



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Obtenção de Biodiesel de Sebo Bovino por Diferentes Rotas de Transesterificação

Autora: Roberta Külzer Scherer

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mariliz Gutterres Soares

Coorientadora: Msc. Lívia de Souza Schaumlöffel

Porto Alegre, novembro de 2018

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Histórico do Biodiesel no Brasil	3
2.2 Biodiesel de Segunda Geração	6
2.3 Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino	6
2.3.1 Características do Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino	7
2.4 Produção de Biodiesel	8
2.4.1 Alcoóis Utilizados na Reação de Transesterificação do Biodiesel	9
2.4.2 Catalisadores Básicos	10
2.4.3 Catalisadores Ácidos	11
2.4.4 Mecanismos de Produção do Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino	12
2.4.5 Esterificação seguido por Transesterificação	12
2.4.6 Transesterificação em duas etapas (TDSP)	12
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Reagentes	14
3.2 Equipamentos	15
3.3 Análises da Matéria-prima	15
3.4 Transesterificação Simples (I)	16
3.5 Esterificação seguido por Transesterificação (II)	18
3.6 Transesterificação em Duas Etapas (III)	19
3.7 Armazenamento a Análise visual das Amostras de Biodiesel Obtidas	19
4 Resultados	20
4.1 Caracterização das Matérias-primas	20
4.2 Biodiesel obtido por Transesterificação Simples (I)	21
4.3 Biodiesel obtido por Esterificação seguido por Transesterificação (II)	26
4.4 Biodiesel Obtido por Transesterificação em Duas Etapas (III)	27
4.5 Rendimentos Obtidos com os Três Tipos de Rotas de Produção de Biodiesel	28
4.6 Características do Biodiesel	29
5 Conclusões	32
6 Referências	33

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais (Vani e Roberto) e irmã (Vanessa) que foram incansáveis em me ajudar de todas as formas possíveis, me oferecendo todo apoio para que eu conseguisse realizar a graduação em engenharia química.

Agradeço aos meus familiares que deram sempre toda a motivação, ajuda e amizade que fosse possível. (Vó: Valdemira; Primos: Bruno, Felipe, Christiane, Arthur e Cinara; Tios: Vânia, Paulino, Vanda e Vanderlei; e demais agregados da família).

Agradeço ao meu namorado Luciano e sua mãe Lúcia que estão comigo compartilhando parte dessa caminhada me dando muito amor, alegria e incentivo para o futuro.

Agradeço aos amigos que conviveram comigo nesse período, pois sempre foram incansáveis em me ouvir, entender e incentivar. Em especial agradeço aos amigos mais próximos que encontrei na universidade e que estavam sempre dispostos a me ajudar em todas tarefas, em diversos horários (Juliana Rosset, Mariane Menezes, Camila Iserhardt, Andressa Peyrot, Natália Tolazzi, Kirstin Engel, Izabelly May e Shauana Griebeler).

Agradeço aos professores e professoras não só os ensinamentos transmitidos mas também pela experiência de vida motivando concluir meu curso.

Agradeço a minha orientadora Mariliz e a minha coorientadora Livia pois sem elas eu não iria conseguir realizar esse projeto.

Agradeço a empresa Biofuga por ter me recebido com uma visita e por ter disponibilizado reagentes necessários para a realização dos experimentos desse trabalho. Agradeço ao diretor da empresa Paulo Fuga, ao engenheiro e por toda a equipe que foram muito acolhedores durante a visita realizada.

Agradeço também aos que não foram nomeados aqui, mas sempre estiveram torcendo por mim e informalmente me apoiando.

Se hoje eu consegui agradeço a todos vocês...

Resumo

Nas últimas décadas o governo brasileiro vem criando diversos programas para a utilização de biocombustíveis no país, visando reduzir a poluição gerada por derivados do petróleo. Um combustível muito importante usado no país é o diesel, visto que a economia brasileira é dependente do transporte com a utilização de caminhões. Sendo assim, há um grande incentivo na produção de biodiesel proveniente de matérias-primas renováveis. O óleo de soja é muito utilizado como matéria-prima, entretanto há várias discussões sobre a utilização para outros fins de um produto que possa ser utilizado como alimento. Outro produto que se mostra vantajoso para a produção do biodiesel é o sebo bovino. Ele tem as vantagens de ser um produto barato, de haver grande disponibilidade no país e sua utilização na produção de biodiesel diminuiria o problema de destinação desse resíduo. O biodiesel é formado a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Existe a reação de transesterificação utilizando catalisadores ácidos e catalisadores básicos. A transesterificação em meio ácido não é utilizada pois requer longos períodos de tempo. Já a transesterificação em meio básico é muito sensível à umidade e ao índice de acidez da matéria-prima. O objetivo desse trabalho foi comparar o rendimento da obtenção de biodiesel proveniente do sebo bovino por três diferentes métodos: transesterificação simples (I), esterificação seguida de transesterificação (II) e transesterificação em duas etapas (III). A reação de transesterificação simples (I) foi realizada 5 vezes, utilizando como matéria-prima misturas de diferentes proporções de óleo de soja e sebo bovino. Já as reações de esterificação seguida de transesterificação (II) e a reação de transesterificação em duas etapas (III) foram realizadas somente utilizando sebo bovino como matéria-prima. Verificou-se que quanto maior é a quantidade de óleo de soja na matéria-prima na mistura para a produção do biodiesel menor é a acidez da mistura e melhor o rendimento em biodiesel. Os processos II e III obtiveram um rendimento aproximadamente igual (cerca de 72%), que foi o mesmo rendimento da mistura soja 1:1 sebo no processo I. Visualmente verificou-se que o biodiesel proveniente da soja é mais amarelado e menos viscoso em temperaturas baixas quando comparado ao biodiesel proveniente do sebo bovino.

Lista de Figuras

Figura 1: Produção de biodiesel (m^3) por ano.....	5
Figura 2: Reação de formação de biodiesel.	8
Figura 3: Reação de hidrólise dos triglicerídeos presentes na gordura bovina.	10
Figura 4: Reação dos ácidos graxos livres formando sabão.....	10
Figura 5: Amostras de óleo de soja (esquerda) e sebo bovino (direita) para o teste de umidade.....	15
Figura 6: Sistema reacional para conversão de sebo bovino/óleo de soja em biodiesel. ..	17
Figura 7: Sebo bovino à esquerda e óleo de soja à direita.	20
Figura 8: Produtos da reação de transesterificação utilizando como matéria-prima diferentes proporções de óleo de soja e sebo bovino.	22
Figura 9: Rendimento da reação de transesterificação simples (I) para as composições testadas de sebo bovino e óleo de soja.	22
Figura 10: Acidez de amostras de diferentes composições utilizadas para a reação de transesterificação simples (I).	23
Figura 12: Sabão formado na reação de transesterificação utilizando uma mistura de sebo bovino 1:1 óleo de soja.	24
Figura 13: Biodiesel (camada superior) de sebo obtido por esterificação e posterior transesterificação (II) e sólidos decantados.	26
Figura 14: Sólidos resultantes das reações de esterificação e transesterificação de sebo bovino após serem filtrados	27
Figura 15: Sólidos resultantes da reação de transesterificação em duas etapas (II) do sebo bovino.	27
Figura 16: Lavagem do biodiesel de sebo bovino: à esquerda encontra-se o sistema de lavagem da reação de transesterificação simples (I) utilizando como matéria prima sebo 3:1 soja, enquanto à direita esta representado um sistema trifásico do sistema de lavagem da reação de transesterificação em duas etapas (III).	28
Figura 17: Biodiesel obtido a partir de transesterificação simples (I) usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.....	30
Figura 18: Biodiesel obtido a partir do mecanismo de transesterificação simples após congelamento usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.....	30
Figura 19: Biodiesel obtido a partir do mecanismo de transesterificação simples após descongelamento usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.....	30
Figura 20: Amostras de biodiesel congeladas, da esquerda para a direita: biodiesel proveniente do mecanismo de esterificação seguido de transesterificação (II) e biodiesel proveniente do mecanismo de transesterificação em duas etapas (III).	31

Lista de Tabelas

Tabela 1: Matéria-prima para a produção de biodiesel.	6
Tabela 2: Experimentos e Análises que foram feitas em cada matéria-prima.	14
Tabela 3: Umidade e acidez das amostras utilizadas como matéria prima para a produção de biodiesel.....	21
Tabela 4: Estimativa da quantidade de sebo convertido em biodiesel para as misturas sebo-óleo de soja.....	25
Tabela 5: Acidez do sebo bovino antes e após etapa de esterificação.....	26
Tabela 6: Rendimentos obtidos na produção de biodiesel.....	28

Lista de Símbolos

η	Rendimento
m	Massa de biodiesel formado
mg	Massa da gordura utilizada na reação

1 Introdução

O Departamento de Minas e Energia brasileiro está cada vez mais incentivando a produção de biocombustíveis no país. O objetivo é utilizar biocombustíveis provenientes de fontes renováveis como uma forma de reduzir a poluição gerada pelos derivados do petróleo. Atualmente, o óleo de soja é muito utilizado como matéria-prima para o biodiesel, entretanto existe uma grande discussão sobre a utilização de materiais que podem ser utilizados como alimentos para a produção de biocombustíveis. Nesse sentido, uma matéria-prima alternativa para a produção do biocombustível seria o sebo bovino (OLIVEIRA; COELHO, 2016).

