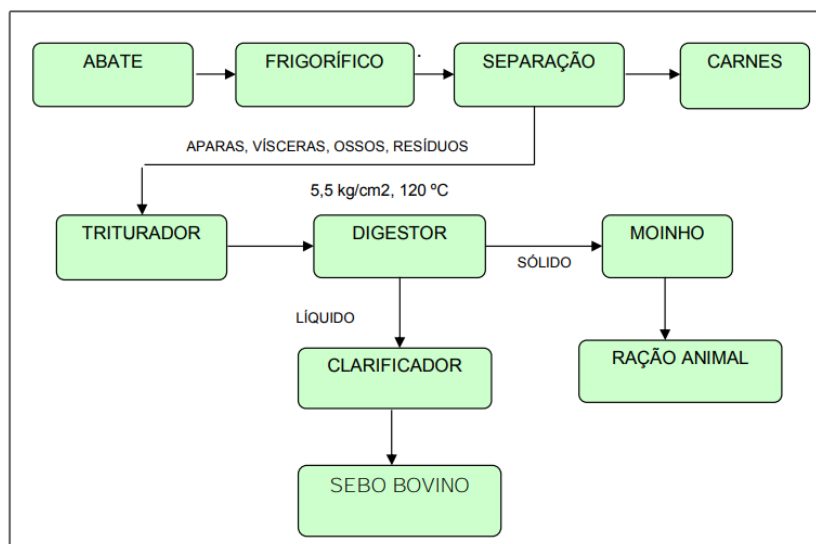


Figura 1. Fluxograma de produção do sebo bovino. Fonte: Andrade Filho (2007).⁵

Depois de finalizado o processo, o sebo bovino obtido apresenta-se com aspecto pastoso em temperatura ambiente, de cor esbranquiçada e odor característico.⁵

Composição química do sebo bovino

Em termos gerais (média), o sebo bovino possui em sua composição química (% em ácidos graxos que constituem a estrutura de seus triacilgliceróis): ácido láurico (0,1%), ácido mirístico (2,8%), ácido palmítico (23,3%), ácido esteárico (19,4%), ácido oleico (42,4%), ácido linoleico (2,9%), ácido linolênico (0,9%) e outros (8,2%)^{6,7}. O ácido octadecanóico (esteárico) $C_{18}H_{36}O_2$ ($C_{17}H_{35}COOH$) e o ácido hexadecanóico (palmítico) $C_{16}H_{32}O_2$ ($C_{15}H_{31}COOH$) proporcionam, em termos de ligação química C-C, um elevado número de saturações na composição do sebo bovino, tornando-o sólido nas condições ambientais. O fato do sebo bovino apresentar-se sólido à temperatura ambiente pode dificultar as reações dependendo do catalisador e condições reacionais a serem utilizadas no processo.^{3,6-8}

Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir da reação de óleos e gorduras (ambos, vegetais e animais) com um álcool (geralmente etílico e/ou metílico) na presença de um sistema catalítico. Com referência ao sistema catalítico, citam-se a catálise homogênea, a catálise heterogênea e a catálise enzimática. O sistema catalítico homogêneo e heterogêneo, ainda podem, dependendo do mecanismo catalítico, ser denominados de catálise ácida

(esterificação/transesterificação) e catálise básica (transesterificação). A conversão geral pode ser representada pela descrição apresentada na Figura 2.²

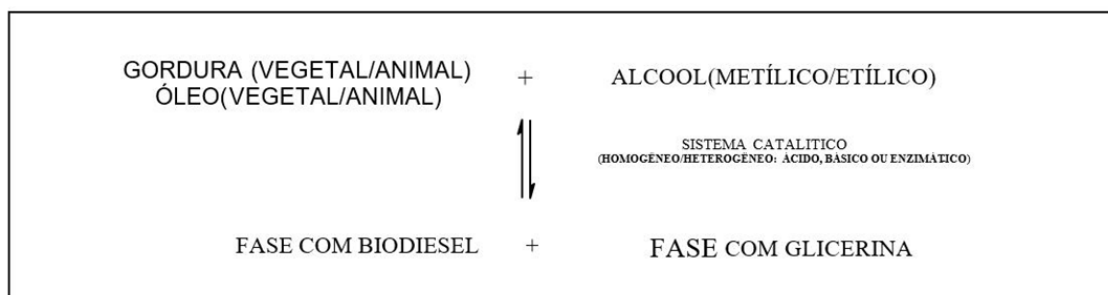


Figura 2. Representação da conversão geral de matéria-prima (óleo ou gordura) em fases contendo biodiesel/glicerina. Fonte: Rodrigues (2007).²

É importante destacar que, para se ter uma produção eficiente de biodiesel há uma grande necessidade por estabelecer desenhos de processo e parâmetros operacionais que permitam: 1- utilizar qualquer matéria-prima independente da sua origem (gorduras animais ou óleos de qualquer grão ou fruto) através da: 1.a- padronização da matéria-prima para empregar o catalisador escolhido de forma eficiente e satisfatória, como, por exemplo, através do refino completo ou simplesmente pela neutralização e secagem dos lipídeos, quando for necessário utilizar catalisadores alcalinos como metóxido de sódio (NaOCH_3); 1.b- opção pela catálise ácida homogênea ou sólidos ácidos, como catalisadores heterogêneos, caso a matéria-prima seja constituída essencialmente, ou na sua maioria, por ácidos graxos, independentemente da origem dos lipídeos; 1.c- opção pela combinação da esterificação seguida da transesterificação ou até mesmo utilizando a sequência oposta destas reações, iniciando-se pela transesterificação e posterior esterificação, no caso do conteúdo de ácidos graxos no óleo ou gordura estar acima de 2%. Alternativamente pode se optar pelo pré-tratamento do óleo, seja ele realizado por refino físico ou químico. 2- Evitar a formação de subprodutos ou a permanência de intermediários indesejados, como mono e diglicerídeos, no produto final. 3- Minimizar ou eliminar totalmente a produção de efluentes.⁹

Características e produção do biodiesel de sebo bovino

Por ser proveniente de uma matéria-prima cujos ácidos graxos constituintes são em sua maioria de cadeia saturada, o biodiesel apresenta mais ésteres de ácidos graxos saturados, com maior concentração dos ácidos oleico, palmítico e esteárico, respectivamente.³

Para que a comercialização do biodiesel seja viável, este por sua vez precisa atender as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo que dentre as especificações estão o baixo índice de acidez ($\leq 0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$) e a massa específica a 20 °C de 850,0 a 900,0 kg m^{-3} , entre outras.³

Em 2018, o Brasil produziu cerca de 5,4 bilhões de litros de biodiesel, tornando-se mundialmente o segundo maior produtor e consumidor, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e à frente da Alemanha e da Argentina.¹⁰ Ainda em 2018, a participação do sebo bovino para a produção de biodiesel foi de 16%, perdendo apenas para o óleo de soja, que teve uma participação de 70%.¹¹

O objetivo deste trabalho foi utilizar sequencias catalíticas combinadas consistindo em KOH/NaOH e uma mistura heterogênea com V_2O_5 /carvão do endocarpo da macaúba para obtenção de biodiesel metílico e etílico ou mistura destes.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção da matéria-prima: sebo bovino

As amostras de sebo bovino foram obtidas por meio de coleta em fornecedores comerciais (casa de carnes, restaurantes, lanchonetes, churrascarias e outros afins) localizados na cidade de Ituiutaba-MG. Toda a matéria-prima (10 kg) foi encaminhada ao Laboratório de Síntese Orgânica e Oleoquímica da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal, onde o biodiesel foi obtido e suas características físico-químicas analisadas.

Reações para obtenção de biodiesel

As amostras de sebo bovino foram submetidas a reações de fase homogênea e heterogênea, com catalisadores, para obtenção de biodiesel metílico e etílico. Para a preparação e realização das reações foram adotados como protocolos de referência, os seguintes métodos: I) Metodologia descrita por Rodrigues (2007)², adaptada para catalisadores homogêneos e heterogêneos de fase mista constituída de KOH, NaOH e KOH/NaOH; e fase heterogênea com V_2O_5 e V_2O_5 /carvão de endocarpo lenhoso de fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*); II) Metodologia descrita por Policano e colaboradores (2015)¹²; III) Nova tecnologia, na qual utilizou-se carvão de endocarpo lenhoso de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e V_2O_5 .

