

# **OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DA PRODUÇÃO DE BLENDA PROVENIENTES DO REAPROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS: SEBO BOVINO E ÓLEO DE FRITURA.**

S. M. OLIVEIRA<sup>1</sup>, J. C. DALCOLLE<sup>2</sup>, L. A. FERREIRA<sup>3</sup> e N. C. PEREIRA<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3 e 4</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
osordnas@yahoo.com.br

**RESUMO** – O sebo bovino e o óleo de fritura surgem como uma grande alternativa de matérias-primas para produção de biodiesel. Além de possuir baixo custo, o óleo de fritura também auxilia na redução da acidez do sebo. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a formação de blendas para produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, visando-se obter ésteres etílicos a partir da reciclagem de resíduos. As matérias-primas passaram por um tratamento físico e em seguida foi realizada a caracterização físico-química do sebo e do óleo. As blendas foram produzidas variando as misturas de 1 a 24 g/mol totalizando 25 g/mol. As que permaneceram líquidas após 30 min à -5°C seguidas de 24 horas à 25° C foram caracterizadas de acordo com a metodologia para as análises de índice de acidez, teor de umidade, índice de saponificação e massa específica. As blendas foram caracterizadas e submetidas à reação de transesterificação, sendo utilizado o ácido sulfúrico como catalisador. As blendas denominadas de 1 a 5 apresentaram resultados dentro dos padrões exigidos pela ANP, com isso foi realizado a cromatografia à gás para verificar o rendimento de conversão ocorrido em cada reação e, assim, percebeu-se, que apenas a blenda número 3 obteve conversão superior a 96%, que é o exigido pela agencia. Conclui-se então, a partir dos resultados obtidos, a viabilidade de uso das blendas para a produção de ésteres etílicos, os quais podem ser classificados como biodiesel.

## **1. INTRODUÇÃO**

Discussões com desenvolvimento sustentável e futuro do planeta vêm conduzindo a busca por tecnologias que tenham uma preocupação no mínimo satisfatória com o meio ambiente, evitando aumentar os danos causados com lançamentos de gases poluentes na atmosfera e a degradação de áreas ambientais, visando ainda, a viabilidade econômica em suas gerações e buscando o apoio político necessário para a sua criação. Tal interesse tem se traduzido em pesquisas acadêmicas, industriais e incentivos governamentais por processos ecologicamente corretos e economicamente viáveis que consigam substituir com a mesma eficiência as já existentes, como é o caso dos biocombustíveis.

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente combustível fóssil e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (MAGALHÃES, 2010).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais, de gorduras animais ou óleos residuais de indústrias, restaurantes e domicílios, chamados de cocção; essas matérias-primas após tratamento adequado podem ser submetidas a uma reação química com um álcool e um catalisador produzindo biodiesel, o qual pode ser utilizado isoladamente ou então adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. No resto do mundo, a maior parte das fontes de energia vem de fontes energéticas não renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo.

A questão ambiental constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos. A produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis é mais do que uma alternativa energética; constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e autossustentado, baseado em dados concretos da realidade nacional e na integração do homem a uma realidade econômica em harmonia com o meio ambiente. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias e formas de aproveitamento dos resíduos gerados pelas agroindustriais tem ganhado cada vez mais espaço e se torna uma fonte para redução dos impactos ambientais. Com isso, uma forma de aproveitamento dos resíduos, em especial os gordurosos, é a produção biodiesel (QUIAN, 2010).

A partir disso, e da busca de outras matérias-primas para a produção do biocombustível, descobriu-se o sebo do boi, que até então não tinha grande utilidade, e era descartando poluindo o meio ambiente; o mesmo acontece com a cocção (óleo de fritura). Vem daí, a ideia de unir os dois produtos para a produção do biodiesel, pois além de ser reciclada, a cocção também serve para diminuir a acidez do sebo, sem a necessidade de produtos inorgânicos para essa finalidade. Essas matérias-primas apresentam um potencial de oferta surpreendente, superando as mais otimistas expectativas na produção de biocombustível, e com isso a utilização para a produção de biodiesel, que acaba se tornando uma ótima alternativa e que irá gerar benefícios incalculáveis para a natureza.