O sebo bovino mostra-se uma promissora alternativa para a produção de biodiesel, pois atualmente o Brasil possui o segundo maior rebanho bovino do mundo e o maior rebanho comercial do planeta. Por ser um resíduo industrial, o sebo bovino é um produto barato, e juntando o fato de que 70 a 95% do custo do biodiesel se refere à matéria-prima, faz com que a utilização do sebo bovino seja uma opção vantajosa (ANDRÉ et al., 2015; BANKOVI et al., 2014). Entretanto, se comparado com o óleo de soja, o sebo bovino possui uma maior acidez e uma maior umidade, o que faz com que o rendimento na produção de biodiesel seja menor.

As tecnologias para a produção de biodiesel estão evoluindo nas últimas décadas, entretanto ainda há bastante pesquisa a respeito do assunto. Essas pesquisas visam, na maioria das vezes, criar novos métodos ou melhorar os já existentes com o objetivo de obter um biodiesel com um menor custo utilizando matérias primas com elevada acidez e umidade (ARANSIOLA et al., 2013).

Para se obter um menor custo na produção de um produto, um alto rendimento é desejado. Desta forma o presente trabalho tem como objetivo comparar o rendimento da obtenção de biodiesel proveniente do sebo bovino por três diferentes métodos: transesterificação simples (I), esterificação seguida de transesterificação (II) e transesterificação em duas etapas (III). A reação de transesterificação simples (I) foi realizada cinco vezes, utilizando como matéria-prima misturas de diferentes proporções de óleo de soja e sebo bovino. Já as reações de esterificação seguida de transesterificação (II) e a reação de transesterificação em duas etapas (III) foram realizadas somente utilizando sebo bovino como matéria-prima.

Antes de realizar as reações citadas acima, a matéria-prima foi caracterizada quanto a dois parâmetros que interferem diretamente no rendimento da transformação do biodiesel em sebo bovino: teor de acidez e umidade.

Por fim, pode-se comparar visualmente as características do biodiesel obtido a partir do sebo bovino, comparando cada amostra obtida em cada reação citada acima.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Histórico do Biodiesel no Brasil

A utilização de óleos vegetais e gorduras animais como fonte de energia é bem antiga, encontrando-se os primeiros registros de milhares de anos atrás. Entretanto, esse tipo de fonte energética só começou a ser explorada no final do século XIX, com o advento do uso do petróleo. No Brasil, pesquisas sobre a utilização de óleos vegetais e animais eram poucas antes de 1973 (COSTA et al., 2013).

Em 1973, a oferta de petróleo dos países da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) diminuiu drasticamente, fazendo com que o preço do barril aumentasse de U\$ 3 a U\$ 32. O Brasil era um país importador de petróleo, logo essa grande alta nos preços fez com que começasse a investir mais em utilizar fontes vegetais e animais para a produção de combustíveis. Nessa época foi criado o programa Proálcool, do qual foi obtido bons resultados, fazendo com que o álcool fosse usado como um combustível alternativo a gasolina no setor automobilístico. Entretanto o álcool só podia ser usado como combustível em carros de passeio, e o combustível que movimenta a economia do país é o diesel. Sendo assim, começou-se na época um estudo sobre a fabricação de um diesel a partir de óleos vegetais modificados pela reação de transesterificação com metano ou etanol como coadjuvantes químicos. Esse diesel foi denominado Prodiesel (SANTOS et al., 2010).

Depois de 1980, iniciativas para utilizar óleos vegetais como fontes energéticas foram diminuindo até se tornarem praticamente nulas. Somente nos anos 90, com a revolução verde, começou-se a ter mais investimentos no assunto.

Na década de 70, o Brasil era um país importador de alimentos, entretanto, nos anos 90 começou a produzir o suficiente para o seu consumo, além de exportar excedentes. Esse fenômeno gerou grande quantidade de óleo de soja que estava precisando de uma indústria alternativa. Sendo assim, empresas esmagadoras de soja, universidades e centros de pesquisa começaram a estudar a utilização da soja para transformá-la em biodiesel. Em 2000 ocorreu a abertura da indústria de biodiesel no Brasil, sendo que a primeira empresa utilizava como matéria-prima óleo de soja (RAFAEL; ALVES, 2011).

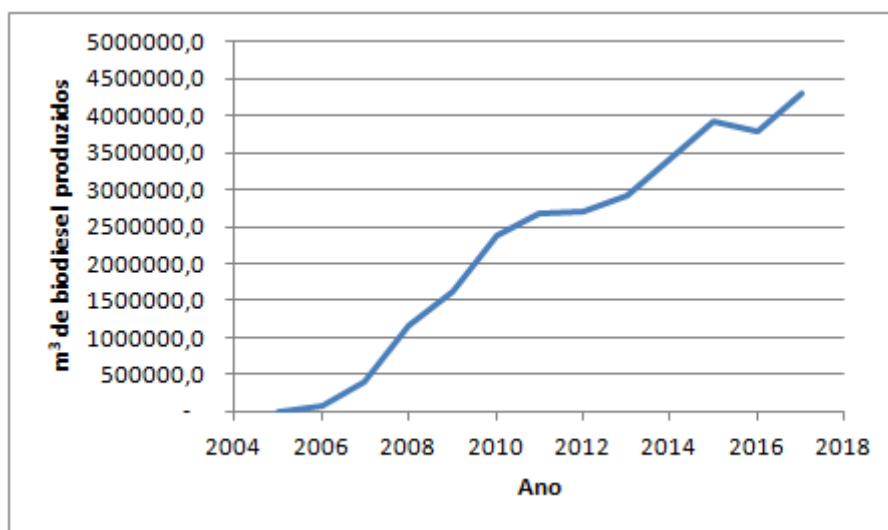
Em 1997, criou-se pela Lei nº 9478 um órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis no Brasil, sendo esse órgão a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Atualmente a ANP é uma autarquia vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

Em 2002 foi lançado o projeto ProBiodiesel. Esse projeto foi publicado através da Portaria nº 702 de 30.12.02. Ela tinha como objetivo a adição de 5% de biodiesel ao diesel até 2005, e no ano de 2020 atingir a quantidade de 20%. Esse programa não pode ser posto em prática, pois ele foi lançado num período de transição do Governo Federal. Entretanto, gerou uma grande análise da viabilidade da produção de biodiesel no país (RAFAEL; ALVES, 2011).

Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097 em que ficou obrigatório o uso de 5% de biodiesel em todo o diesel comercializado no país até o ano de 2013. Essa lei deveria ser empregada gradativamente, sendo 2% obrigatório a partir do ano de 2008.

Ainda em 2005, no dia 13 de setembro, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis definiu, na Lei nº 11.097, como biodiesel um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que pudesse substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (COSTA et al., 2013).

Como resultado das leis impostas de incentivo à produção de biodiesel, sua produção vem crescendo ao longo dos anos, como mostra a figura 1

Figura 1: Produção de biodiesel (m³) por ano.

Atualmente, o biodiesel e o álcool são os principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil. Normalmente o biodiesel é utilizado misturado ao diesel convencional enquanto o álcool é utilizado puro ou misturado a gasolina. Cerca de 18% dos combustíveis utilizados no Brasil são de fontes renováveis, o que faz do Brasil um pioneiro no uso de biocombustíveis (ANDRÉ et al., 2015).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo e Gás (ANP), a soja é a principal matéria-prima do biodiesel, sendo responsável por 82% da sua produção. Em segundo lugar vem a gordura bovina, com 16%. Pelo fato da soja ser tão importante para a produção do combustível, o governo determinou, pela Lei nº 13.003 de 24 de setembro de 2014 que o biodiesel deve ser fabricado preferencialmente pela matéria-prima proveniente da agricultura familiar, sendo que o Poder Executivo Federal que tem a obrigação de garantir isso (OLIVEIRA; COELHO, 2016).

A venda do biodiesel pelas empresas produtoras ocorre em forma de leilões organizados pelo governo. Nesses leilões, 80% dos lances só podem ser feitos por empresas que possuem o Selo Combustível Social. Para obter esse selo a produtora de biodiesel deve comprovar que os grãos utilizados como matéria-prima são provenientes de agricultura familiar (OLIVEIRA; COELHO, 2016).

Além do incentivo à agricultura familiar, o biodiesel se mostra como uma ótima alternativa para substituir o petróleo, uma vez que possui um preço de produção menor. A utilização reduziria a emissão dos gases estufa e contribuiria para a segurança energética nacional (ANDRÉ et al., 2015; ESPINOSA et al., 2009)

2.2 Biodiesel de Segunda Geração

A soja é o produto majoritariamente usado para a fabricação de biodiesel. Entretanto, ela pode ser usada como um alimento e atualmente existe muito debate sobre a produção de combustíveis a partir desse tipo de produto. Esta discussão tem espaço porque em muitos países em desenvolvimento e subdesenvolvidos existe o fator fome, que pode ser aumentada caso diminua a oferta de alimentos. Sendo assim, surgiu a necessidade da utilização de óleos não comestíveis para a produção de biodiesel, e esses são classificados como biodiesel de segunda geração (BHUIYA et al., 2014). A matéria-prima para a produção de biodiesel pode ser dividida conforme a tabela 1.