As reações de transesterificação, bem como seu monitoramento por cromatografia de camada delgada (CCD), foram realizadas conforme metodologia adotada por Rodrigues 2007², sendo consideradas as seguintes proporções relativas como padrões (m/m-sebo bovino): sebo bovino (1000 g) / NaOH (1%) / KOH (1,4%) / CH₃OH (16,4%) / CH₃CH₂OH (23,7%). As reações de transesterificação (num total de 16 previstas em planejamento percentual: 0/25/50/100%) foram realizadas em sistema de agitação magnética e aquecimento em refluxo, sendo controladas em temperatura de estado físico líquido do sebo bovino e monitoradas por CCD por períodos de 1; 5; 10; 15 e 30 minutos. Uma vez finalizadas, as reações foram acondicionadas em provetas para decantação, separação de fases e verificação de volumes obtidos. As fases de biodiesel obtidas em cada reação foram tratadas com HCl 0,1 mol.L⁻¹ até neutralização, filtradas e os resíduos de água e possíveis voláteis foram evaporados até a massa constante em estufa a 120 °C.

Para a realização das reações foram montados dois sistemas, sendo um para reações de fase homogênea e o outro para reações de fase heterogênea, como mostra a Figura 3.

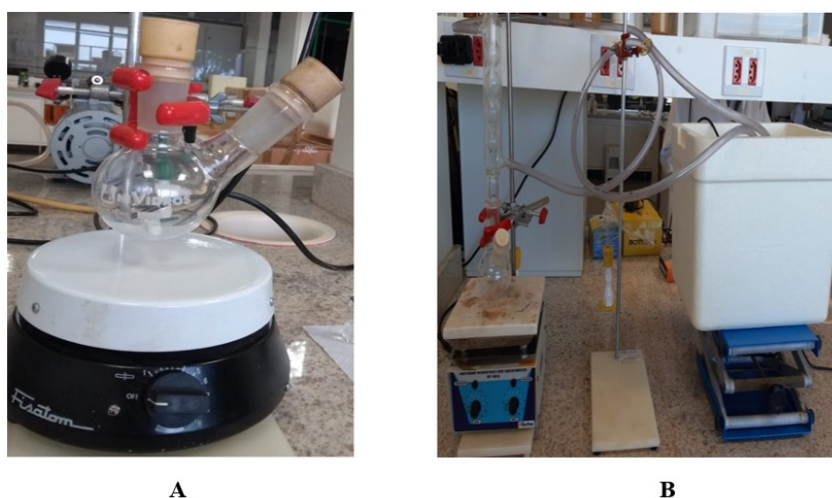


Figura 3. Sistemas de reações de fase homogênea (A) e de refluxo para fase heterogênea (B). Fonte: Os autores.

Caracterização físico-química para o sebo bovino e respectivo biodiesel

As amostras de sebo bovino e seu respectivo biodiesel (metílico e etílico) foram submetidos à análise das características físico-químicas, em termos de: I) Acidez em ácidos graxos livres (índice de acidez), determinada pelo método AOAC (Association of Official Analytical Chemists – Ed. 1990) 940.28 (Fatty Acids Free in Crude and Refined Oils – Titration Method)¹³; II) Teor de voláteis, calculado pela diferença de massa das amostras,

após aquecimento em estufa a 100 °C em pressão ambiente durante 4 horas; III) Densidade relativa, determinada com embasamento no método de análise 985.19 descrito pela *AOAC* ¹³ IV) Teor de biodiesel na mistura biodiesel por espectroscopia na região do infravermelho, obtida pelo espectrômetro FTIR *Cary 630* da *Agilent*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção do sebo bovino

Na preparação do sebo, fez-se necessário o aquecimento para a retirada de impurezas, mantendo-se assim em estado líquido e com uma massa final de 1,515 kg, correspondendo ao rendimento de 15,15%, sendo um baixo rendimento em relação ao peso bruto, ou seja, se faz necessária uma coleta de grande quantidade da matéria-prima bruta para que haja um bom rendimento final. O sebo foi acondicionado em 7 frascos, sem distinções entre si, para posteriores análises, apresentando-se em estado físico sólido à temperatura ambiente, devido à sua composição com elevado percentual de saturação (ácido palmítico (23,3%) e ácido esteárico (19,4%))^{6,7}. Embora algumas amostras obtidas tenham apresentado significativas diferenças qualitativas na tonalidade das colorações (Figura 4), isso não tem correlação com os valores do índice de acidez.



Figura 4. Amostras obtidas e acondicionadas apresentando colorações distintas. Fonte: Os autores.

Resultados das análises físico-químicas do sebo bovino

Os resultados obtidos, por meio de triplicatas, de índice de acidez, densidade e teor de voláteis, para as amostras de sebo bovino analisadas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Análises físico-químicas do sebo bovino, incluindo índice de acidez, densidade relativa e teor de voláteis

Amostra	Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹ óleo)	Densidade Relativa (kg m ⁻³)	Teor de Voláteis ppm (mg kg ⁻¹)
Sebo Bovino	0,7270 ± 0,0916	825,0 ± 6,5	0,1415 ± 0,0010

a. Para a média e desvio padrão foram consideradas as 7 amostras.

Fonte: autores

Considerando as amostras analisadas de sebo bovino, o valor médio do índice de acidez encontrado ($0,7270 \pm 0,09160$ mg KOH g⁻¹ óleo) é compatível com dados descritos por Cunha (2008)¹⁴ ($0,703$ mg KOH g⁻¹), embora Bento (2015)¹⁵ tenha encontrado valor superior ($7,1153$ mg KOH g⁻¹). Isso é justificado, uma vez que as amostras possam ter sofrido algum processo de degradação, tal degradação pode ser observada em tonalidades mais escuras do sebo bovino. O valor de índice de acidez do sebo bovino encontrado neste trabalho o recomenda para reações por catálise básica, com previsão de separação de fases biodiesel-glicerina conforme trabalho de Rodrigues 2007.²

O valor de densidade encontrado $825,0 \pm 6,5$ kg.m⁻³ para o sebo bovino obtido neste trabalho é inferior aos valores obtidos por Alba e colaboradores (2010)¹⁶, entretanto, o valor encontrado está dentro das faixas aceitas para este tipo de resíduo. O teor de voláteis encontrado foi considerado satisfatório (0,1415 ppm), mas não possui parâmetro a ser comparado para o caso de gordura.

Reações para obtenção de biodiesel

Catálise em Fase Homogênea

Para as reações de transesterificação catalítica em fase homogênea (R, de 1 à 16) foram realizadas proporções mistas, calculadas a partir da proporção padrão descrita na metodologia para obtenção das fases: biodiesel metílico (BMS), biodiesel etílico (BES), e biodiesel metílico e etílico (BEMS), sendo as proporções e os resultados descritos na **Tabela 2**.

Tabela 2: Proporções na obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino (BMS) e biodiesel etílico de sebo bovino (BES). Os resultados de verificação das fases (FB) das reações (R) estão expressos em % (m/m sebo bovino) de NaOH (NA), KOH (K), metanol (M) e etanol (E).

R	NA	K	M	E	FB
BMS-R1	1	-	32	-	0
BES-R2	1	-	-	46	0
BMS-R3	-	1,4	32	-	90
BES-R4	-	1,4	-	46	72
BMS-R5	0,5	0,7	32	-	66
BES-R6	0,5	0,7	-	46	-
BMS-R7	0,75	0,35	32	-	84
BES-R8	0,75	0,35	-	46	82
BMS-R9	0,25	1,05	32	-	0
BES-R10	0,25	1,05	-	46	0
BEMS-R11	1	-	24	11,4	0
BEMS-R12	-	1,4	24	11,4	79
BEMS-R13	1	-	8	34,5	0
BEMS-R14	-	1,4	8	34,5	84
BEMS-R15	1	-	16	23	0
BEMS-R16	-	1,4	16	23	88

Fonte: Os autores

Conforme a Tabela 2, o catalisador KOH apresentou maior eficiência (FB > 80%), tanto em metanol quanto em etanol, sendo consideradas satisfatórias as reações: BMS-R3, BMS-R7, BES-R8, BEMS-R14 e BEMS-R16. Enquanto que as reações BMS-R1, BES-R2, BMS-R9, BES-R10, BEMS-R11, BEMS-R13 e BEMS-R15 foram insatisfatórias (FB = 0%), com total solidificação de fase biodiesel, como mostra a Figura 5. Portanto a ação combinada

de NaOH, tanto em metanol quanto em etanol, em meio ao sebo bovino sofre solidificação, impedindo a continuidade do processo pela agregação em fase sólida.



BMS-R3



BEMS-R13

Figura 5. Sebo bovino em reação BMS-R3 (90% de rendimento em fase biodiesel) e em reação BEMS-R13 (solidificação total da fase biodiesel-glicerina). Fonte: Os autores.