Deste modo, este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel por meio da formação de blendas de sebo bovino com óleo de fritura pelo processo de transesterificação, visando-se obter um biocombustível a partir da reciclagem de resíduos.

## **2. METODOLOGIA**

As matérias-primas passaram por tratamento e filtragem antes da caracterização. O sebo (1000 mL) foi dissolvido em 800 mL de éter de petróleo. A solução foi filtrada para remoção do material sólido e o solvente destilado em rotaevaporador 50°C sob vácuo (-700 mmHg). Já o

óleo de fritura após ser filtrado foi submetido em um sistema montado com um Kitassato sobre uma chapa aquecedora acoplado a uma bomba á vácuo, para homogeneização e secagem.

A caracterização das matérias-primas obteve-se a partir das análises, densidade feita pelo Densímetro digital Anton Paar modelo DMA 5000, Teor de Umidade pelo método ASTM D - 4377 , Teor de Acidez método AOAC-940-28 , Índice de saponificação pelo método AOCS Cd 3-52, Composição em ácidos graxos (cromatografia em fase gasosa). Concluída está etapa, foi efetuado o procedimento para formação das blendas: As misturas foram feitas em tubos de ensaio em diferentes proporções, variando a quantidade de óleo e sebo de 1 à 24g/mol obtendo no final cada blenda com 25g/mol da mistura. As mesmas foram agitadas manualmente para homogeneização e em seguida levadas para permanecerem em repouso em freezer a -5°C seguidas de 24 horas a 25°C, após este período, as misturas foram analisadas e selecionando as que permaneceram em estado liquido, definindo-as como as misturas ideais para este experimento, o que possibilitou a realização da reação de transesterificação em catalise ácida, sendo utilizado o ácido sulfúrico como catalisador e etanol como álcool.

Após o fim da reação, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 1000 mL e colocado em um rotaevaporador, para recuperar o álcool em excesso deixando apenas o produto reagido. Em seguida, o produto foi mantido em repouso em um funil de decantação de fases, onde foram separadas ambas as fases formadas, glicerina e ésteres. A glicerina é retirada, e os ésteres etílicos foram submetidos à lavagem no próprio funil de decantação com água destilada a 90°C, na razão 1:5 de água para o produto reacional. O funil foi agitado simulando a lavagem para a retirada de impurezas (álcool não reagido, catalisador e sabões formados durante a reação) por parte da água. Após repouso, a água por ser a fase mais densa ficará na parte inferior e o biodiesel na parte superior permitindo que fossem separadas a partir da decantação, e assim, a água impura foi removida e posteriormente descartada deixando somente os ésteres etílicos formado na transesterificação.

Terminada a lavagem, o produto foi submetido ao processo de secagem em estufa a 105°C por 3 horas, onde foi removidas possíveis gotículas de água que tenham permanecido em contato com o produto, para que assim fosse realizado as análises para controle de qualidade, o qual foi analisado: Cromatografia a gás para determinação dos ésteres, aspecto, índice de acidez, viscosidade a 40° C e teor de glicerol livre.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Inicialmente foi realizada a cromatografia em fase gasosa para identificar os ácidos graxos presentes, obtendo resultados de acordo com a Tabela 1. Conforme o já apresentado por, as matérias-primas apresentam como ácidos graxos predominantes no óleo e no sebo respectivamente, Ácido Linoleico (C18:2n6c) e Ácido Oleico (C18:1n9c).

Tabela 1 - Cromatografia em fase gasosa.

CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA			
ÓLEO DE FRITURA		SEBO BOVINO	
Ácido graxo	%	Ácido graxo	%
Ácido Mirístico (C14:0)	0,4	Ácido Mirístico (C14:0)	1,4
Ácido Palmítico (C16:0)	11,6	Ácido Palmítico (C16:0)	21,1
Ácido Palmitoléico (C16:1)	0,6	Ácido Palmitoléico (C16:1)	5,5
Ácido Esteárico (C18:0)	3,6	Ácido Esteárico (C18:0)	26,3
Ácido Oleico (C18:1n9c)	22,4	Ácido Oleico (C18:1n9c)	42,2
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	51,9	Ácido Linoleico (C18:2n6c)	2,3
Ácido Linolênico (C18:3n3)	8,7		
Ácido Erúico (C22:1n9)	0,8		

Conforme apresentado nesses resultados e de acordo com apresentado por ALBA (2010), percebe-se uma alta concentração dos óleos oleico e linoleico, representando aproximadamente 60% do total dos principais ácidos graxos identificados.

Em seguida foi realizado o acompanhamento mensal durante doze meses das matérias-primas para que pudessem ser verificadas possíveis alterações. De acordo com apresentado na Tabela 2, Os resultados ilustram que o índice de acidez e o teor de umidade no óleo de fritura estão abaixo do limite considerado aceitável para produção de biodiesel (2 mg KOH/g óleo e 0,5 %, respectivamente, segundo Portaria 042/2004 da ANP).

Tabela 2. Caracterização mensal do óleo de fritura.

Caracterização óleo de fritura				
	Umidade (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	Densidade (g/mL)
Dez	0,110	1,15 ± 1,12	201,0 ± 1,15	0,917744
Jan	0,180	1,19 ± 0,03	201,99 ± 0,39	0,913703
Fev	0,188	1,22 ± 0,06	194,97 ± 2,26	0,91668
Mar	0,133	1,20 ± 0,04	201,29 ± 2,09	0,92222
Abr	0,113	1,19 ± 0,04	197,36 ± 3,15	0,917840
Mai	0,196	1,27 ± 0,02	197,12 ± 4,50	0,916756
Jun	0,262	1,39 ± 0,02	198,71 ± 1,40	0,915388
Jul	0,195	1,30 ± 0,05	197,21 ± 1,55	0,918860
Ago	0,152	1,25 ± 0,05	198,71 ± 1,40	0,907521
Set	0,143	1,18 ± 0,03	189,76 ± 4,40	0,907758
Out	0,112	1,15 ± 0,09	190,54 ± 1,20	0,896789
Nov	0,125	1,20 ± 0,01	200,99 ± 1,30	0,899978

Já para o sebo de boi, os dados de índice de acidez mostram que sua taxa tem um valor consideravelmente alto ao estabelecido pelas normas brasileiras para produção de

biocombustível; conforme mostra a Tabela 3 (2 mg KOH/g óleo segundo Portaria 042/2004 da ANP).

Tabela 3 – Caracterização mensal do sebo bovino.

Caracterização Sebo bovino				
	Umidade (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	Densidade (g/mL)
Dez	0,102	11,98 ± 0,65	210,0 ± 0,62	0,896151
Jan	0,137	14,39 ± 0,43	201,49 ± 0,89	0,896156
Fev	0,152	19,54 ± 0,84	198,46 ± 5,45	0,898821
Mar	0,162	20,12 ± 1,77	212,89 ± 1,31	0,892359
Abr	0,176	20,7 ± 1,44	211,38 ± 2,09	0,896786
Mai	0,230	20,96 ± 1,60	201,19 ± 2,09	0,897236
Jun	1,754	23,47 ± 1,27	197,54 ± 2,65	0,897800
Jul	1,890	23,59 ± 1,20	200,07 ± 1,42	0,895482
Ago	0,219	21,88 ± 0,03	213,71 ± 2,71	0,895666
Set	0,202	20,84 ± 0,38	196,61 ± 7,46	0,893456
Out	0,198	20,71 ± 0,45	190,57 ± 3,96	0,905478
Nov	0,197	18,17 ± 0,95	196,41 ± 0,30	0,909874

Já para o sebo de boi, os dados de índice de acidez mostram que sua taxa tem um valor consideravelmente alto ao estabelecido pelas normas brasileiras para produção de biocombustível

O estado físico a temperatura ambiente da blenda durante seu processamento é de grande importância tecnológica para avaliar a viabilidade do projeto, especialmente em operação batelada, onde, a energia será necessária em cada repetição no aquecimento e transporte de matérias-primas.