Tabela 1: Matéria-prima para a produção de biodiesel.

Geração	Matéria-prima	Exemplos
1	óleos comestíveis	soja, óleo de palma, girassol, cártamo, colza, coco e amendoim
1	óleos vegetais não comestíveis	linhaça, caroço de algodão, neem e camelina
2	óleos residuais	óleo de cozinha, óleo de fritura e sabão em pó de óleo vegetal
2	gorduras animais	sebo bovino, banha de porco, gordura amarela, gordura de frango e subprodutos de óleo de peixe
3	Bioalgas	Bioalgas

A escolha do processo que transformará o óleo em biodiesel depende muito da matéria-prima utilizada pois cada matéria-prima tem uma característica diferente como, por exemplo, o índice de acidez, sendo assim, o processo produtivo deverá ser diferente (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

2.3 Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino

Se comparados o preço do sebo bovino com o do óleo de soja, o sebo bovino tem um custo muito menor por ser um resíduo industrial, enquanto a soja é um produto possível de ser comercializado. O fato de 70 a 95% do custo da produção do biodiesel ser o preço da matéria-prima faz com que biodiesel proveniente do sebo bovino possua uma grande vantagem econômica (ANDRÉ et al., 2015; BANKOVI et al., 2014).

Outro fator que favorece a produção de biodiesel a partir do sebo bovino é o fato de o Brasil possuir o segundo maior rebanho bovino do mundo e o maior comercial do planeta. Sendo assim, há uma grande geração de resíduos de gordura bovina (FERNANDA et al.,

2012). Entretanto, um fator que desfavorece a produção de biodiesel a partir do sebo bovino é o fato de a gordura animal ser perecível, fazendo com que ele não resista a transportes muito longos. Com isso, fábricas de processamento do biodiesel devem se localizar perto dos locais de abate de bovinos (TEIXEIRA et al., 2010).

2.3.1 Características do Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino

O biodiesel proveniente de sebo bovino possui características muito similares ao diesel proveniente do petróleo, o que faz com que ele seja competitivo no mercado. Entretanto, algumas características que são diferentes e interferem na utilização do produto são viscosidade, poder calorífico, número de cetano e ponto de ignição (GUZZATTO; MARTINI; SAMIOS, 2011). Para ser usado como combustível, o biodiesel deve obedecer às especificações da Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014.

Viscosidade é a resistência do fluido à deformação. Uma maior viscosidade pode apresentar desvantagens em um motor a diesel, pois a medida que esta aumenta, diminui a precisão dos injetores no motor do veículo (GIAKOUMIS, 2013).

O sebo bovino possui ácido esteárico e ácido palmítico em sua composição, o que faz com que o biodiesel formado tenha uma alta viscosidade em baixas temperaturas. Além da composição da matéria-prima, a viscosidade do biodiesel pode variar dependendo das condições em que ocorre a reação de transesterificação (BANKOVI et al., 2014). O biodiesel proveniente do sebo bovino possui uma maior viscosidade em relação ao diesel fóssil, entretanto, observou-se que é possível a utilização do combustível em motores convencionais sem nenhum reparo ou com pequenos reparos (GUZZATTO; MARTINI; SAMIOS, 2011). Para fazer o ajuste da viscosidade do biodiesel pode-se misturar o biodiesel proveniente de sebo bovino com outros tipos de diesel como o proveniente de gordura vegetal e biodiesel proveniente de proveniente de petróleo (TEIXEIRA et al., 2010).

Sobre o ponto de ignição, esse é diretamente influenciado pela quantidade de cetano presente no biodiesel. Quanto mais baixo o valor de cetano, mais tempo demora para o biocombustível entrar em ignição, ou seja, maior é o tempo entre injetar o combustível e esse entrar em combustão. O biodiesel costuma ter uma quantidade de cetano maior que o diesel proveniente do petróleo, fazendo com que assim o seu uso seja mais vantajoso (GIAKOUMIS, 2013). Se comparado o biodiesel proveniente do sebo bovino ao biodiesel

proveniente do óleo de soja, ele tem a vantagem de possuir um número de cetano maior, além de ser mais estável.

Outra vantagem da utilização de gordura animal para a produção de biodiesel é o fator ambiental: a quantidade de NOx emitida é baixa (HE, 2016; ANDRÉ et al., 2015). Além disso, se comparado ao diesel proveniente de petróleo, o biodiesel feito com gordura animal não possui enxofre (KEERA; SABAGH; TAMAN, 2018).

Entretanto, a sua grande desvantagem é a alta viscosidade a baixas temperaturas, que faz com que raramente seja fabricado biodiesel exclusivamente do sebo bovino (GERALDES et al., 2014).

2.4 Produção de Biodiesel

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de uma gordura, que pode ser óleo vegetal ou gordura animal, utilizando álcool metílico (metanol) na presença de um catalisador ácido ou básico. Normalmente é utilizado um catalisador básico. Nessa reação os triglicerídeos presentes na gordura reagem com o álcool formando uma mistura de ésteres, que constitui o biodiesel. Como subproduto da reação de transesterificação tem-se glicerina, que pode ser separada e comercializada (TEIXEIRA et al., 2010; ÇOLAK; ZENGİN; OZGUNAY, 2005).

Figura 2: Reação de formação de biodiesel.



A reação de formação do biodiesel é reversível, sendo assim, deve-se utilizar um excesso de álcool, pelo menos uma relação de 3:1, para deslocar o equilíbrio na direção dos produtos (ÇOLAK; ZENGİN; OZGUNAY, 2005).

Após o processo reacional, os produtos formam duas fases. Uma delas rica em glicerina e outra rica em biodiesel, sendo que a fase rica em glicerina pode ser facilmente separada da fase rica em biodiesel (LAURA et al., 2018). A fase rica em biodiesel é menos densa que a fase rica em glicerina, e além das fases precisarem ser separadas para serem

comercializadas, elas devem ser purificadas. A composição exata de cada fase depende da pureza da matéria-prima empregada, mas alguns tipos de impurezas normalmente presentes são alcoóis de grande peso molecular, pigmentos, ceras, material graxo que não reagiu, álcool reagente que foi utilizado em excesso, catalisador também usado em excesso e água (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

Impurezas como alcoóis de grande peso molecular, pigmentos, ceras e material graxo que não reagiu ficam dissolvidos majoritariamente na glicerina, entretanto sempre há uma parcela dissolvida no biodiesel. Sendo assim recomenda-se a lavagem do combustível com água para a sua purificação (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

2.4.1 Alcoóis Utilizados na Reação de Transesterificação do Biodiesel

Em termos reacionais há fatores que tornam o uso do metanol mais favorável para a transesterificação do triacilglicerol. O metanol é o álcool que possui menor cadeia, por esse motivo, ele é o álcool mais polar, solubilizando pouco em óleos e gorduras e dissolvendo facilmente bases como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Sendo assim, ele solubiliza bem os catalisadores utilizados na reação e depois, o excesso do álcool é facilmente separado do biodiesel formado. Já o etanol, outro álcool muito utilizado, é muito higroscópico, ou seja, há certa dificuldade em obtê-lo sem a presença de água, cuja presença diminui a eficiência da reação (ÇOLAK; ZENGIN; OZGUNAY, 2005; LAURA et al., 2018).

Foram feitos estudos sobre a diferença do impacto ambiental (mudanças climáticas e acidificação da chuva) utilizando etanol ou metanol como álcool de reação. Mesmo utilizando bioetanol, ou seja, etanol proveniente de fontes vegetais, a diferença de impacto ambiental utilizando cada um dos alcoóis é pequena, chegando a ser menos que 10% (GERALDES et al., 2014).

Do ponto de vista econômico, é mais vantajosa a utilização do metanol do que do etanol, uma vez que o metanol possui o menor custo. Sendo assim, juntando fatores reacionais, ambientais e econômicos o uso do metanol se torna mais favorável que o uso do etanol para a produção de biodiesel (GERALDES et al., 2014).

2.4.2 Catalisadores Básicos

Catalisadores básicos são os mais empregados industrialmente para a produção de biodiesel, pois apresentam muitas vantagens, como reação rápida e uma boa relação álcool/triglicerídeos. Normalmente, só é necessária a utilização de um pequeno excesso de álcool para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos e para evitar reações paralelas. Além disso, para aumentar a velocidade da reação pode-se aumentar a temperatura até perto da temperatura de ebulição do álcool utilizado (SAMIOS et al., 2009).

Entretanto, a reação de transesterificação utilizando um catalisador básico é muito sensível à quantidade de ácidos graxos livres e a quantidade de água presente na amostra. Ácidos graxos livres reagem com o catalisador formando sabão, enquanto a água provoca hidrólise do óleo, formando ácidos graxos livres que posteriormente se tornam sabão (ENCINAR et al., 2011; MARTIN, 2018). A reação de hidrólise dos triglicerídeos está representada na figura 3, enquanto a reação de formação do sabão a partir dos ácidos graxos livres está representada na figura 4.