Uma explicação para tal ocorrido, seria a maior higroscopicidade do NaOH, no qual a absorção de água, formada na própria reação de formação do alcóxido por este catalisador favoreceu a reação de saponificação. Os mecanismos das reações estão representados pelas Figuras 1S, 2S e 3S no material suplementar.

Ainda de acordo com a Tabela 2, é possível observar maior rendimento nas reações com metanol. Isso, porque segundo Lopes (2006)¹⁷, o metanol apresenta maior reatividade em relação ao etanol, uma vez que a ligação O-H do etanol é mais forte que a do metanol, devido ao grupamento etila gerar um maior efeito indutivo de repulsão de elétrons. Dessa forma, a disponibilidade de catalisador na rota etílica é bem menor do que na rota metílica.

Catálise em Fase Heterogênea

Para a catálise heterogênea foram realizadas sete reações, sendo 6 para a gordura bovina com baixo índice de acidez ($0,7270 \pm 0,0916$ mg KOH g⁻¹ óleo). Das 6 reações, 4 foram de catálise ácida e 2 de catálise ácido-básica, sendo que apenas uma reação de catálise ácida (BMS-R23) para gordura bovina apresentou índice de acidez mais elevado ($7,5979 \pm 0,1332$ mg KOH g⁻¹ óleo). As seguintes proporções relativas (m/m sebo bovino) foram consideradas: sebo bovino (50 g) / NaOH (1%) / KOH (1,4%) / V₂O₅ (1% e 5%) / Carvão de

Macaúba (10%) / CH₃OH (32%; 116% e 192%) e C₂H₅OH (179% e 276%). Os rendimentos percentuais para a fase biodiesel estão representados na Tabela 3.

Tabela 3: Proporções na obtenção de biodiesel metílico de sebo bovino (BMS) e biodiesel etílico de sebo bovino (BES). Os resultados de verificação das fases (FB) das reações (R) estão expressos em % (m/m sebo bovino) de NaOH (NA), KOH (K), V₂O₅ (V), carvão de macaúba (C), metanol (M) e etanol (E).

R	NA	K	V	C	M	E	FB
BMS-R17	-	-	1	-	32	-	0
BMS-R18	-	-	5	-	192	-	0
BMS-R19	-	-	5	10	192	-	0
BES-R20	-	-	5	-	-	276	0
BES-R21	0,25	1,05	5	-	-	179	0
BES-R22	0,25	1,05	5	10	-	179	0
BMS-R23	-	-	5	10	116	-	0

Fonte: Os autores

Analisando a Tabela 3, conclui-se que ambos os catalisadores foram considerados ineficientes nas condições reacionais utilizadas (FB = 0%, para as reações: BMS-R17, BMS-R18, BMS-R19, BES-R20, BES-R21, BES-R22 e BES-R23), uma vez que não ocorreram separações de fases biodiesel-glicerina. Porém, ao analisar os resultados do monitoramento por CCD, verifica-se a formação de certos teores de biodiesel, pelas manchas apresentadas na região de eluição dos monoésteres. Os resultados da análise do monitoramento por CCD para as referidas reações BMS-R17, BES-R21 e BMS-R23 estão apresentadas na Figura 6.

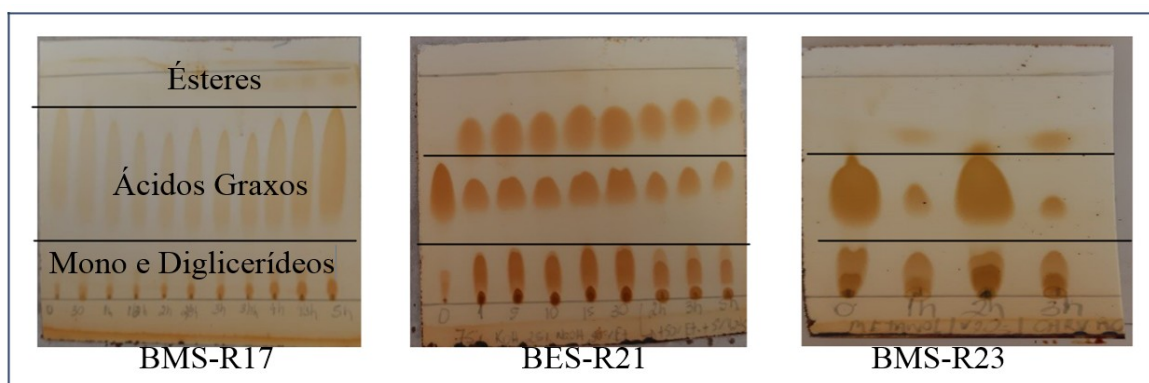


Figura 6. Cromatografia de camada delgada para as reações BMS-R17, BES-R21 e BMS-R23, separando ésteres, ácidos graxos e mono e diglicerídeos. Fonte: Os autores.

A ausência de separação de fases pode estar correlacionada à ausência de rendimento suficiente em biodiesel, proporcionando o desequilíbrio de fases de agregação do sistema. A ausência de rendimento em biodiesel nas reações BES-R21 e BES-R22, foi interpretada como resultado de uma possível neutralização do caráter básico dos hidróxidos (KOH e/ou NaOH) com a acidez do V_2O_5 . A perspectiva era de que esta neutralização não ocorresse, em face da diferença de fases catalíticas mistas (homogênea e heterogênea) juntas; porém, isso não pôde ser verificado. A reação BMS-R23 demonstra a eficiência do (V_2O_5 para a esterificação. Catalisadores ácidos são indicados para gorduras com alto índice de acidez, catalisando a esterificação e a transesterificação¹⁹. Para as reações com V_2O_5 e V_2O_5 /carvão de macaúba foi necessário maior volume de solvente em virtude de se manter o próprio sistema de agitação. Não se verificou resultado satisfatório com a utilização do carvão do lenho de macaúba, sendo considerado inócuo nas condições experimentais adotadas.

Resultados das análises físico-químicas do biodiesel

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas do biodiesel. Duas amostras de biodiesel (etílico e metílico) analisadas apresentaram maior rendimento relativo, sendo estes provenientes das reações BES-R4 e BMS-R3, respectivamente, considerando o índice de acidez, a densidade e o teor de voláteis.

Tabela 4: Análises físico-químicas do biodiesel, incluindo índice de acidez, densidade relativa e teor de voláteis.

Biodiesel	Índice de Acidez	Teor de Voláteis	
	(mg KOH g ⁻¹ óleo)	Densidade (Kg m ⁻³)	ppm (mg Kg ⁻¹)
BES-R4	0,1419 ± 0,0284	967,5 ± 3,8	0,1357
BMS-R3	0,1109 ± 0,0666	968,0 ± 1,6	0,0402

Fonte: Os autores.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)¹⁹ estabelece um limite para o índice de acidez no biodiesel de 0,50 mg KOH g⁻¹. Como observado na Tabela 4, ambas as amostras atendem a essa especificação. A ANP também estabelece um limite de 2 mg Kg⁻¹ no teor de água, que nas amostras analisadas está junto aos demais voláteis, atendendo à especificação. Quanto à densidade relativa, a ANP não estabelece um padrão, sendo fornecido apenas o valor limite da massa específica a 20°C, sendo esse de 850 a 900 Kg m⁻³.

Espectroscopia de infravermelho do biodiesel

Através da espectroscopia foi possível identificar a presença do grupo funcional na amostra de biodiesel. O espectro obtido na análise da amostra BMS-R3 está representado na Figura 7.

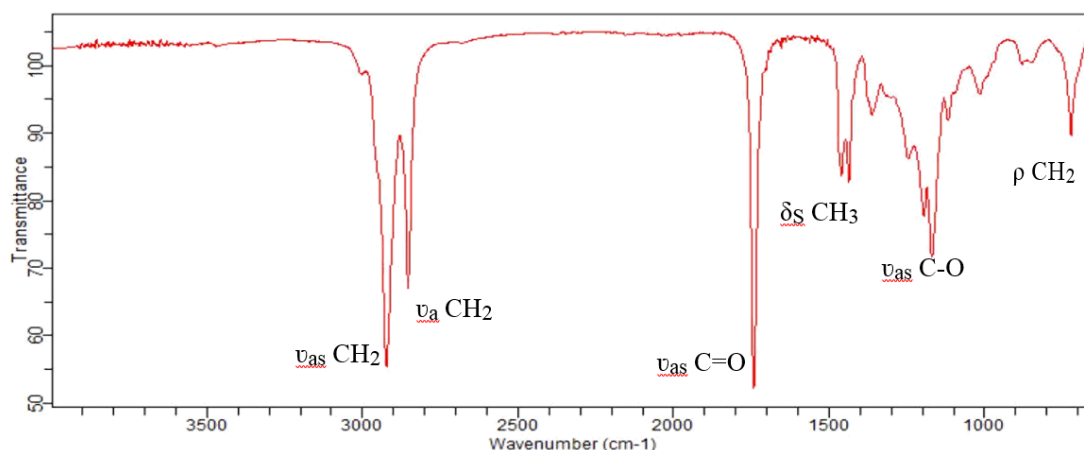


Figura 7. Resultado do espectro de absorção na região do infravermelho para o biodiesel metílico de sebo bovino (amostra BMS-R3). Fonte: Os autores.

