

MATHEUS CAVALI

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS A PARTIR DE GORDURA
RESIDUAL DE FRANGO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito
para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental da
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora: **Prof. João Paulo Bender**

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e
aprovado pela banca em: 02 / 12 / 2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Paulo Bender – UFFS



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira – UFSC



Prof. Me. Guilherme Martinez Mibielli - UFFS

PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS A PARTIR DE GORDURA RESIDUAL DE FRANGO

Matheus Cavali*^a, Guilherme Martinez Mibielli^b, João Paulo Bender^c

^a Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Chapecó, Brasil.

^{b,c} Laboratório de Resíduos, Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Campus Chapecó, Brasil.

Resumo: O decréscimo das reservas dos combustíveis fósseis e os seus efeitos ambientais adversos motivam a produção de biocombustíveis como o biodiesel. Os resíduos de gorduras animais, gerados pelas agroindústrias de processamento de carnes em grandes quantidades, são matérias-primas convenientes para a conversão a alquil ésteres (biodiesel). Este estudo objetivou produzir ésteres metílicos utilizando gordura residual de frango através da catálise química (NaOH) e enzimática (NS-40116 – formulação líquida da lipase modificada *Thermomyces lanuginosus*). Avaliaram-se as variáveis “razão molar gordura/metanol” e “percentual de catalisador” para a rota química e “razão molar gordura/metanol”, “percentual de água” e “temperatura” para a enzimática. Para a catálise química a gordura foi previamente tratada para diminuir a acidez e promoveu a maior conversão em éster (73%) com 1% de catalisador (m/m) e razão molar gordura/metanol de 1/5 a 80°C e 150 rpm. A catálise enzimática (0,3% de enzima m/m e 200 rpm) apresentou a condição mais eficiente quando empregado 2% de água (m/m), 35°C, e razão molar gordura/metanol de 1/4, produzindo rendimentos em éster de 56%. Para essa condição realizou-se uma purificação dos ésteres obtidos, elevando o rendimento para 99,99%. Desse modo, a gordura residual de frango demonstrou ser uma matéria-prima adequada para a produção de biodiesel.

Abstract: The decrease in fossil fuel reserves and their adverse environmental effects motivate the production of biofuels such as biodiesel. Animal fats residues, generated by agro-processing industries in large quantities, are a convenient raw material for conversion to alkyl esters (biodiesel). This research aimed to produce methyl esters from residual chicken fat by chemical (NaOH) and enzymatic catalysis (NS-40116 - liquid formulation of the modified *Thermomyces lanuginosus* lipase). The variables "fat/methanol molar ratio" and "catalyst percentage" for the chemical route and "fat/methanol molar ratio", "water percentage" and "temperature" for the enzymatic route were evaluated. For the chemical catalysis the fat was previously treated to decrease the acidity and promoted the highest conversion in ester (73%) with 1% catalyst and 1/5 fat/methanol molar ratio. The enzymatic catalysis (0.3 wt% enzyme) presented the most efficient condition at 35°C, 2 wt% water and 1/4 fat/methanol molar ratio, yielding 56% in ester. For this condition, a purification of the obtained esters was carried out which significantly increased the yield to 99.99%. Therefore, the residual chicken fat is a suitable raw material for biodiesel production.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise enzimática. Lipase solúvel. Catálise química. Energia.

*Autor correspondente

Endereço de e-mail: matheuscavali@hotmail.com.

1.0 INTRODUÇÃO

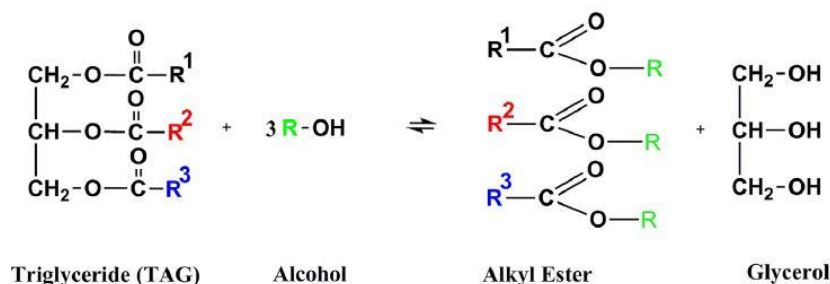
A produção de biocombustíveis oriundos de fontes renováveis não é uma escolha, mas sim uma necessidade. Devido ao aumento do preço dos combustíveis fósseis, bem como o decréscimo das reservas e os efeitos adversos que estes provocam, a procura por novas fontes de energia tem impulsionado as pesquisas na área. Isso porque os poluentes gerados na queima dos combustíveis de origem fóssil são a grande desvantagem desse tipo de energia e, portanto, a melhor saída é retornar para o fornecimento através de matérias-primas sustentáveis (Mostafaei et al., 2015).