Figura 3: Reação de hidrólise dos triglicerídeos presentes na gordura bovina.

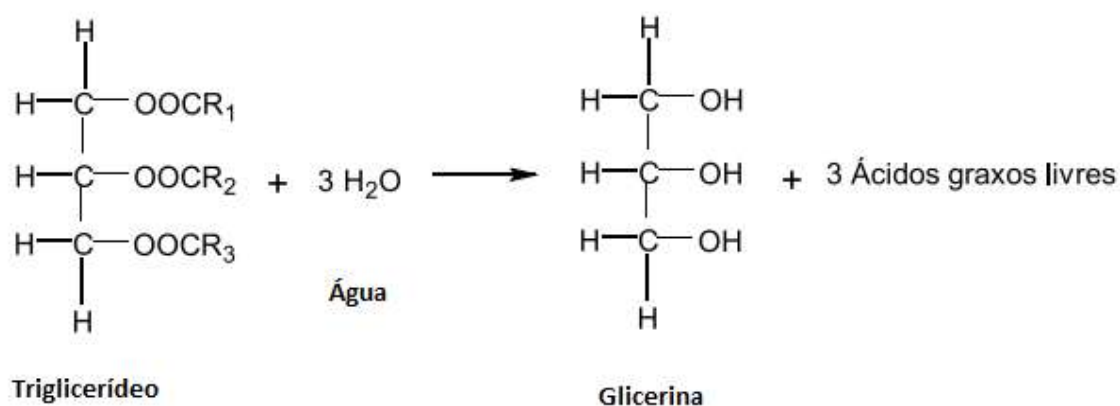


Figura 4: Reação dos ácidos graxos livres formando sabão.



Com essa reação indesejada, há a formação de uma emulsão que dificulta a separação do biodiesel da glicerina, diminuindo assim o rendimento do processo. Para se obter um bom resultado utilizando catalisadores básicos deve-se utilizar uma matéria-prima com o teor de ácidos graxos livres menor que 1% e teor de água menor que 0,06% em peso (ONG et al., 2013; ÇOLAK; ZENGİN; OZGUNAY, 2005). Alguns catalisadores que podem ser utilizados na produção de biodiesel são hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e metóxido de sódio (IŞLER et al., 2010).

Catalisadores básicos como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio quando utilizados reagem para produzir metóxido, formando uma quantidade de água. Por esse motivo, industrialmente usam-se metóxidos comprados já na forma líquida (em soluções etanólicas) para serem empregados como catalisadores (ALPTEKİN; CANAKCI; SANLI, 2012).

2.4.3 Catalisadores Ácidos

A reação de transesterificação por catálise ácida é muito demorada se comparada com a reação de transesterificação por catálise alcalina: enquanto a reação em meio alcalino leva minutos para ocorrer, a reação em meio ácido demora 8 horas ou mais (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018; IŞLER et al., 2010).

O longo tempo requerido se deve ao fato de a reação se dar em duas etapas. Na primeira etapa os triglicerídeos presentes na matéria-prima são hidrolisados a monoglicerídeos e, logo após, há a esterificação desses monoglicerídeos em alquil ésteres (ONG et al., 2013).

Durante a reação, impurezas podem provocar reações paralelas, fato que pode ser controlado parcialmente pelo aumento da temperatura. Deve-se utilizar a razão molar álcool: triglicerídeos em torno de 12:1 (SAMIOS et al., 2009). Um catalisador ácido que normalmente é utilizado é o ácido sulfúrico (IŞLER et al., 2010).

Além de ser mais demorada que a reação utilizando catalisadores alcalinos, a transesterificação por meio de catalisador ácido requer equipamentos resistentes a ácidos fortes (ONG et al., 2013). Esses dois fatores fazem com ela seja economicamente desvantajosa.

Por outro lado, uma vantagem de reações com catalisadores ácidos em relação aos básicos é que reações utilizando catalisadores ácidos costumam ter um maior rendimento por não ter a formação de sabão. Além disso, por não formar sabão há uma maior facilidade em separar o biodiesel dos outros componentes da mistura (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

2.4.4 Mecanismos de Produção do Biodiesel Proveniente de Sebo Bovino

A reação de transesterificação do sebo bovino com o objetivo de transformá-lo em biodiesel possui desvantagens tanto utilizando catalisadores ácidos (pois são processos muito demorados) como catalisadores básicos (pois a gordura animal possui uma alta acidez e isso impõe um baixo rendimento). Sendo assim, vem sendo estudados dois mecanismos de transformação do sebo bovino em biodiesel: utilizando uma etapa de esterificação e posterior etapa de transesterificação, e a transesterificação em duas etapas.

2.4.5 Esterificação seguido por Transesterificação

O sebo bovino possui uma alta acidez por conter uma grande quantidade de ácidos graxos livres na sua composição. Sendo assim, antes da etapa de transesterificação pode-se fazer um pré-tratamento da amostra com o objetivo de transformar os ácidos graxos livres em ésteres. Para pré-tratamento da amostra adiciona-se um ácido homogêneo para que esse reaja com os ácidos graxos livres, formando ésteres. Esse processo é chamado de esterificação. Então, com os ácidos graxos transformados em ésteres, a acidez do sebo bovino é reduzida, sendo possível e vantajoso realizar a reação de transesterificação via catálise básica. (ALI et al., 2018; ALPTEKIN; CANAKCI; SANLI, 2012).

Esse processo tem a desvantagem de possuir uma difícil separação do catalisador, sendo necessária uma etapa adicional de lavagem. Como consequência, perde-se catalisador e gera-se uma grande quantidade de efluentes (ALI et al., 2018; ALPTEKIN; CANAKCI; SANLI, 2012).

2.4.6 Transesterificação em duas etapas (TDSP)

A transesterificação em duas etapas (TDSP - Transesterification Double Step Process) é um mecanismo que utiliza tanto um catalisador básico como um catalisador ácido em

um único sistema reacional. Primeiramente ocorre como na catálise básica, com o catalisador sendo adicionado ao sistema juntamente com um álcool com o objetivo de quebrar as moléculas de triglicerídeos, formando uma mistura de ésteres. Com isso, ocorre a formação de produtos indesejados como o sabão. Após a reação com o catalisador básico, adiciona-se um catalisador ácido para reagir com o sabão e transformá-lo em biodiesel (SAMIOS et al., 2009).

A grande vantagem desse processo em relação ao mecanismo esterificação seguido por transesterificação é que não necessita que a gordura animal seja anidra. Além disso, é um processo mais rápido se comparado à formação de biodiesel utilizando catalisadores ácidos (SAMIOS et al., 2009).

Em processos contínuos de transesterificação em duas etapas tem-se a alternativa de após a primeira etapa separar a glicerina formada dos outros produtos da reação. Com isso o equilíbrio da reação se desloca para os produtos, aumentando assim o rendimento do processo (LAURA et al., 2018).

3 Materiais e Métodos

Os ensaios deste trabalho foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul. As matérias-primas sebo bovino e óleo de soja são provenientes da empresa Biofuga na cidade de Camargo - RS.

O óleo de soja e o sebo bovino foram recebidos e analisados quanto a dois parâmetros que interferem no rendimento da reação de transesterificação: umidade e acidez. Após essas análises realizaram-se os experimentos para as reações de transesterificação simples (I), esterificação seguida de transesterificação (II) e transesterificação em duas etapas (III). As amostras de biodiesel sintetizadas foram congeladas para posterior comparação visual.

Tabela 2: Experimentos e Análises que foram feitas em cada matéria-prima.

Amostra	Análise de umidade	Análise de acidez	Transesterificação simples (I)	Esterificação seguida de transesterificação (II)	Transesterificação em duas etapas (III)
Sebo 1:0 Soja	X	X	X	X	X
Sebo 3:1 Soja		X	X		
Sebo 1:1 Soja		X	X		
Sebo 1:3 Soja		X	X		
Sebo 0:1 Soja	X	X	X		

3.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Metóxido de sódio 30% em etanol proveniente da empresa Biofuga;
- Etanol PA 95% (NEON);
- Eter Etílico PA (NEON);
- Metanol Anidro PA (Anidrol);
- Hidróxido de Potássio PA (NEON);
- Água destilada;
- Indicador Fenolftaleína.

3.2 Equipamentos

Para a realização dos experimentos foram utilizados os equipamentos descritos a seguir:

- Balança analítica (marca Shimadzu);
- Chapa aquecedora com controle de temperatura e agitação magnética;
- Estufa;
- Rotaevaporador;
- Bomba de filtração a vácuo.

3.3 Análises da Matéria-prima

Inicialmente realizou-se teste de umidade e de acidez nas amostras de sebo bovino e óleo de soja. O teor de umidade foi medido em duplicata colocando-se uma alíquota da amostra em estufa a 100 °C em cadinho de porcelana previamente tarado que foi mantido em estufa até que atingisse massa constante. A amostra foi sendo pesada até obter massa constante.

Já a análise de acidez foi feita conforme a norma ABNT NBR 11115. Nesta norma calcula-se a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar uma grama da amostra. Ou seja, quanto maior a quantidade de hidróxido de potássio requerida, maior a acidez e conseqüentemente maior a quantidade de ácidos graxos livres na amostra.