Conforme observado no espectro do biodiesel metílico de sebo bovino (amostra BMS-R3) verificam-se as seguintes bandas características de absorção: próximo a 1500 cm^{-1} (estiramento C=C de ácidos oléico e linoléico); 1730 cm^{-1} (forte intensidade atribuída à deformação axial C=O do éster); 1170 cm^{-1} (banda média atribuída à deformação axial C-O do éster); 1450 cm^{-1} (banda atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno $\delta_s\text{ CH}_2$; $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ banda com intensidade média atribuída à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3).

CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos, conclui-se que o sebo bovino é uma matéria-prima de grande viabilidade na produção de biodiesel, desde que combinado com os catalisadores certos e suas devidas proporções. Para a síntese de biodiesel proveniente do sebo bovino, o catalisador KOH se mostrou mais eficiente comparado com o NaOH, e proporcionou maiores rendimentos quando associado ao metanol, porém rendimentos próximos foram observados quando o mesmo foi dissolvido em etanol. O biodiesel produzido por essas reações atende aos padrões da ANP, como índice de acidez e no teor de água. Para as reações de fase heterogênea mista, conclui-se que o V_2O_5 não apresentou resultados significativos nas condições reacionais utilizadas, mas sinalizou resultados promissores para estudos futuros para obtenção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura disponibilizada e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Os autores agradecem ao Laboratório Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo a espectroscopia na região do infravermelho.

REFERÊNCIAS

1. Lorenzi, G. M. A. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.
2. Rodrigues, H. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
3. Varão, L. H. R.; Silva, T. A. L.; Zamora, H. D. Z.; Pasquini, D.; *HOLOS* (2017), doi:10.15628/holos.2017.5010.
4. Pacheco, J. W.; *Guia Técnico Ambiental de Graxarias*, 1st ed., Cetesb: São Paulo, 2006.
5. Filho, M. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Salvador, Brasil, 2007.
6. Varão, L. H. R.; Silva, T. A. L.; Zamora, H. D. Z.; Pasquini, D. Vantagens e limitações do sebo bovino enquanto matéria-prima para indústria brasileira de biodiesel. *Holos*, **2017**, 7, 39-54.

7. Aransiola, E. F.; Ojumu, T. V.; Oyekola, O. O.; Madzimbamuto, T. F.; Ikhu-Omoregbe, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, **2014**, *61*, 276-297.
8. Tan, T.; Lu, J.; Nie, K.; Deng, L.; Wang, F. Biodiesel production with immobilized lipase: a review. *Biotechnology Advances* **2010**, *28*(5), 628-634.
9. Beutel, B. A. Em *Combinatorial chemistry and molecular diversity in drug Discovery*; Gordon, E.M.; Kerwin, JR.; J.F., eds; Wiley-Liss: New York, 1998.
10. <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/analise-de-conjuntura-dos-biocombustiveis-2018>, acessado em Novembro de 2019.
11. <http://abiove.org.br/estatisticas/biodiesel-producao-por-tipo-de-materia-prima/>, acessado em Novembro de 2019.
12. Policano, M. D.; Rivaldi, J. D.; Carneiro, L. M.; Catro, H. F. DE.; *XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, Brasil, 2015.
13. <http://www2.kobe-u.ac.jp/~toyoda/beef/BEEF/Ref3/AOAC2.pdf>, acessado em Novembro de 2019.
14. Cunha, M. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
15. Bento, N. I.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de Alfenas, Brasil,

2015.

16..https://www.researchgate.net/publication/274252311_CHARACTERIZACAO_DO_SEBO

—

[BOVINO E DO OLEO A1 UTILIZADOS COMO COMBUSTIVEIS EM CALDEIRAS](#)

[PARA GERACAO DE VAPOR](#), acessado em Novembro de 2019.

17. Lopes, E. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2006.

18. Moraes, D. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Rio Grande, Brasil, 2010.

19. [http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2012/maio&item=ranp-14--](http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2012/maio&item=ranp-14--2012)

[2012](#), acessado em Novembro de 2019.

20. Silva, T. A. R da.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2011.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Para que os triglicerídeos do sebo bovino sejam convertidos em ésteres metílicos e etílicos é necessário que ocorra uma reação de transesterificação. Essa reação, por sua vez, pode ser catalisada por ácidos ou bases. Os mecanismos de reação de transesterificação por catálise básica e catálise ácida estão representados pelas Figuras 1S e 2S.

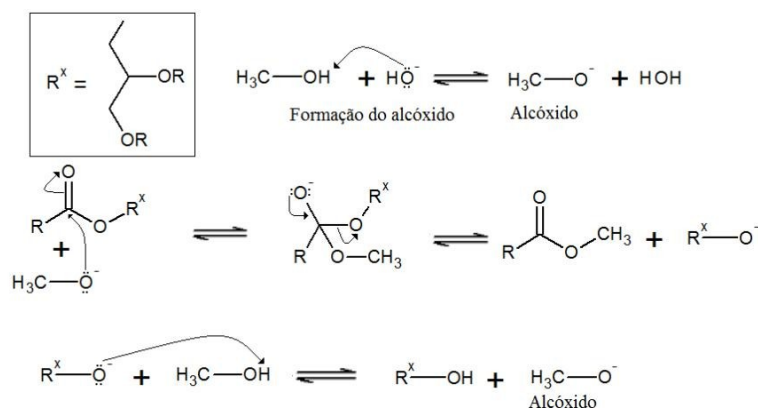


Figura 1S. Mecanismo de reação de transesterificação alcalina. Fonte: Silva (2011)²⁰

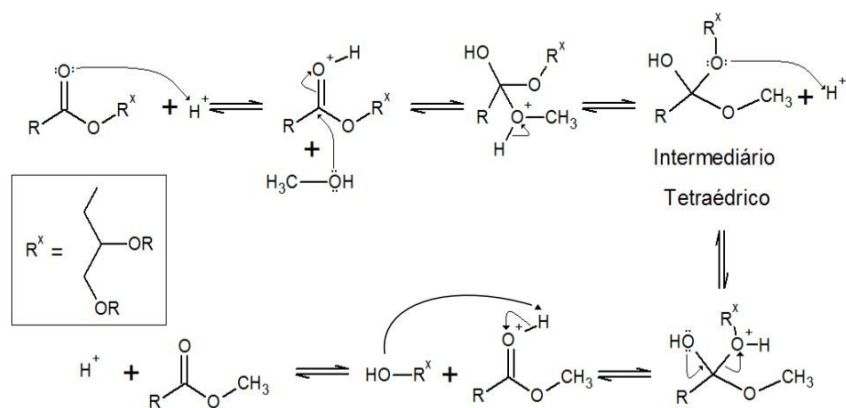


Figura 2S. Mecanismo de transesterificação por catálise ácida. Fonte: Silva (2011)²⁰

O mecanismo apresentado na Figura 1S mostra, primeiramente, a reação do álcool com a hidroxila de uma base formando um alcóxido, que em seguida ataca a carbonila do triglicerídeo e gera um tetraédrico intermediário. Posteriormente, o tetraédrico forma o éster e o ânion correspondentes ao diglicerídeo, logo após, o íon do álcool é abstraído pelo ânion, formando o íon alcóxido, responsável pela desprotonação do catalisador e consecutiva regeneração da base. Um novo ciclo catalítico é iniciado com a segunda molécula de álcool, e

este se repete até que todos os diglicerídeos e monoglicerídeos sejam convertidos em ésteres e glicerina, de forma análoga. Já a Figura 2S representa uma transesterificação ácida, que ocorre de forma mais lenta quando comparada com a catálise alcalina, pois o álcool da transesterificação por catálise ácida é mais fraco que o íon alcóxido formado na reação de transesterificação básica. A vantagem de utilizar um ácido para a reação é agregada a não formação de sabão, uma vez que a presença do álcool protona a carbonila e deixa o sítio mais eletropositivo, favorecendo o ataque do álcool. Além disso, juntamente com a transesterificação, ocorre também a esterificação, que converte os ácidos graxos livres em ésteres alquílicos e impede a saponificação²¹. O mecanismo de reação de esterificação está representado pela Figura 3S.