Nesse sentido, o biodiesel, definido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP – (2008) como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa”, é um biocombustível menos agressivo ao meio ambiente. Assim, dada a capacidade instalada que o Brasil possui, políticas governamentais vêm sendo conduzidas com o propósito de impulsionar a geração desse biocombustível. Atualmente, todo o diesel comercializado em território nacional deve conter uma mistura de 7% de biodiesel (B7), conforme a Lei nº 13.263 de 2016 que também faz projeções para os anos seguintes. Essa medida implica um incremento na produção para que a legislação seja atendida e, por conseguinte, solicita novas matérias-primas para complementar a produtividade que, atualmente, tem a soja a soja como matéria-prima majoritária.

Uma fonte alternativa de matéria-prima são os rejeitos de gorduras animais, gerados pelas agroindústrias de processamento de carnes. Conforme o relatório de 2016 publicado pela Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), o Brasil é o segundo maior produtor de carne de frango, ficando somente atrás dos Estados Unidos da América (EUA). No ano de 2015, de acordo com as informações do referido relatório, a produção mundial foi acima de 88,01 milhões de toneladas de carne de frango e o Brasil contribuiu com 13,14 milhões de toneladas. Desse modo, a gordura de frango é uma matéria-prima com baixo custo para a produção de biodiesel quando comparada com os óleos vegetais de alta qualidade, uma vez que é obtida de resíduos provenientes das aves como penas, sangue, miudezas e aparas após o processamento (Alptekin e Canakci, 2011).

Contudo, para a conversão de gordura animal em biodiesel, precisam ser avaliados alguns métodos de produção. A técnica com maior desenvolvimento por parte da indústria na produção biodiesel é a rota química, através da reação de transesterificação (Figura1), na qual um mol de triglicerídeo reage com três mols de álcool etílico ou metílico na presença de um catalisador (Knothe et al., 2006).

Figura 1: Reação de transesterificação.



Fonte: Price et al., 2016.

Porém, quando uma base é utilizada para catalisar a reação de transesterificação de uma matéria-prima com alta acidez, pode ocorrer a reação de saponificação, na qual o catalisador reage com os ácidos graxos livres (AGLs), formando um sal de ácido carboxílico (sabão) e água (Zanetti, 2012). Essa produção de sabão forma emulsões que dificulta a separação das fases e devido à origem de água como produto ocorre a hidrólise do triglicerídeo (TG), contribuindo ainda mais para a saponificação; desse modo, o catalisador que é convertido a sabão não está mais disponível para acelerar a reação desejada. Por isso, quando o nível de AGLs é maior que 1%, recomenda-se uma adição extra de catalisador alcalino para neutralizar a acidez (Van Gerpen et al., 2004). Além do mais, na catálise alcalina também ocorre produção de água quando o catalisador (NaOH ou KOH) é misturado ao álcool para a formação do metóxido e essa água, conforme elucidado, limita a transesterificação (Alptekin e Canakci, 2011).

Todavia, há a possibilidade de produzir biodiesel a partir da catálise enzimática, a qual vem sendo foco de muitos estudos (Fjerbaek et al., 2009; Cesarini et al., 2013; Pedersen et al., 2014; Price et al., 2016; Remonatto et al., 2016), visto algumas vantagens dessa via. As enzimas não produzem os indesejados sabões e podem esterificar tanto os AGLs quanto os TGs, sem a obrigatoriedade de uma etapa de lavagem ao final do processo; por isso essa rota é bastante interessante para a escala industrial (Fjerbaek et al., 2009). Outra vantagem é que a reciclagem da enzima para uma nova aplicação torna-se possível nesse processo (Knothe et al., 2006).

Entretanto, um dos fatores que limita o emprego da rota enzimática na indústria do biodiesel é o elevado custo da enzima. Desse modo, reduzir os custos com a imobilização da enzima através do emprego de soluções de enzimas na forma livre pode proporcionar uma opção competitiva para a conversão de materiais graxos em biodiesel (Remonatto et al., 2016). Além do mais, quando utilizado uma matéria-prima com menor custo, como é o caso

dos resíduos graxos, o custo global do processo através de enzimas na forma solúvel pode ser reduzido (Cesarini et al., 2013). Por esse motivo, todos os estudos com o intuito de melhorar essa técnica e, conseqüentemente, reduzir os custos são importantes. As variáveis envolvidas no processo precisam ser analisadas para que o custo-benefício torne a catálise enzimática atrativa.