As blendas foram produzidas através da mistura em diferentes proporções de óleo de fritura e sebo de boi, de acordo com o procedimento já especificado na metodologia.

A temperatura ambiente determinada para o procedimento foi de 25 °C (Maringá, PR). Nessas condições as blendas com mais de 40% foram solidas. Misturas que apresentavam ponto de névoa, que é quando o primeiro sólido surge, foram descartadas (entre 29 e 39% de sebo), pois o interesse do projeto é para as que apresentassem estado líquido após o procedimento descrito. Isso ocorreu com as blendas com menos de 28% de sebo, conforme representado na Tabela 4.

Tabela 4 - Proporção das blendas Óleo de fritura:Sebo bovino

Blenda	Proporção Cocção:Sebo	Estado físico	Blenda	Proporção Cocção:Sebo	Estado físico
1	24:1	Líquido	13	12:13	Sólido

2	23:2	Líquido	14	11:14	Sólido
3	22:3	Líquido	15	10:15	Sólido
4	21:4	Líquido	16	9:16	Sólido
5	20:5	Líquido	17	8:17	Sólido
6	19:6	Líquido	18	7:18	Sólido
7	18:7	Líquido	19	6:19	Sólido
8	17:8	Pastoso	20	5:20	Sólido
9	16:9	Pastoso	21	4:21	Sólido
10	15:10	Pastoso	22	3:22	Sólido
11	14:11	Sólido	23	2:23	Sólido
12	13:12	Sólido	24	1:24	Sólido

.Sabendo que o responsável pela elevação do índice de acidez na mistura é o sebo bovino, e da influência dessa variável na conversão foi efetuada a caracterização dessas blendas conforme Tabela 5.

**Tabela 5 – Caracterizações das blendas líquidas selecionadas.**

Caracterização das blendas				
	Umidade (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	Densidade (g/mL)
Blenda 1	0,139	2,48	169,11± 0,32	0,892489
Blenda 2	0,140	3,03	173,79± 0,24	0,893112
Blenda 3	0,138	3,84	180,80± 0,54	0,894025
Blenda 4	0,139	4,66	179,28± 0,13	0,900252
Blenda 5	0,136	5,21	181,35± 0,25	0,911123
Blenda 6	0,137	6,09	185,93± 0,43	0,922187
Blenda 7	0,134	6,65	184,68± 0,39	0,925897

A partir das caracterizações das blendas selecionadas, foi realizada a transesterificação das mesmas para verificar quais conseguiriam realizar a conversão e se poderiam ser classificadas como Biodiesel. Após a reação efetuou-se então as análises para controle de qualidade dos ésteres etílicos produzidos.

Com a descoberta da melhor mistura, teremos resultado de qualidade obtida a partir da reciclagem de resíduos que possuem finalidades ainda incertas no âmbito ambiental.

De acordo com as análises realizadas obtemos os seguintes resultados, apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados das análises para controle de qualidade dos ésteres etílicos produzidos.

Análises Ésteres Etílicos						
	Aspecto (L)	Umidade (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	Viscosidade Cinemática a 40°C (Mm²/s)	Densidade (g/mL)	Glicerol Livre (%)
*ANP	L	0,500 máx.	0,500 máx.	3,0-6,0	0,850- 0,900	0,02
**EEB 1	L (23°C)	0,230	0,205 ± 0,05	3,5	0,885180	0,009
**EEB 2	L (23°C)	0,215	0,284 ± 0,08	4,3	0,877204	0,014
**EEB 3	L (25°C)	0,214	0,315 ± 0,02	5,2	0,881831	0,011
**EEB 4	L (24°C)	0,206	0,398 ± 0,03	4,9	0,876478	0,016
**EEB 5	L (24°C)	0,178	0,428 ± 0,09	5,6	0,878012	0,018
**EEB 6	L (25°C)	0,153	0,499 ± 0,07	5,4	0,876133	0,036
**EEB 7	L (25°C)	0,134	0,521 ± 0,06	5,8	0,877711	0,042

Com base nos valores apresentados na tabela percebe-se que as blendas de 1 à 5 tiveram resultados satisfatórios e dentro dos padrões de análise para controle de qualidade exigidas pela ANP, resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, no entanto, as blendas 6 e 7 apresentaram resultados para índice de acidez e teor de glicerol livre acima dos limite, sendo assim, descartadas as misturas com porcentagens acima de 20%.