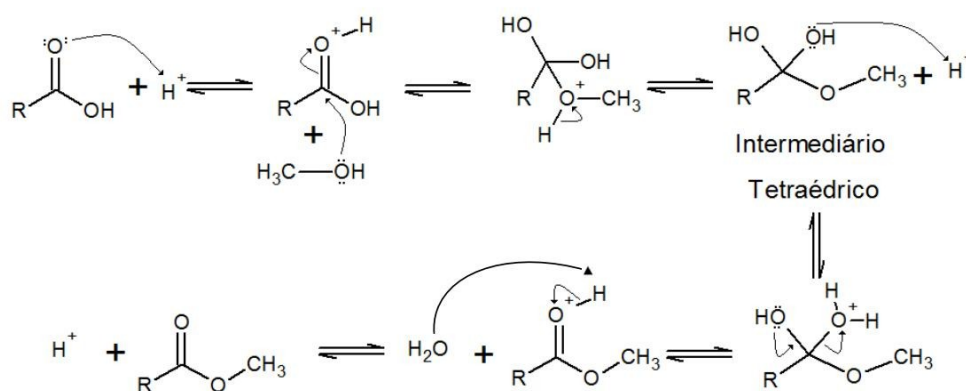


Figura 3S. Mecanismo de reação de esterificação. Fonte: Silva (2011)²⁰¹

Uma forma de analisar a formação dos ésteres é através de espectroscopia na região de absorção do infravermelho. As Figuras 4S e 5S mostram dois espectros, um do sebo bovino e o outro de biodiesel etílico.

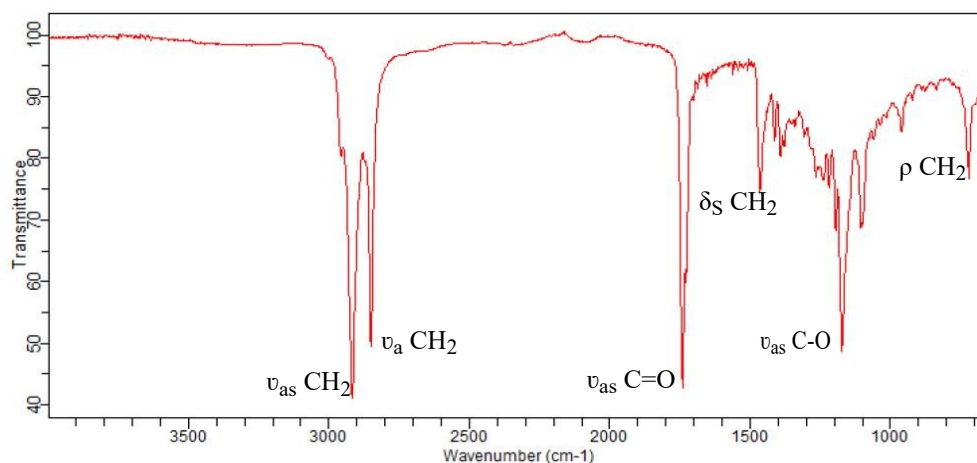


Figura 4S: Espectro de infravermelho do sebo bovino. Fonte: Os autores.

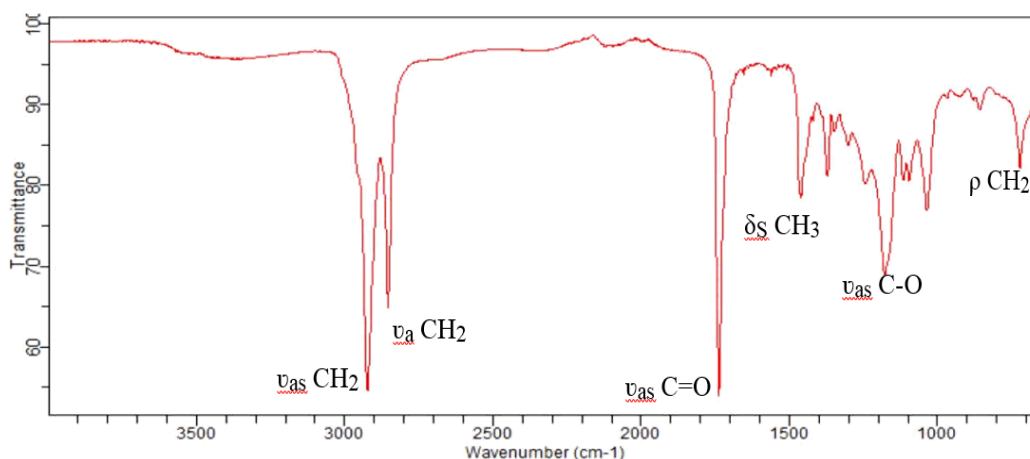
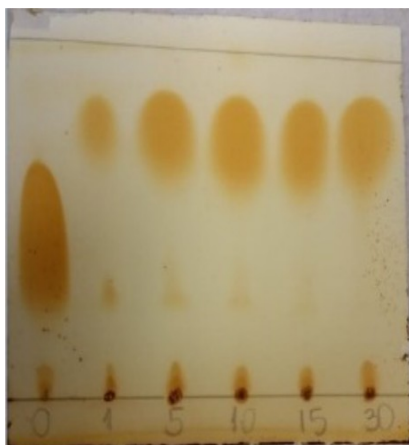
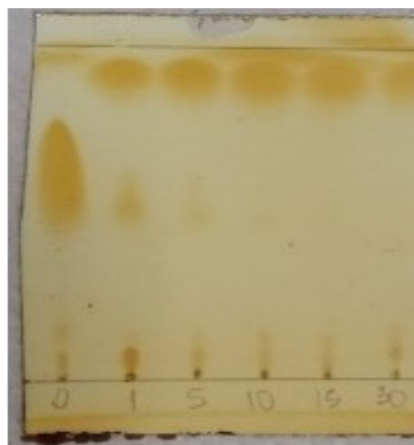


Figura 5S. Espectro na região do infravermelho de biodiesel etílico. Fonte: Os autores.

Observando os espectros das Figuras 4S e 5S percebe-se uma grande semelhança entre eles, incluindo a presença da carbonila de ésteres. Além disso, é possível dizer que ambas as amostras estão isentas de umidade, devido à ausência da absorção larga em $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Por serem amostras que possuem composição química muito parecida é esperado tamanha semelhança nos espectros, apresentando algumas diferenças de deslocamentos devido a estiramentos e deformações das moléculas.



BMS-R3



BEMS-R16

Figura 6S. Resultado verificado em análise por CCD (monitoramento em: 1;5;10;15 e 30 min) para as reações BMS-R3 e BEMS-R16.

A Figura 6S apresenta os bons resultados obtidos nas reações BMS-R3 e BEMS-R16 no que se referem aos teores de biodiesel obtido, confirmados pelo monitoramento por cromatografia de camada delgada (CCD).

ANEXOS

Normas da revista Química Nova

Preparo dos manuscritos

Geral

Deve-se utilizar a fonte Times New Roman, tamanho de 12 pt e cor preta. O espaçamento entre linhas deve ser de 1,5x. As páginas devem ser numeradas consecutivamente, no canto inferior direito. As linhas e os títulos e subtítulos das seções não devem ser enumerados. Os títulos das seções devem ser escritos em negrito e caixa alta, os subtítulos apenas em negrito e os subsubtítulos apenas em itálico.

O Material Suplementar deve ser o último elemento do manuscrito, e deve conter informações relevantes e complementares àquelas já apresentadas no manuscrito (ver seção Material Suplementar).

Detalhes

A primeira página deverá conter o *graphical abstract* (ver seção *Graphical Abstract*), título do trabalho, em negrito e caixa alta, nome dos autores em negrito e endereço. Se o endereço onde o trabalho foi conduzido é diferente do endereço atual de qualquer um dos autores, uma nota de rodapé indicando a posição atual pode ser incluída. Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão ser listados em sequência e indicados utilizando-se letras sequenciais. O autor para correspondência deverá ser indicado com asterisco (*) e seu e-mail colocado logo abaixo dos endereços. A menor unidade do endereço deve ser o departamento. Em seguida devem ser indicados a faculdade/instituto, a universidade, o CEP, a cidade, o estado e o país. Laboratórios, programas de pós-graduação e cursos não devem ser incluídos no

endereço. A segunda página deverá conter o título e o resumo do trabalho, ambos em inglês, com no máximo 200 (duzentas) palavras, e a indicação de 3 a 5 palavras-chave (keywords), também em inglês. O texto deve se iniciar a partir da terceira página do manuscrito. Ao longo do texto, o autor deve se atentar às seguintes regras:

- ☐ Palavras em língua estrangeira (inglês, francês, latim, etc.) deverão ser escritas em itálico.
- ☐ Nomes científicos de espécies devem ser escritos em itálico, com a primeira letra do nome em caixa alta.