Figura 5: Amostras de óleo de soja (esquerda) e sebo bovino (direita) para o teste de umidade.



O ensaio de umidade foi realizado no sebo bovino e no óleo de soja, enquanto o índice de acidez foi medido no sebo bovino, no óleo de soja e nas misturas dos dois componentes.

3.4 Transesterificação Simples (I)

Foram realizadas reações de transesterificação do sebo bovino misturado com óleo de soja a fim de comparar o rendimento de misturas de diferentes proporções. As proporções mássicas sebo:soja utilizadas foram: sebo 0:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 1:1 soja, sebo 3:1 soja, sebo 0:1 soja.

A quantidade de gordura a ser transformada em biodiesel foi de 50 g. O álcool utilizado foi metanol numa razão molar de 6:1 mais um excesso de 10% do álcool. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio 30% em metanol. Adicionou-se o catalisador na proporção de 1% em massa.

A reação ocorreu na temperatura de 62 °C, com agitação constante em um balão de fundo chato, aquecido em banho-maria por uma chapa aquecedora com agitação magnética. A agitação é necessária pois ao adicionar metanol e metóxido de sódio à gordura forma-se um sistema bifásico. Uma das fases desse sistema é composta de gordura e a outra é composta de metanol misturado com catalisador. Levando em consideração que a reação só ocorre na interface do metanol com a gordura/óleo (TEIXEIRA et al., 2009), com agitação forma-se uma suspensão com maior área gordura-metanol e com isso é possível aumentar a dinâmica reacional.

Estudos mostram que na temperatura de 62 °C em 25 minutos a reação de transesterificação para a produção de biodiesel já está completa (IŞLER et al., 2010). Sendo assim, foi determinado como tempo reacional 25 minutos mais 5 minutos de segurança, resultando um total de 30 minutos.

Sobre o balão foi conectado um condensador a fim de que caso o metanol evaporasse ele passasse pelo condensador, voltando a sua forma líquida e retornando ao balão. A figura 6 ilustra o sistema reacional.

Figura 6: Sistema reacional para conversão de sebo bovino/óleo de soja em biodiesel.



Após o período de 30 minutos os produtos formados foram colocados em um funil de decantação e permaneceram no mesmo por 24 horas para que ocorresse a separação das fases. Formaram-se duas fases, uma rica em biodiesel e outra rica em glicerina. Após separado, o biodiesel foi colocado num rotaevaporador com o objetivo de retirar o metanol residual do combustível.

Depois da etapa de separação do metanol foi feita uma etapa de lavagem. Para a lavagem utilizou-se água destilada morna (ÇOLAK; ZENGİN; OZGUNAY, 2005). Colocou-se o biodiesel e a água em iguais proporções num funil de decantação. Após agitação, aguardou-se a separação das fases e em seguida retirou-se a fase aquosa. Esse processo foi feito em triplicata. Por fim, o biodiesel foi colocado em chapa aquecedora com agitação para evaporação da água restante.

A massa do biodiesel obtido após a etapa de secagem foi registrada e o rendimento calculado pela equação:

$$\eta = \frac{mb}{mg} \times 100$$

Sendo:

mb: massa de biodiesel formado

mg: massa da gordura utilizada na reação

3.5 Esterificação seguido por Transesterificação (II)

Neste ensaio foi realizada primeiramente uma reação de esterificação no sebo bovino com o objetivo de reduzir a acidez do mesmo, para posteriormente ser executada a reação de transesterificação por catálise básica sem grandes perdas de rendimento.

A reação de esterificação foi realizada com o mesmo sistema reacional do item anterior (Figura 6). O tempo de reação foi determinado como sendo uma hora, na temperatura de 60 °C. Como reagentes utilizou-se sebo bovino e metanol na razão molar de metanol 30:1 sebo com 10% de excesso de metanol. Ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador na quantidade de 5% em massa (GETAHUN; GABIYYE, 2018).

Após a reação de esterificação mediu-se a acidez do produto obtido com o objetivo de verificar a eficiência da etapa de esterificação. O teste de acidez foi realizado conforme a norma ABNT NBR 11115.

Foi feita então a reação de transesterificação da amostra utilizando o sistema reacional citado (figura 6) com as mesmas proporções de reagentes descritas no tópico 3.4. O metanol foi adicionado numa razão molar de 6:1 mais um excesso de 10% do álcool. Como catalisador foi utilizado metóxido de sódio 30% na proporção de 1% em massa. As condições reacionais também foram as mesmas descritas no tópico 3.4, ou seja, a reação ocorreu na temperatura de 62°C, com agitação constante e um tempo reacional de 30 minutos.

A amostra permaneceu em repouso até esfriar e quando atingiu a temperatura ambiente foi filtrada pois havia uma grande quantidade de sólidos em suspensão. Após a filtração colocou-se o filtrado em um funil de separação onde foram separadas as fases. O filtrado era composto por duas fases. Em uma havia biodiesel solubilizado com água e metanol, já no outro havia glicerina e impurezas dissolvidas.

Após ser obtida a fase de biodiesel, foi feita a remoção do metanol por meio de lavagem, seguido de secagem e pesagem do biodiesel da mesma forma descrita após a etapa de transesterificação no tópico 3.4.

3.6 Transesterificação em Duas Etapas (III)

Para a realização da reação de esterificação em duas etapas do sebo bovino adicionou-se primeiramente 50 g da gordura animal e metanol como reagentes. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio. A proporção de cada componente usada foi 10:1 razão molar de metanol:gordura animal e 2,22% em massa de metóxido de sódio em relação ao sebo bovino. A reação foi realizada numa temperatura de 65°C, em um tempo de 30 minutos (GUZATTO; MARTINI; SAMIOS, 2011).

Após passados 30 minutos de reação adicionou-se ao sistema mais 72% em massa de metanol em relação ao sebo e 2% em massa de ácido sulfúrico para que esse agisse como catalisador. O tempo da segunda etapa reacional foi de 90 minutos, a uma temperatura de 65 °C (GUZATTO; MARTINI; SAMIOS, 2011).

Realizada a reação, a emulsão contendo biodiesel foi filtrada a vácuo, ainda a quente, para que fosse possível remover os particulados formados. Após a etapa de filtração colocou-se o filtrado líquido num funil de decantação, e a fase contendo biodiesel foi lavada três vezes com água destilada, seca e pesada como descrito no tópico 3.4.

3.7 Armazenamento e Análise visual das Amostras de Biodiesel Obtidas

Após a síntese do biodiesel, todas as amostras do combustível obtidas foram congeladas para posterior comparação. Sobre as características comparou-se visualmente a cor, a translucidez e o comportamento das amostras quando expostas a baixas temperaturas.

4 Resultados

Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos. Primeiro apresenta-se a caracterização da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, ou seja, os resultados das análises de umidade e acidez do sebo bovino e do óleo de soja. Posteriormente estão apresentados os resultados dos rendimentos obtidos nos processos de transesterificação simples (I), esterificação seguida de transesterificação (II) e transesterificação em duas etapas (III), assim como um comparativo entre os resultados. Por fim encontra-se a comparação visual entre as amostras sintetizadas pelos processos I, II e III.

4.1 Caracterização das Matérias-primas

Como caracterização das matérias-primas realizou-se ensaios de umidade e acidez nas amostras que seriam posteriormente usadas para a geração do biodiesel. A análise de umidade foi feita somente no óleo de soja e no sebo bovino, enquanto a análise de acidez foi realizada também em misturas das duas matérias-primas. A figura 7 representa o óleo de soja e o sebo bovino antes de serem misturados e os resultados das análises se encontram na tabela 3.

Figura 7: Sebo bovino à esquerda e óleo de soja à direita.



Tabela 3: Umidade e acidez das amostras utilizadas como matéria prima para a produção de biodiesel.

Composições	Umidade (% em base úmida)	Acidez (mg KOH/g amostra)
Sebo 1:0 Soja	0,62	13,62
Sebo 3:1 Soja	-	9,24
Sebo 1:1 Soja	-	6,55
Sebo 1:3 Soja	-	4,08
Sebo 0:1 Soja	0,09	0,90

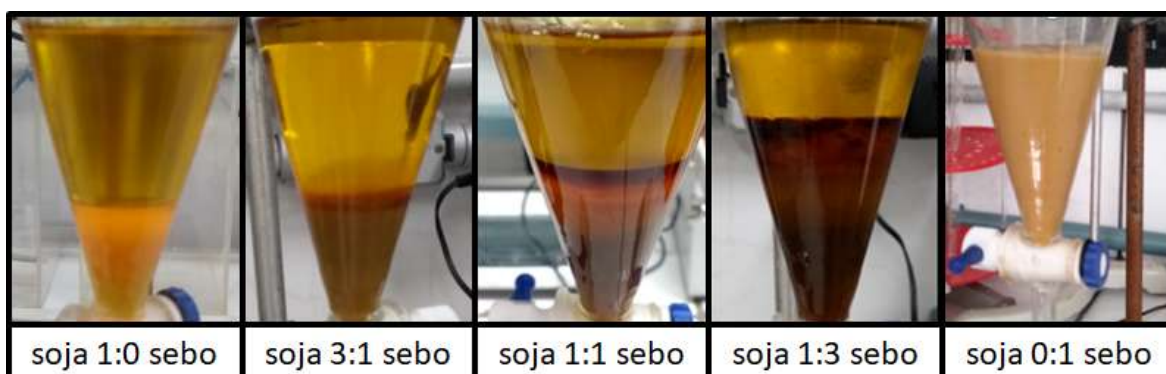
Apesar de os valores obtidos na análise de umidade serem baixos, o ideal para obter o máximo de rendimento possível seria um valor de umidade menor que 0,06% (ONG et al., 2013; ÇOLAK; ZENGIN; OZGUNAY, 2005). Foi considerado, nesse trabalho, que a quantidade de água presente no sebo bovino e no óleo de soja não interferem no rendimento da reação de transesterificação das amostras.