A formulação líquida da lipase modificada *Thermomyces lanuginosus* (NS-40116) não teve seu potencial completamente explorado no que diz respeito à transesterificação e/ou hidrólise-esterificação para produção de biodiesel. Price et al. (2016) utilizaram essa enzima para avaliar a influência das características dos reatores empregados ao processo de transesterificação de óleo residual de cozinha e graxa marrom (mistura de gordura animais e óleos vegetais) em batelada e contínuo. Assim, como não há mais estudos a cerca da NS-40116 envolvendo outras matérias-primas, é necessário que novas alternativas sejam avaliadas, com vista a obter um processo vantajoso para a produção de biodiesel utilizando esse catalisador.

Desse modo, são de grande utilidade os estudos que venham a proporcionar tecnologias de incremento energético e que atendam questões acerca do desenvolvimento sustentável. A possibilidade de geração de biodiesel através da gordura residual de frango é extremamente conveniente, pois além de gerar um combustível menos agressivo ao meio ambiente, também contribuirá para o aproveitamento de um resíduo. Para tanto, esse processo de conversão deve ser avaliado, de modo que se conheçam as rotas e metodologias mais eficientes. Frente a isso, o presente estudo tem como objetivo a produção de ésteres metílicos a partir de gordura residual de frango por meio da catálise química e enzimática e, assim, avaliar a melhor condição das variáveis envolvidas em cada rota.

2.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Não divulgado, pois envolve segredo industrial.

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Não divulgado, pois envolve segredo industrial.

4.0 CONCLUSÃO

A transesterificação alcalina da gordura residual de frango à 80°C e agitação de 150 rpm promoveu as maiores conversões em ésteres (acima de 73%) com as condições reacionais proporcionadas pelo ponto central do planejamento experimental (1% de catalisador m/m e razão molar gordura/metanol de 1/5). Entretanto, para evitar os problemas causados pelos AGLs, essa gordura passou por um pré-tratamento que eficientemente diminuiu a sua acidez para a posterior transesterificação.

Para a catálise enzimática (0,3% de enzima (m/m) e agitação de 200 rpm), o primeiro planejamento experimental indicou o percentual de água, que apresentou efeito positivo, como a variável com a maior influência no rendimento final da reação. A temperatura mostrou efeito negativo, pois, em geral, os melhores percentuais de éster foram encontrados quando a menor temperatura foi empregada. A variável “razão molar gordura/metanol” também apresentou efeito negativo

No segundo planejamento experimental para a catálise enzimática a influência da interação entre as variáveis foi maior que a influência delas isoladas (água e a temperatura não mostraram efeito significativo). Os rendimentos apresentados pelo ponto central e por aqueles ensaios com a menor temperatura e o menor percentual de água não foram estatisticamente diferentes dos demais.

Assim, visto que o custo do processo deve sempre ser otimizado, é preferível que a catálise enzimática da gordura residual de frango aconteça em condições mais brandas (temperatura de 35°C, 2% de água (m/m) e razão molar gordura/metanol de 1/4). Para essa condição experimental, definida como a mais eficiente, realizou-se uma purificação dos ésteres obtidos que elevou satisfatoriamente o rendimento em éster de 56,26% para 99,99%.

Para cada planejamento experimental validou-se um modelo matemático codificado e linear que permitiu a construção de superfícies de resposta para a reação através da catálise enzimática da gordura residual de frango.

Diante disso, compreende-se que a gordura residual de frango é uma matéria-prima passível de ser empregada para obtenção de biodiesel. A catálise química, mesmo resultando nos maiores rendimentos, necessita de um pré-tratamento; enquanto que a catálise enzimática dispensa essa etapa e opera em temperaturas mais brandas. A NS-40116, formulação líquida da lipase modificada *Thermomyces lanuginosus*, apresentou rendimentos convenientes, visto que a matéria-prima empregada foi um resíduo. Também notou-se que a purificação do biodiesel obtido através dessa enzima pode incrementar satisfatoriamente o rendimento em

éster. Portanto, trabalhos futuros, como, por exemplo, avaliar a reciclagem dessa enzima para essa e outras matérias-primas, devem ser realizados para aprimorar o processo enzimático com vista a obter altos rendimentos a custos adequados.