Atenção: Toda a nomenclatura utilizada deverá ser consistente, clara e de acordo com as regras estabelecidas por entidades apropriadas, como IUPAC, *International Union of Biochemistry*, *Abstracts Service*, *Nomenclature Committee of the American Chemical Society*,

entre outras. Símbolos e unidades deverao seguir as recomendações da IUPAC. Os autores devem evitar o uso de unidades que nao fazem parte do SI.

Normas para elementos gráficos e tabelas

Gráficos e Figuras: textos, nomes dos eixos e quaisquer outros elementos textuais que acompanham os elementos gráficos devem ser consistentes ao longo de todo o trabalho em relação à fonte, ao tamanho da fonte, ao espaçamento e à cor. Para elementos gerados por computador, deve-se evitar planos de fundo ou sombreamento.

Fórmulas estruturais e equações químicas: todas as estruturas químicas ou equações devem ser escritas utilizando a mesma fonte ao longo do manuscrito.

Equações: as equações devem ser escritas utilizando-se um editor de equações (MathType, Equation, entre outros) e devem ser numeradas sequencialmente ao longo do manuscrito.

Fotografias: As fotografias devem apresentar contraste e nao devem ser montagens. Caso haja necessidade de uma escala, ela deve ser desenhada sobre a figura e nao abaixo. Nao serao aceitas fotografias de equipamentos comerciais.

Tabelas: as tabelas devem ser formatadas de modo a fornecer informações diretas ao leitor. Sombreamentos e negritos devem ser evitados. Qualquer informação extra deve vir abaixo da tabela, na forma de nota de rodapé, utilizando-se as letras a, b, c e assim por diante.

Graphical abstract (em inglês): O *graphical abstract* deve resumir o conteúdo do trabalho de forma concisa e dedicada a capturar a atenção de um público amplo. O autor deve apresentar uma figura nova, usando como parâmetro uma estrutura chave, uma reação, uma equação, um conceito, um gráfico, um teorema, entre outras possibilidades. Recomenda-se que seja de caráter artístico e possua cores diversas. Nao serao aceitas fotos de equipamentos comerciais.

Atenção: a imagem deve possuir alta resolução (em formato .tiff, .jpg ou qualquer outro de ampla utilização que possa ser editado) e tamanho de 4 cm de altura por 8 cm de largura [**os elementos textuais devem ser legíveis nessas dimensões**]. Junto com o *graphical abstract*, o autor deverá enviar um texto explicativo em inglês (em arquivo .txt, .rtf ou .doc) de, no máximo, 3 linhas.

Normas para citações e lista de referências

Os elementos gráficos e as tabelas devem ser numeradas e citadas no texto, utilizando-se a primeira letra em caixa alta. Nao se deve abreviar as citações.

As citações de referências devem ser feitas de forma consecutiva, na forma numérica sobrescrita (sem parênteses ou colchetes), sempre após a pontuação, quando houver. Citações de duas ou mais referências devem ser separadas por vírgulas. Citações de três ou mais

referências consecutivas devem ser agrupadas, utilizando-se o hífen (-). Não utilizar espaços entre as citações ou entre a citação e o caractere sobre o qual está posicionada.

A Química Nova não publica notas de rodapé. Quaisquer notas do autor devem ser incluídas na lista de referências e, no texto, devem seguir o mesmo padrão das citações, mantendo inclusive a sequência numérica.

Na seção Referências, as abreviações dos títulos de periódicos devem estar de acordo com as definidas no Chemical Abstracts Service Source Index (ver <http://cassi.cas.org>). Caso o periódico não esteja listado no CASSI, o título deve ser escrito por extenso.

Os títulos da seção são escritos com todas as letras maiúsculas e em negrito. Deve haver espaçamento antes e depois do título da seção.

Subtítulo– Apenas a 1ª letra maiúscula, em negrito. Deve haver espaçamento antes e depois do subtítulo

Sub-subtítulo Sub-subtítulo de seção só a 1ª em maiúscula e em itálico. Deve haver espaçamento apenas antes do sub-subtítulo, não depois.

As figuras (incluindo gráficos, esquemas, etc) deverão ser em número máximo de 7 figuras e ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco). Para número maior, utilizar o Material Suplementar.

MANUAL REFERÊNCIAS

Artigo:

1. Tavares, L. C.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 631.

Artigo de uma revista de difícil acesso – deve-se citar o número de Chemical Abstract

2. Provstyanov, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, 19, 708. (CA 85:78051s).

Artigo com número de DOI, mas sem a referência completa:

3. Vidotti, M.; Silva, M. R.; Salvador, R. P.; de Torresi, S. I. C.; Dall'Antonia, L. H.; *Electrochimica Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.11.029.

Patentes - na medida do possível o número do Chemical Abstracts deve ser informado entre parênteses:

4. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokyo Koho* 79 73,771 **1979**. (CA 91:P193174v)

5. Kadin, S.B.; *US pat.* 4,730,004 **1988**. (CA 110:P23729y)

6. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T. *Br PI* 9.604.468-3, **1999**.

Livro com editor(es):

7. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

Livro sem editor(es):

8. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

Programas de computação (*Softwares*):

9. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*; Universidade de Göttingen, Alemanha, 1993.

Teses e dissertações:

10. Velandia, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

Material apresentado em Congressos:

11. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; *Resumos da 20a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1998.

Páginas de Internet:

12. <http://www.s bq.org.br/jbcs>, acessada em Junho de 2001.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados do presente Trabalho de Conclusão de Curso foram submetidos e aprovados no **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**.

Seguem respectivamente:

RESUMO APROVADO
PAINEL APRESENTADO

Verificação comparativa de rendimentos em fase biodiesel de reações com sebo bovino em catálise homogênea com proporções mistas. (KOH/NaOH/CH₃OH/CH₃CH₂OH)

Antônio Carlos Ferreira da Silva (UFU, batistaacf@ufu.br), Hugo de Souza Rodrigues (UFU, hsrrodrigues@ufu.br), Natália Cintra Medeiros (UFU, nataliacintra2013@hotmail.com), Andressa Tironi Vieira (UFU, dessagtironi@yahoo.com.br), Marcos Vinicius Ferreira (UFU, ferreira.marcosvinicius88@gmail.com).

Palavras Chave: biodiesel, sebo bovino, catálise homogênea, proporções mistas.

1 - Introdução

O sebo bovino constitui-se em uma importante matéria-prima para produção de biodiesel. No Brasil o sebo bovino é a segunda fonte de matéria-prima mais utilizada para a obtenção de biodiesel, mistura de ésteres monoalquílicos (metílicos e etílicos). Na produção de biodiesel, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada, porém, o sebo vem se destacando devido à grande demanda de gordura animal no mercado nacional. Atualmente, cerca de 15% do biodiesel produzido no Brasil é obtido a partir de reações de transesterificação de sebo bovino. As quantidades relativas de cada triacilglicerol, no sebo bovino, dependem da origem do sebo e muitas vezes até da parte do animal cujo sebo foi refinado (Melo et al., 2011). Em termos gerais (média), o sebo bovino possui em sua composição química (% em ácidos graxos que constituem a estrutura de seus triacilgliceróis): ácido láurico (0,1%), ácido mirístico (2,8%), ácido palmítico (23,3%), ácido esteárico (19,4%), ácido oleico (42,4%), ácido linoleico (2,9%), ácido linolênico (0,9%) e outros (8,2%) (Varão et al., 2017; que adaptou de Tan et al., 2010 e Aransiola et al., 2014; Moura, 2008). O ácido octadecanóico (esteárico) C₁₈H₃₆O₂ (C₁₇H₃₅COOH) e o ácido hexadecanóico (palmítico) C₁₆H₃₂O₂ (C₁₅H₃₁COOH) proporcionam, em termos de ligações químicas C-C, um elevado número de saturações na composição do sebo bovino, tornando-o sólido nas condições ambientais. O fato de o sebo bovino apresentar-se sólido a temperatura ambiente pode dificultar as reações dependendo do catalisador e condições reacionais a serem utilizadas no processo.

O objetivo do presente trabalho foi apresentar verificações comparativas da utilização de proporções mistas de catalisadores: hidróxido de potássio e hidróxido de sódio; bem como proporções mistas de metanol (CH₃OH) e etanol (CH₃CH₂OH) para obtenção de fases biodiesel a partir de reações de transesterificação de gordura bovina (sebo).