Observando os valores de acidez obtidos, verifica-se que o sebo bovino possui uma acidez maior que o óleo de soja e observa-se que misturas dos dois possuem valores intermediários. Sendo assim, realizando uma reação de transesterificação simples dessas misturas, espera-se que quanto maior for a quantidade de sebo bovino na gordura inicial, menor o rendimento da reação.

4.2 Biodiesel obtido por Transesterificação Simples (I)

Como descrito no item 3.4, realizou-se a reação de transesterificação do sebo bovino misturado com óleo de soja em diferentes proporções. Observou-se que quanto maior a concentração de sebo bovino na gordura a ser transformado em biodiesel, maior era a fase formada por sabão na etapa de separação do biodiesel de outros subprodutos formados. Pode-se observar esse resultado na figura 8.

Figura 8: Produtos da reação de transesterificação utilizando como matéria-prima diferentes proporções de óleo de soja e sebo bovino.



A fase superior visualizada nos funis de decantação é o biodiesel, o sabão fica no entremeio e a fase de baixo é a glicerina. Percebe-se que a fase de baixo tem uma cor mais escura que a de cima, comprovando que grande parte das impurezas ficam dissolvidas na fase rica em glicerina.

Quanto maior foi a quantidade de sebo bovino utilizado, mais opaca ficou a fase da glicerina. Esse fato decorre de que o sebo utilizado possui uma coloração mais escura que o óleo de soja usado. Sendo assim, o sebo bovino provavelmente continha uma maior quantidade de pigmentos e/ou impurezas que o óleo de soja. O rendimento das reações de transesterificação pode ser vistos na figura 9. Nota-se que quanto maior a porcentagem de óleo de soja na mistura inicial, maior o rendimento da reação.

Figura 9: Rendimento da reação de transesterificação simples (I) para as composições testadas de sebo bovino e óleo de soja.

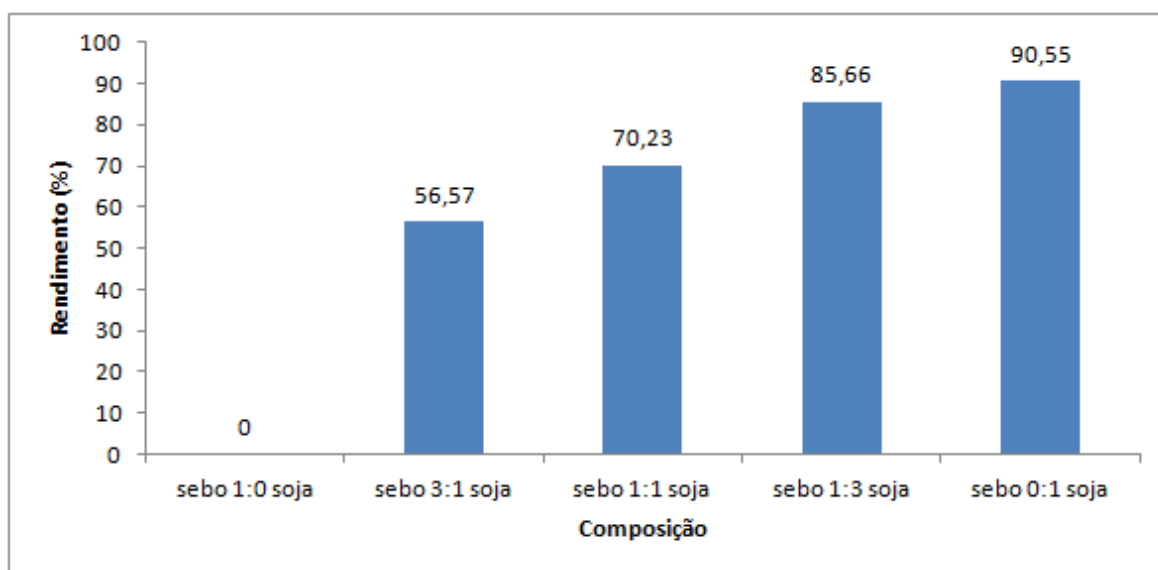
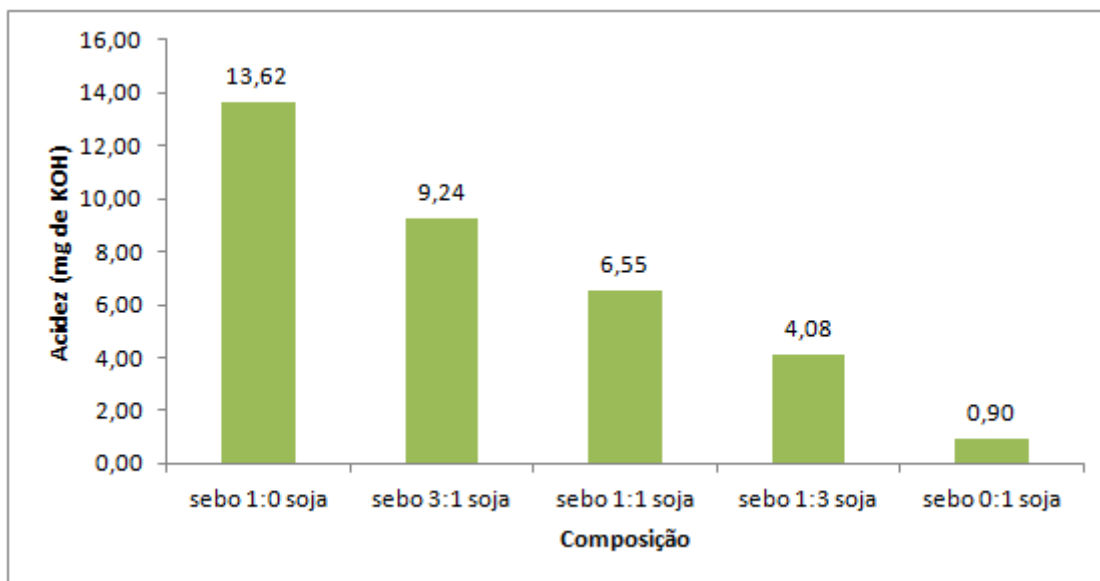


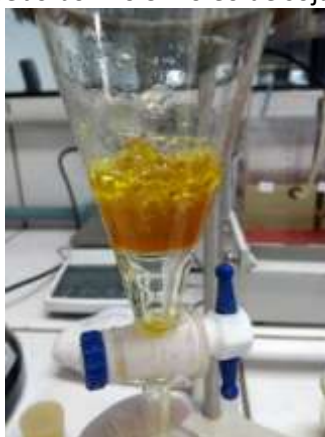
Figura 10: Acidez de amostras de diferentes composições utilizadas para a reação de transesterificação simples (I).



Pode-se observar na figura 8 que a reação de transesterificação simples (I) do sebo bovino puro produziu somente uma fase, e esta se mostrou pastosa, quase sólida. Como a glicerina e o biodiesel são líquidos à temperatura ambiente pode-se chegar a conclusão que o produto obtido a partir da tentativa de transesterificação simples (I) do sebo bovino possui em grande quantidade ou na totalidade produtos resultantes de reações de saponificação. Na prática não foi possível separar esses produtos do biodiesel, não sendo possível obter biodiesel a partir do sebo bovino puro com uma reação de transesterificação simples (I).

Já os produtos resultantes da transesterificação da mistura na proporção sebo3:1 soja formaram uma suspensão trifásica. Sendo assim, houve formação de biodiesel, glicerina e uma fase de sabão consideravelmente extensa. A fase resultante da saponificação da mistura está representada na figura 11.

Figura 11: Sabão formado na reação de transesterificação simples (I) utilizando uma mistura de sebo bovino 3:1 óleo de soja.



A mistura com a proporção sebo 1:1 soja, assim como a mistura na proporção sebo3:1 soja, formou um sistema trifásico, mas com uma fase de produtos resultantes de reações de saponificação menor. A fase rica em sabão da mistura sebo 1:1 soja após a reação de transesterificação simples (I) está representada na figura 12.

Figura 12: Sabão formado na reação de transesterificação utilizando uma mistura de sebo bovino 1:1 óleo de soja.



A mistura contendo sebo 1:3 soja formou uma fase de sabão que não foi possível de separar, mas pode ser visualizada juntamente com as outras duas fases na figura 8. E, por fim, a reação de transesterificação do óleo de soja puro não formou uma quantidade significativa de sabão.