Foi realizada a cromatografia para verificar e analisar a se realmente ocorreu à conversão durante a reação de acordo com a Figura 1.

Conforme verificado, as 5 blendas produziram os mesmos ésteres, ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico, porem, em concentrações diferentes, como apresentado por MAGALHÃES (2010). De acordo com a quantidade de sebo presente em cada blenda variou a quantidade de ácido presente em sua reação.

A partir disso, foi analisado o rendimento para as 5 primeiras blendas, obtendo resultados apresentados na tabela 7. Levando em consideração o fato de que o rendimento de produção diminui quando utilizada matérias-primas com índice de acidez superior a 3%, podemos determinar que as misturas ideais de acordo com este projeto são as blendas com até 12 % de sebo.

Tabela 7 – Rendimento das blendas na produção de ésteres etílicos.

Amostras	Rendimento Bruto (%)	Rendimento Purificado por Lavagem (%)	Perdas (Lavagem %)
Blenda 1	97,5	93,5	4
Blenda 2	94,6	85,4	9,2
Blenda 3	99,5	96,7	2,8
Blenda 4	94,1	90,2	3,9
Blenda 5	90,3	82,7	7,5



De acordo com os resultados apresentados na tabela, foi possível verificar o rendimento obtido em cada conversão e quais encontraram dentro dos padrões exigidos pela ANP. Para ser considerado biodiesel o rendimento final, após purificação, deve ser de pelo menos 96,5 %. Isso ocorre apenas na reação feita com a blenda numero três, concluindo que ela foi a única capaz de atingir todas as exigências da ANP para as análises realizadas neste trabalho, obtendo rendimento final depois de purificada de 96,7%, superior ao exigido.

Se relacionarmos com o trabalho desenvolvido por MAGALHÃES (2010), onde o rendimento da reação de transesterificação feita a partir de blendas de sebo bovino e óleo de soja, foi de apenas 64%, conseguiremos perceber o potencial que essas matérias-primas possuem unificadas.

#### **4. CONCLUSÃO**

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que as blendas obtidas foram viáveis para a produção do biodiesel, apresentando-se uma nova matéria-prima para a produção de um biocombustível que estejam dentro dos padrões de exigência e qualidade.

Enfim, a produção de blendas líquidas que tenham grande eficiência comparada aos outros tipos de matéria prima é possível. As misturas que permaneceram em estado líquido foram analisadas no cromatógrafo e apresentaram bons resultados com características que viabilizam a produção de um biocombustível de qualidade. O biodiesel produzido atendeu por fim a todos os quesitos exigidos para utilização como biocombustível líquido dentro das normas nacionais, atingindo o objetivo deste trabalho. Este tipo de produção de blendas em escala industrial tem potencial para ser um investimento promissor que agrega grande valor econômico e socioambiental.

#### **6. REFERÊNCIAS**

ALBA, Marcelo J. Caracterização do sebo bovino e do óleo A1 utilizados como combustíveis em caldeiras para geração de vapor. Belo Horizonte: *4º Congresso da RBTB, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e Biodiesel*, lavras: UFLA, (2010) 81 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, 4a edição, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MAGALHÃES, FABIO CARVALHO. Blenda sebo/soja para produção de biodiesel: proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para agricultura familiar, 2010. 77p.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z.; Preparation of biodiesel from jatropha curcas L. oil produced by two phase solvent extraction. *bioresource technology* 2010, 101, 18, 7025-7031.