2 - Material e Métodos

A gordura bovina foi obtida em comércio local localizado na cidade de Ituiutaba-MG. As amostras de sebo foram encaminhadas ao Laboratório de Síntese Orgânica e Oleoquímica (LABSO) do CTINFRA III - ICENP-UFU para realização dos procedimentos experimentais. As amostras de sebo bovino e do respectivo biodiesel obtido foram submetidas às análises físico-químicas (triplicatas) em termos de: índice de acidez (método: AOAC (Association of official analytical chemistry - Ed. 1990) 940.28 (Fatty Acids (Free) in Crude and Refined Oils - Titration Method); índice de acidez (método de análise

985.19 descrito pela Association of Official Analytical Chemists - Ed. 1990 (adaptado). As reações de transesterificação, bem como seu monitoramento por cromatografia de camada delgada foram realizadas conforme metodologia adotada por Rodrigues 2007, sendo consideradas as seguintes proporções relativas (consideradas como padrões) (m/m-sebo bovino): sebo bovino (1000g) / NaOH (1%)/KOH(1,4%)/CH₃OH(16,4%)/CH₃CH₂OH(23,7%). As reações de transesterificação (mín total de 16 previstas em planejamento percentual: 0/25/50/100%) foram realizadas em sistema de agitação magnética e aquecimento em refluxo, sendo controladas em temperatura de estado físico líquido do sebo bovino e monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) por período de 1;5;10;15 e 30 minutos. Uma vez finalizadas as reações foram acondicionadas em provetas para decantação, separação de fases e verificação de volumes obtidos. A comprovação de presença de ésteres foi verificada por Espectroscópio de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP). As amostras de fase com biodiesel obtido foi tratada com solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico e lavado com água destilada até neutralização.

3 - Resultados e Discussão

As amostras de sebo bovino (Figura 1) apresentaram os seguintes valores (médias) para as características físico-químicas analisadas: 0,7270 ± 0,0916 (mgKOH/g de sebo bovino) para o índice de acidez; e de 0,8925 ± 0,0065 (g/cm³) para a densidade (próximo a 0,903-0,907 g/cm³ conforme Varão et al., 2017).



Figura 1. Amostras de sebo bovino utilizadas no presente trabalho.

Para as reações de transesterificação catalítica em fase homogênea (R. de 1 a 16) foram realizadas proporções mistas, calculadas a partir da proporção padrão descrita na metodologia, para obtenção das fases: biodiesel metílico de sebo bovino (BMS), biodiesel etílico de sebo bovino (BES),

e biodiesel metílico e etílico de sebo bovino (BEMS), sendo as proporções e os resultados descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções (% em m/m-sebo bovino: de NaOH(NA), KOH(K), metanol(M), etanol(E)) e respectivos resultados de verificação das fases (FB - resultados em % V-fase biodiesel/V-total(incluindo fase glicerina); R(reações)).

R	NA	K	M	E	FB
BMS-R1	1	-	16,4	-	0
BES-R2	1	-	-	23,7	0
BMS-R3	-	1,4	16,4	-	90
BES-R4	-	1,4	-	23,7	72
BMS-R5	0,5	0,7	16,4	-	66
BES-R6	0,5	0,7	-	23,7	54
BMS-R7	0,75	0,35	16,4	-	84
BES-R8	0,75	0,35	-	23,7	82
BMS-R11	0,25	1,05	16,4	-	0
BES-R12	0,25	1,05	-	23,7	0
BEMS-R13	1	-	12,3	5,925	0
BEMS-R14	-	1,4	12,3	5,925	79
BEMS-R15	1	-	4,1	17,775	0
BEMS-R16	-	1,4	4,1	17,775	84
BEMS-R17	1	-	8,2	11,85	0
BEMS-R18	-	1,4	8,2	11,85	88

Conforme os resultados obtidos, verificaram-se percentuais de rendimentos de fase FB > 80% (eficiência atribuída ao KOH (tanto em metanol quanto em etanol), portanto, considerados satisfatórios, nas reações BMS-R3, BMS-R7, BES-R8, BEMS-R16 e BEMS-R18. Nas reações BMS-R1, BES-R2, BMS-R11, BES-R12, BEMS-R13, BEMS-R15 e BEMS-R17 o rendimento de fase foi insuficiente FB = 0%, com total solidificação de fase (demonstrando que a ação combinada de NaOH (tanto em metanol quanto em etanol) em meio ao sebo bovino sofre solidificação, paralisando a continuidade do processo pela agregação em fase sólida, nas condições realizadas no presente trabalho. A Figura 2 apresenta o resultado de CCD para as reações BMS-R3 e BEMS-R16, demonstrando a eficiência qualitativa no resultado dos percentuais de FB.

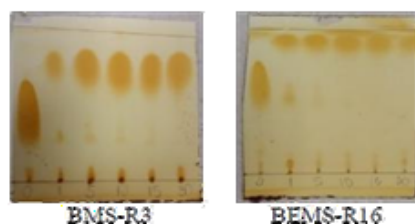


Figura 2. Resultado verificado em análise por CCD (monitoramento em: 1;5;10;15 e 30 min) para as reações BMS-R3 e BEMS-R16.

O biodiesel obtido na reação BMS-R3 apresentou os seguintes valores (médios) para as características físico-químicas analisadas: $0,1419 \pm 0,0284$ (mgKOH/g de biodiesel metílico de sebo bovino) para o índice de acidez; e de $907,5 \pm 3,8$ (kg/m³) para a densidade (próximo a 850,0-900,0 kg/m³ conforme ANP (a anotar). A Figura 3 apresenta o resultado da confirmação da presença de ésteres monoalquílicos verificados por Espectroscópio de absorção na região do Infravermelho (FT-IR).

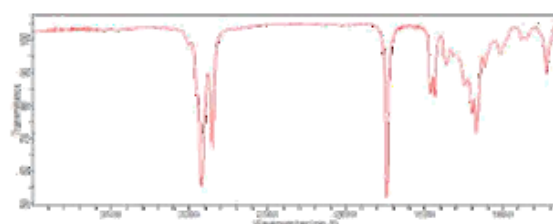


Figura 3. Resultado do espectro de absorção na região do infravermelho para o biodiesel metílico de sebo bovino.

Conforme observado no espectro do biodiesel metílico de sebo bovino verificam-se as seguintes bandas características de absorção: próximo a 1500 cm⁻¹ (estiramento C=C de ácidos oleico e linoléico); 1730 cm⁻¹ (forte intensidade atribuída à deformação axial C=O do éster); 1170 cm⁻¹ (banda média atribuída à deformação axial C-O do éster); 1450 cm⁻¹ (banda atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno os CH₂); 1350-1400 cm⁻¹ banda com intensidade média atribuída à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃).

4 - Conclusões

A utilização de proporções mistas de KOH, NaOH, CH₃OH e CH₃CH₂OH demonstraram eficiência, nas reações de transesterificação em catálise homogênea, para produção de biodiesel de sebo bovino, utilizando-se KOH, tanto para reações com metanol quanto para etanol, dentro das condições experimentais adotadas. Entretanto, comparativamente, as reações com utilização de NaOH, não apresentaram resultados satisfatórios, incluindo-se aqui ocorrência de solidificação do sistema, impedindo o prosseguimento do processo.

5 - Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6 - Bibliografia

- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. & IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 61, 276-297.
- MOURA, R. M. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado apresentada à UFP, 2008.
- RODRIGUES, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*. Tese de defesa de doutoramento, USP, Ribeirão Preto-SP, 2007.
- TAN, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L. & WANG, F. Biodiesel production with immobilized lipase: a review. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(5), 628-634.
- VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D. Z.; PASQUINI, D. Vantagens e limitações do sebo bovino enquanto matéria-prima para indústria brasileira de biodiesel. *Holos*, 2017, 7, 39-54.

Verificação comparativa de rendimentos em fase biodiesel de reações com sebo bovino em catálise homogênea com proporções mistas (KOH/NaOH/CH₃OH/CH₃CH₂OH)

Natália Cintra Medeiros (UFU, nataliacintra2013@hotmail.com), Antônio Carlos Ferreira da Silva (UFU, batistaac@ufu.br), Andressa Tironi Vieira (UFU, dessaetironi@yahoo.com.br), Marcos Vinicius Ferreira (UFU, ferreira.marcosvinicius88@gmail.com), Hugo de Souza Rodrigues (UFU, hrodrigues@ufu.br).