Pode ser notado qualitativamente que amostras com maior porcentagem de sebo bovino possuíram uma maior formação de sabão, e do mesmo modo, quanto maior a porcentagem de sebo bovino, menor o rendimento da reação. A formação de sabão e a diminuição do rendimento da reação podem ser explicadas pela acidez das amostras. Quanto maior a proporção de sebo bovino, maior a acidez da gordura usada como

matéria-prima do biodiesel, resultando em uma maior quantidade de matéria-prima transformada em sabão ao invés de biodiesel.

Para calcular a porcentagem de sebo convertida em biodiesel, fixou-se hipoteticamente em 90,55% a conversão do óleo de soja em biodiesel para as misturas testadas. Para cada mistura, foi calculada a massa total de biodiesel obtida, multiplicando-se a massa total das matérias primas (50 g) pelo rendimento obtido experimentalmente (Figura 9). A massa de sebo convertida em biodiesel foi a diferença entre a massa total de biodiesel e a massa de óleo de soja multiplicada por 0,9055. As porcentagens de massa de sebo foram então obtidas (Tabela 4).

Tabela 4: Estimativa da quantidade de sebo convertido em biodiesel para as misturas sebo-óleo de soja.

Composição	massa total (g)	massa sebo (g)	massa soja (g)	Rendimento total da reação (%)	massa biodiesel total (g)	massa sebo convertido em biodiesel (g)	Sebo convertido em biodiesel (%)
sebo 1:0 soja	50	50	0	0	0	0	0
sebo 3:1 soja	50	37,5	12,5	56,57	28,285	16,9663	45,24
sebo 1:1 soja	50	25	25	70,23	35,115	12,4775	49,91
sebo 1:3 soja	50	12,5	37,5	85,66	42,83	8,8738	70,99

Observa-se que, se o caso hipotético representado na tabela 4 ocorresse, o rendimento da reação utilizando somente o sebo bovino como matéria-prima não seria nulo como verificado experimentalmente, pois os resultados indicam que na mistura com soja, o sebo bovino reage formando biodiesel. Pode-se colocar uma hipótese de que esse rendimento pode não ter ocorrido na prática pois não foi possível separar o biodiesel do sabão, uma vez que para maior a quantidade de sebo bovino utilizado, maior foi a quantidade de sabão formado.

O sabão faz com que se forme uma emulsão contendo o próprio sabão, biodiesel e glicerina, não sendo possível a separação desses três produtos por decantação. Quanto maior a quantidade sabão formado, maior a quantidade de biodiesel retido nessa fase. No caso da utilização de somente sebo bovino para a transesterificação simples (I) pode ter sido formada uma quantidade de sabão grande o suficiente para não ocorrer a separação da glicerina e do biodiesel.

Com isso comprova-se a importância de evitar ao máximo a formação de sabão, pois além de ter o desperdício da matéria-prima saponificada e não transesterificada, a formação de sabão impede a separação do biodiesel formado. Assim, outras condições reacionais foram testadas para favorecer a reação de transesterificação frente à de saponificação no sebo bovino.

4.3 Biodiesel obtido por Esterificação seguido por Transesterificação (II)

Foram realizadas reações de esterificação e posteriormente de transesterificação do sebo bovino puro para transformá-lo em biodiesel. Mediu-se a acidez da amostra após a primeira etapa reacional. Observa-se na tabela 5 que a acidez reduziu bastante de valor com a etapa de esterificação, atingindo um valor dentro do indicado para se obter um bom rendimento. Sendo assim, a etapa de esterificação mostrou-se eficaz como forma de reduzir a acidez do sebo bovino.

Tabela 5: Acidez do sebo bovino antes e após etapa de esterificação.

	Antes da esterificação	Após esterificação
Acidez do sebo bovino (mg KOH)	13,62	0,86

Após baixar a acidez do sebo bovino foi então realizada a etapa de transesterificação da amostra. Depois das etapas reacionais verificou-se que, ao contrário dos produtos obtidos anteriormente por transesterificação simples (I), haviam sólidos suspensos no produto reacional do processo II. Com os sólidos suspensos não é possível realizar a separação das fases, pois não há como diferenciar a interface biodiesel/glicerina. Sendo assim, foi feita uma filtragem à vácuo dos produtos a temperatura ambiente.

Figura 13: Biodiesel (camada superior) de sebo obtido por esterificação seguido por transesterificação (II) e sólidos decantados.



Figura 14: Sólidos resultantes das reações de esterificação seguido por transesterificação (II) de sebo bovino após serem filtrados.



Após a filtragem realizou-se a separação da fase líquida contendo biodiesel em um funil de decantação e as posteriores etapas de retirada do metanol, lavagem e secagem.

A etapa de separação das fases, tanto para descartar a fase rica em glicerina quanto para separar a água de lavagem foi mais rápida e obteve-se uma interface de melhor visualização se comparada às outras amostras que continham sebo bovino na matéria-prima de transesterificação. A facilidade em separar as fases pode ter ocorrido pela menor quantidade de sabão formado.

4.4 Biodiesel Obtido por Transesterificação em Duas Etapas (III)

Na reação de transesterificação do sebo bovino em duas etapas, após as etapas reacionais, foi necessária uma filtração dos produtos, pois haviam sido formados sólidos devido à reação de neutralização entre os catalisadores ácido e básico (Figura 15).

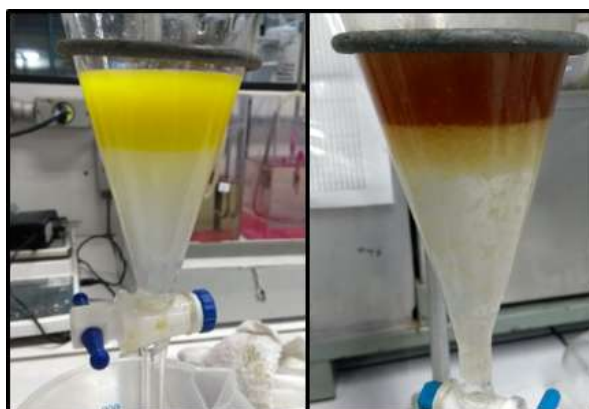
Figura 15: Sólidos resultantes da reação de transesterificação em duas etapas (II) do sebo bovino.



Após a etapa de filtração e decantação fez-se uma lavagem do biodiesel utilizando água morna. Ao contrário dos outros processos (I e II), em que a água era adicionada ao biodiesel e formavam-se duas fases bem distintas, ao ser adicionada água ao biodiesel formado com o processo III formaram-se três fases, sendo a fase intermediária composta por uma suspensão de água e biodiesel. A figura 16 mostra a lavagem do biodiesel de

sebo bovino, à esquerda vê-se o sistema bifásico da suspensão de lavagem da reação de transesterificação simples (I) utilizando como matéria prima sebo 3:1 soja e à direita vê-se o sistema trifásico do sistema de lavagem da reação de transesterificação em duas etapas (III).

Figura 16: Lavagem do biodiesel de sebo bovino: à esquerda encontra-se o sistema de lavagem da reação de transesterificação simples (I) utilizando como matéria prima sebo 3:1 soja, enquanto à direita esta representado um sistema trifásico do sistema de lavagem da reação de transesterificação em duas etapas (III).



A secagem do biodiesel obtido a partir da transesterificação em duas etapas também se mostrou mais demorada que a secagem do biodiesel proveniente da reação de transesterificação simples, provavelmente devido a grande quantidade de água que não foi possível ser separada e removida por decantação.

4.5 Rendimentos Obtidos com os Três Tipos de Rotas de Produção de Biodiesel

Os rendimentos obtidos nas reações de produção de biodiesel são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Rendimentos obtidos na produção de biodiesel.

Amostra	Rendimento (%)		
	Transesterificação simples (I)	Esterificação seguido de transesterificação (II)	Transesterificação em duas etapas (III)
sebo 1:0 soja	0	72,42	74,97
sebo 3:1 soja	56,57	-	-
sebo 1:1 soja	70,23	-	-
sebo 1:3 soja	85,66	-	-
sebo 0:1 soja	90,55	-	-

Pode-se perceber que apesar de a etapa de esterificação reduzir a acidez do sebo bovino (0,86 mg KOH) a um valor aceitável para a realização da etapa de transesterificação, o rendimento da reação de transesterificação da gordura animal (72,42%) foi inferior ao rendimento obtido pela transesterificação do óleo de soja (90,55%) com semelhante acidez. Isso pode ter ocorrido pois o sebo bovino deve ter uma quantidade maior de impurezas que o óleo de soja.

Utilizando o processo de transesterificação simples (I) não foi possível obter biodiesel proveniente de sebo bovino sem ser realizada alguma mistura com óleo de soja na matéria-prima. Entretanto, utilizando algum dos outros dois processos (II e III) foi possível formar biodiesel com rendimentos satisfatórios (cerca de 72%) utilizando como gordura somente o sebo bovino.

Além disso, observa-se que para obter um rendimento na transesterificação simples (I) parecido com os outros dois processos (II e III) é necessário utilizar uma mistura de sebo bovino 1:1 óleo de soja. Ao se comparar as três reações com rendimentos similares, constata-se que, utilizando a transesterificação simples (I), deve-se utilizar óleo de soja, que é um reagente nobre, e ao se utilizar a rota de transesterificação em duas etapas (III), requer-se um maior período reacional e com grande dificuldade na separação dos produtos. Sendo assim torna-se vantajosa a utilização de esterificação seguido por transesterificação (II).