5.0 REFERÊNCIAS

Alptekin, E., Canakci, M., 2011. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*. 90, 2630-2638. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.03.042.

Antczak, M. S., Kubiak, A., Antczak, T., Bielecki, S., 2009. Enzymatic biodiesel synthesis - Key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy*. 34, 1185-1194. DOI: 10.1016/j.renene.2008.11.013.

Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), 2016. Relatório anual 2016. http://abpa-br.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf (acessado: 07.11.16).

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 11.115: Insumos - Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez. Rio de Janeiro, 2014, 6 f.

Brasil, 2016. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2016/Lei/L13263.htm (acessado 05.04.16).

Brasil, 2014. Resolução ANP Nº 45, de 25 de agosto de 2014. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> (acessado 24.10.16).

Bueso, F., Moreno, L., Cedeño, M., Manzanarez, K., 2015. Lipase-catalyzed biodiesel production and quality with *Jatropha curcas* oil: exploring its potential for Central America. *Journal of Biological Engineering*. 9, 12. DOI: 10.1186/s13036-015-0009-9.

Cesarini, S., Diaz, P., Nielsen, P. M., 2013. Exploring a new, soluble lipase for FAMES production in water-containing systems using crude soybean oil as a feedstock. *Process Biochemistry*. 48, 484-487. DOI: 10.1016/j.procbio.2013.02.001.

Chen, X., Du, W., Liu, D., 2008. Effect of several factors on soluble lipase-mediated biodiesel preparation in the biphasic aqueous-oil systems. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 24, 2097-2102. DOI: 10.1007/s11274-008-9714-6.

Christopher, L. P., Kumar, H., Zambare, V. P., 2014. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*. 119, 497-520. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.01.017.

EN 14103: 2011 – Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl esters content.

Fayyazi, E., Ghobadian, B., Najafi, G., Hosseinzadeh, B., Mamat, R., Hosseinzadeh, J., 2015. An ultrasound-assisted system for the optimization of biodiesel production from chicken fat oil using a genetic algorithm and response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*. 26, 312-320. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.03.007.

Fjerbaek, L., Christensen, K. V., Norrdahl, B., 2009. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnology and Bioengineering*. 102, 1298-1315. DOI: 10.1002/bit.22256.

Ghaly, A. E., Dave, D., Brooks, M. S., Budge, S., 2010. Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification: Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*. 6, 54-76. <http://marinelipids.ca/wordpress/wp-content/uploads/2015/09/Ghaly-et-al-2010-Biodiesel-review.pdf> (acessado 12.09.16).

Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., Ramos, L. P., 2006. *Manual do Biodiesel*, primeira ed. Editora Bluncher, São Paulo.

Mostafaei, M., Ghobadian, B., Mostafaei, M., Barzegar, M., Banakar, A., 2015. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*. 27, 54- 61. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.04.036.

Nordblad, M., Silva, V. T. L., Nielsen, P. M., Woodley, J. M., 2014. Identification of critical parameters in liquid enzyme-catalyzed biodiesel production. *Biotechnology and Bioengineering*. 111, 2446-2453. DOI: 10.1002/bit.25305.

Pedersen, A. T., Nordblad, M., Munk, P., Woodley, J.M., 2014. Batch production of FAEE-biodiesel using a liquid lipase formulation. *Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 105, 89-94. DOI: 10.1016/j.molcatb.2014.04.005.

Price, J., Nordblad, M., Martel, H. H., Chrabas, B., Wang, H., Nielsen, P. M., Woodley, J. M., 2016. Scale-up of industrial biodiesel production to 40 m³ using a liquid lipase formulation. *Biotechnology and Bioengineering*. 113, 1719-1728.

Remonato, D., Santin, C. M.T., de Oliveira, D., Di Luccio, M., de Oliveira, J. V., 2016. FAME Production from Waste Oils Through Commercial Soluble Lipase Eversa[®] Catalysis. *Industrial Biotechnology*. 12, 254-262.

Shah, S., Gupta, M. N., 2007. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. *Process Biochemistry*. 42, 409-414. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.09.024.

Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G., 2004. *Biodiesel Production Technology*, subcontractor report. National Renewable Energy Laboratory, Golden. http://www.global-greenhouse-warming.com/support-files/biodiesel_nrel.pdf (acesso 31.10.16).

Zanetti, M., 2012. Produção de biodiesel a partir de gordura abdominal de frango. *Repositório Institucional da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)*. 107 f.. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100567> (acessado 25.10.2016).