1. Introdução

O sebo bovino constitui-se em uma importante matéria-prima para produção de biodiesel. Atualmente, cerca de 15% do biodiesel produzido no Brasil é obtido a partir de reações de transesterificação de sebo bovino. Em termos gerais (média), o sebo bovino possui em sua composição química (% em ácidos graxos que constituem a estrutura de seus triacilgliceróis): ácido láurico (0,1%), ácido mirístico (2,8%), ácido palmítico (23,3%), ácido esteárico (19,4%), ácido oleico (42,4%), ácido linoleico (2,8%), ácido linolênico (0,8%) e outros (8,2%) (Várdo et al., 2017; que adaptou de Tan et al., 2010 e Aransiola et al., 2014; Moura, 2008). O ácido octadecanóico (esteárico) C₁₈H₃₆O₂ (C₁₇H₃₄COOH) e o ácido hexadecanóico (palmítico) C₁₆H₃₂O₂ (C₁₅H₃₀COOH) proporcionam, em termos de ligações químicas C-C, um elevado número de saturações na composição do sebo bovino, tornando-o sólido nas condições ambientais. O objetivo do presente trabalho foi apresentar verificações comparativas da utilização de proporções mistas de catalisadores: hidróxido de potássio e hidróxido de sódio; bem como proporções mistas de metanol (CH₃OH) e etanol (CH₃CH₂OH) para obtenção de fase biodiesel a partir de reações de transesterificação de gordura bovina (sebo).

2. Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese Orgânica e Oleoquímica (LABSO) do CTINFRA III - ICENP-UFU. As amostras de sebo bovino e do respectivo biodiesel obtido foram submetidas às análises físico-químicas (triplicatas; métodos AOAC-adaptados) em termos de: índice de acidez e densidade. As reações de transesterificação, bem como seu monitoramento por cromatografia de camada delgada foram realizadas conforme metodologia adotada por Rodrigues (2007), sendo consideradas as seguintes proporções relativas (consideradas como padrões) (ml/sebo bovino): sebo bovino (1000g) / NaOH (1%) / KOH (1,4%) / CH₃OH (16,4%) / CH₃CH₂OH (23,7%). As reações de transesterificação (num total de 16 previstas em planejamento percentual: 0/25/50/100%) foram realizadas em sistema de agitação magnética e aquecimento em refluxo, sendo controladas em temperatura de estado físico líquido do sebo bovino e monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD) por período de 1:5;10;15 e 30 minutos. Uma vez finalizadas as reações foram acondicionadas em provetas para decantação, separação de fases e verificação de volumes obtidos. A comprovação de presença de ésteres foi verificada por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do Laboratório de Equipamentos Multivariados do Pontal (LEMUP). As amostras de fase com biodiesel obtido foi tratada com solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico e lavado com água destilada até neutralização.

3. Resultados e discussão

As amostras de sebo bovino apresentaram os seguintes valores (médias) para as características físico-químicas analisadas: 0,7270 ± 0,0916 (mgKOH/g de sebo bovino) para o índice de acidez; e de 0,8825 ± 0,0095 (g/cm³) para a densidade (próximo a 0,903-0,907 g/cm³ conforme Várdo et al., 2017). Para as reações de transesterificação catalítica em fase homogênea (R, de 1 a 16) foram realizadas proporções mistas, calculadas a partir da proporção padrão descrita na metodologia, para obtenção das fases: biodiesel metílico de sebo bovino (BMS), biodiesel etílico de sebo bovino (BES), e biodiesel metílico e etílico de sebo bovino (BEMS), sendo as proporções e os resultados descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções (% em ml/sebo bovino) de NaOH(NA), KOH(K), metanol(M), etanol(E) e respectivos resultados de verificação das fases (FB - resultados em % v-fase biodiesel/v-total(incluído fase glicérida); R(reações)).

R	NA	K	M	E	FB
BMS-R1	-	-	16,4	-	0
BES-R2	1	-	-	23,7	0
BMS-R3	-	1,4	16,4	-	90
BES-R4	-	1,4	-	23,7	72
BMS-R5	0,5	0,7	16,4	-	66
BES-R6	0,5	0,7	-	23,7	54
BMS-R7	0,75	0,35	16,4	-	84
BES-R8	0,75	0,35	-	23,7	82
BMS-R11	0,25	1,05	16,4	-	0
BES-R12	0,25	1,05	-	23,7	0
BEMS-R13	1	-	12,3	5,925	0
BEMS-R14	-	1,4	12,3	5,925	79
BEMS-R15	1	-	4,1	17,775	0
BEMS-R16	-	1,4	4,1	17,775	84
BEMS-R17	1	-	8,2	11,85	0
BEMS-R18	-	1,4	8,2	11,85	88

Conforme os resultados obtidos, verificaram-se percentuais de rendimentos de fase FB > 80% (eficiência atribuída ao KOH (tanto em metanol quanto em etanol), portanto, consideramos satisfatórios, nas reações BMS-R3, BMS-R7, BES-R8, BEMS-R76 e BEMS-R18. Nas reações BMS-R1, BES-R2, BMS-R11, BES-R12, BEMS-R13, BEMS-R15 e BEMS-R17 o rendimento de fase foi insuficiente (FB = 0%), com total solidificação de fase (demonstrando que a ação combinada de NaOH (tanto em metanol quanto em etanol) em meio do sebo bovino sofre solidificação, paralisando a continuidade do processo pela agregação em fase sólida, nas condições realizadas no presente trabalho).

A Figura 2 apresenta o resultado de CCD para as reações BMS-R3 e BEMS-R16, demonstrando a eficiência qualitativa no resultado dos percentuais de FB.

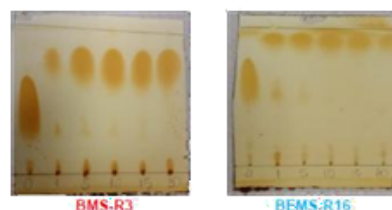


Figura 2. Resultado verificado em análise por CCD (monitoramento em: 1:5;10;15 e 30 min) para as reações BMS-R3 e BEMS-R16.

O biodiesel obtido na reação BMS-R3 apresentou os seguintes valores (médias) para as características físico-químicas analisadas: 0,1419 ± 0,0284 (mgKOH/g de biodiesel metílico de sebo bovino) para o índice de acidez; e de 907,5 ± 3,8 (kg/m³) para a densidade (próximo a 850,0-900,0 kg/m³ conforme ANP (e anotar). A Figura 3 apresenta o resultado da confirmação da presença de ésteres monoalquílicos verificados por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

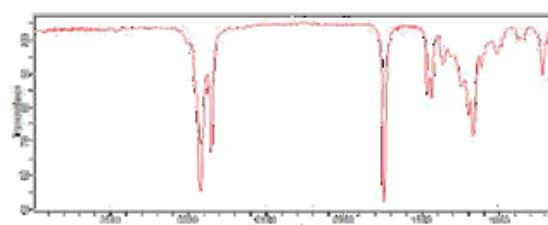


Figura 3. Resultado do espectro de absorção na região do infravermelho para o biodiesel metílico de sebo bovino.

Conforme observado no espectro do biodiesel metílico de sebo bovino verificam-se as seguintes bandas características de absorção: próxima a 1700 cm⁻¹ (estricamento C=O de ácidos oléico e linoléico); 1730 cm⁻¹ (forte intensidade atribuída à deformação axial C=O do éster); 1170 cm⁻¹ (banda média atribuída à deformação axial C-O do éster); 1450 cm⁻¹ (banda atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno -CH₂); 1350-1400 cm⁻¹ banda com intensidade média atribuída à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃).

4. Conclusões

A utilização de proporções mistas de KOH, NaOH, CH₃OH e CH₃CH₂OH demonstraram eficiência, nas reações de transesterificação em catálise homogênea, para produção de biodiesel de sebo bovino, utilizando-se KOH, tanto para reações com metanol quanto para etanol, dentro das condições experimentais adotadas. Entretanto, comparativamente, as reações com utilização de NaOH, não apresentaram resultados satisfatórios, incluindo-se aqui ocorrência de solidificação do sistema, impedindo o prosseguimento do processo.

5. Agradecimentos

CNPq, Capes e Finep

6. Bibliografia

- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. & IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 61, 276-297.
- MOURA, R. M. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e avaliação da estabilidade térmica. Tese de doutorado apresentada à UFPA, 2008.
- RODRIGUES, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos; por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira *Latina Americana macaúba - *Acrocosmia aculeata**. Tese de defesa de doutoramento, USP, Ribeirão Preto-SP, 2007.
- TAN, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L. & WANG, F. Biodiesel production with Immobilized lipase: a review. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(5), 628-634.
- VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D. Z.; PASQUINI, D. Vantagens e limitações do sebo bovino enquanto matéria-prima para indústria brasileira de biodiesel. *Holoz*, 2017, 7, 39-54.