4.6 Características do Biodiesel

A matéria-prima determina muitas das características do biodiesel, sendo uma delas a cor. O combustível deve ser um líquido translúcido e colorido, sendo que a sua cor pode variar de amarelo claro ao marrom escuro dependendo da matéria-prima empregada. Outra característica que varia conforme a matéria-prima é a densidade, tanto a frio como a temperatura ambiente (WOINAROSCHY, 2014).

As amostras de biodiesel obtidas nos ensaios usando somente transesterificação simples (I) estão na figura 17.

Figura 17: Biodiesel obtido a partir de transesterificação simples (I) usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.



Observa-se que o biodiesel obtido é um combustível translúcido de cor amarelo clara. Além disso, pode-se observar que quanto maior a quantidade de óleo de soja usado na matéria-prima, mais alaranjado é o biodiesel. Esse fenômeno pode ser melhor visualizado quando as amostras são congeladas (Figura 18).

Figura 18: Biodiesel obtido a partir do mecanismo de transesterificação simples após congelamento usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.



Além disso, pode-se notar que, quando as amostras são expostas a baixas temperaturas, quanto maior a quantidade de sebo bovino empregado na reação, mais densas elas se tornam e mais rapidamente solidificam. Assim comprova-se a sensibilidade do biodiesel proveniente do sebo bovino a baixas temperaturas. Esse fenômeno pode ser observado na figura 19.

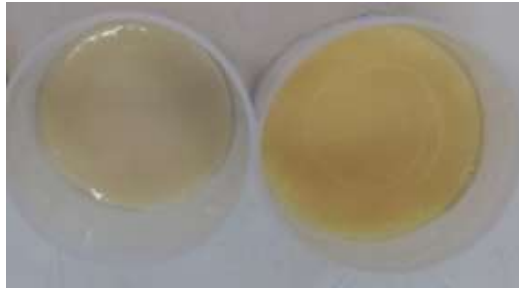
Figura 19: Biodiesel obtido a partir do mecanismo de transesterificação simples (I) após descongelamento usando como matéria-prima, da esquerda para a direita: sebo 3:1 soja, sebo 1:1 soja, sebo 1:3 soja, sebo 0:1 soja.



Se comparadas as características dos combustíveis obtidos pelas rotas II e III, observa-se que mesmo possuindo a mesma gordura (sebo bovino) como matéria-prima eles obtiveram cores diferentes entre si, sendo as duas cores mais claras que a cor do biodiesel proveniente do óleo de soja. Além disso, quando em temperatura ambiente os

dois combustíveis são líquidos e quando descongelados demoram mais tempo para liquefazer do que o biodiesel proveniente do óleo de soja. As amostras de biodiesel obtidas por esterificação seguida por transesterificação (II) e por transesterificação em duas etapas (III) estão representadas na figura 20.

Figura 20: Amostras de biodiesel congeladas, da esquerda para a direita: biodiesel proveniente do mecanismo de esterificação seguido por transesterificação (II) e biodiesel proveniente do mecanismo de transesterificação em duas etapas (III).



5 Conclusões

Realizando a reação de transesterificação simples (I) para o sebo bovino, o óleo de soja e mistura dos dois componentes verificou-se que quanto maior o teor de óleo de soja na matéria-prima, maior o rendimento. Do mesmo modo, quanto maior foi o teor de soja, menor a acidez da composição de matéria-prima. Sendo assim, pode-se dizer que a alta acidez do sebo bovino faz com que forme sabão, impedindo a separação da fase do biodiesel das demais fases da mistura dos produtos.

Se realizada uma etapa de esterificação no sebo bovino de alta acidez consegue-se reduzi-la a um valor indicado para posterior etapa de transesterificação. Entretanto, o rendimento da reação (72,44%) não é tão alto quanto o rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja puro com igual acidez (90,55%).

Se comparados os três tipos de reação investigados neste trabalho, tanto a reação de transesterificação em duas etapas (III) como a esterificação seguido por transesterificação (II) e a realização da transesterificação simples (I) utilizando como matéria-prima uma mistura de óleo de soja 1:1 sebo bovino, os resultados de rendimento são semelhantes. Entretanto, no caso em que o sebo bovino é misturado com óleo de soja utiliza-se um produto nobre como matéria-prima e no caso da transesterificação em duas etapas maior tempo reacional é requerido e com maior dificuldade na separação dos produtos. Sendo assim, o mecanismo que apresentou um melhor custo benefício é a esterificação seguida de transesterificação.

Em termos visuais, verificou-se que o biodiesel proveniente do sebo bovino é mais claro que o biodiesel proveniente do óleo de soja. Além disso, ele tende a ser mais viscoso em temperaturas baixas. Isso se deve ao alto número de insaturações presentes nos ésteres formados. Para solucionar esse problema pode-se usar biodiesel proveniente da gordura animal com outros tipos de biodiesel, como o proveniente do petróleo ou de alguma gordura vegetal.

6 Referências

ABNT – NBR 11115 Insumos- Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez.2014

ALI, Basit et al. Synthesis of novel graphene oxide / bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 171, n. April, p. 1801–1812, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.082>>

ALPTEKIN, Ertan; CANAKCI, Mustafa; SANLI, Huseyin. Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. **Fuel**, [s. l.], v. 95, p. 214–220, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.055>>

ANDRÉ, Paulo et al. Biodiesel production in Brazil : Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 42, p. 415–428, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.004>>

ARANSIOLA, E. F. et al. ScienceDirect A review of current technology for biodiesel production : State of the art. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 61, p. 276–297, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>>

BANKOVI, Ivana B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. [s. l.], v. 32, p. 238–254, 2014.

BHUIYA, M. M. K. et al. Second Generation Biodiesel : Potential Alternative to- Edible Oil-Derived Biodiesel. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 61, p. 1969–1972, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.054>>

ÇOLAK, S.; ZENGİN, G.; ÖZGÜNAY, H. Utilization of leather industry pre-fleshings in biodiesel production. **Journal- American Leather Chemists**, [s. l.], v. 100, n. 3, p. 137–141, 2005.

COSTA, O. Y. A. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** [s. l.], v. 21, p. 411–420, 2013.

ENCINAR, J. M. et al. Bioresource Technology Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 23, p. 10907–10914, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.068>>

ESPINOSA, Michele et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 90, n. 4, p. 570–575, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.001>>

FERNANDA, Naila et al. POTENCIAL DO SEBO BOVINO RONDONIENSE COMO MATÉRIA PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL EM ARIQUEMES – RO. [s. l.], n. 8, p. 1889–1899, 2012.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production through sulfuric acid catalyzed transesterification of acidic oil : Techno economic feasibility of different process alternatives. **Energy Conversion and Management** [s. l.], v. 174, n. August, p.

639–648, 2018.

GERALDES, Érica et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, [s. l.], v. 65, p. 680–691, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.09.062>>

GETAHUN, Eshetu; GABIYYE, Nigus. Experimental Investigation and Characterization of Biodiesel Production Experimental investigation and characterization of biodiesel production from leather industry fleshing wastes. **International Journal of Renewable and Sustainable Energy** [s. l.], n. January 2013, 2018.

GIAKOUMIS, Evangelos G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 50, p. 858–878, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.040>>

GUZATTO, Rafael; MARTINI, Tiago Luis De; SAMIOS, Dimitrios. The use of a modified TDSF for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 92, n. 10, p. 2083–2088, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.013>>

HE, Bang-quan. Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 60, p. 570–586, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.093>>

IŞLER, Asli et al. Transesterification reaction of the fat originated from solid waste of the leather industry. **Waste Management**, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 2631–2635, 2010.

KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR, Subrata; MUKHERJEE, Souti. Bioresource Technology Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 19, p. 7201–7210, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>>

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. El; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>>

LAURA, María et al. Biodiesel production by transesterification in two steps: Kinetic effect or shift in the equilibrium conversion. **Fuel Processing Technology** [s. l.], v. 181, n. July, p. 244–251, 2018.

MARTIN, H. Acceleration and simplification of separation by addition of inorganic acid in biodiesel production. [s. l.], v. 192, p. 390–395, 2018.

OLIVEIRA, Fernando C. De; COELHO, Suani T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], n. October, p. 0–1, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>>

ONG, L. K. et al. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 75, p. 11–20, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.018>>

RAFAEL, Victor; ALVES, Fernandes. 6^o CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS., n. 6, 2011.

SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 90, n. 4, p. 599–605, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.12.011>>

SANTOS, Andre L. F. et al. Bioresource Technology Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 15, p. 6157–6162, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.100>>

TEIXEIRA, Leonardo S. G. et al. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 90, n. 9, p. 1164–1166, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.008>>

TEIXEIRA, Leonardo S. G. et al. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. [s. l.], v. 34, p. 438–441, 2010.

WOINAROSCHY, Alexandru. Multiobjective optimal design for biodiesel sustainable production. **Fuel**, [s. l.], v. 135, p. 393–405, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.020>>