



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**

**CAMPUS DE ERECHIM**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**JONATAN DAVI GAEDICHE**

**VIABILIDADE TÉCNICA NO REUSO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ALIMENTO E ENERGIA NA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

**ERECHIM, RS 2020**

**JONATAN DAVI GAEDICHE**

**VIABILIDADE TÉCNICA NO REUSO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ALIMENTO E ENERGIA NA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito defesa do projeto.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Clarissa  
Dalla Rosa  
Coorientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Gean  
Delise L. P. Vargas

**ERECHIM, RS 2020**  
**FICHA CATALOGRÁFICA**

**JONATAN DAVI GAEDICHE**

**VIABILIDADE TÉCNICA NO REUSO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
ALIMENTO E ENERGIA NA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS. Para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, defendido em banca examinadora em \_\_\_\_/\_\_\_\_/ 20\_\_\_\_.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Clarissa Dalla Rosa  
Coorientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Gean Delise L. P. Vargas

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Erechim, RS

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Arivaldo e Irene e as minhas irmãs Vanderléia e Fernanda pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora professora Clarissa Dalla Rosa, por todo conhecimento que me foi passado, pela paciência, dedicação com esse trabalho e também pela oportunidade de ingressar no programa de pós-graduação.

À minha coorientadora professora Gean Delise Leal Pasquali Vargas pelos ensinamentos dicas e sugestões que me forma passados.

Aos professores do programa de pós-graduação pela dedicação nas disciplinas ministradas, orientação e conhecimento que me foi passado.

Aos técnicos do laboratório e ao colega Wesller que me auxiliaram nos trabalhos desenvolvidos em laboratório.

Aos meus colegas do mestrado, pelas experiencias compartilhadas, e trocas de ideias que fez a diferença na construção de todo o conhecimento adquirido ao longo do programa.

## RESUMO

A busca por novas fontes de energia renováveis desencadeou uma série de pesquisas voltadas ao processo de produção de biodiesel. Em meio a essas pesquisas, o cenário atual aponta um potencial na produção destes biocombustíveis com o aproveitamento de resíduos. Estes resíduos podem ser oriundos de gordura animal ou de processos produtivos. A produção de biodiesel a partir destas matérias primas, minimiza o uso de plantas oleaginosas de alto valor agregado, e retira o custo de tratamento destes resíduos, trazendo um caráter de sustentabilidade para toda a cadeia. O presente trabalho tem como principal objetivo, investigar dois diferentes resíduos oriundos do processo de produção de biodiesel, com a finalidade de reutilizar estes resíduos como matéria prima ao processo já existente. Os resíduos investigados foram cedidos por uma indústria de alimento e energia localizada na região do Alto Uruguai. Os resíduos apresentam características diferentes por serem originados em diferentes processos produtivos. O primeiro resíduo investigado foi coletado da estação de tratamento de efluentes na unidade da empresa em Porto Real - RJ e apresenta-se na cor marrom escura, caracterizado por apresentar uma carga ácida elevada. O segundo resíduo investigado foi coletado da estação de tratamento na unidade de Erechim – RS e apresenta-se na cor cinza, caracterizado por conter elevada concentração de água e resquícios de farelo de soja. Sobre a caracterização do resíduo da unidade de Porto Real, foram obtidos como resultados das análises 3% de umidade, 1577,29  $\mu\text{mol/ml}$  de ácidos graxos livres, 97,02% de óleos e graxas, 1,2 de pH. Estes resíduos passaram por diferentes etapas de pré-tratamento e foram submetidas a produção de biodiesel em escala de bancada de laboratório. O percentual de ésteres produzido em um ensaio preliminar utilizando hidróxido de sódio como catalisador foi de 62,9%. Para o resíduo coletado na unidade de Erechim, foram obtidos 94% de umidade. Essa elevada concentração de água é característica da esterificação enzimática utilizada no processo de refino do óleo de soja, que originou este segundo resíduo. A concentração de ácidos graxos livres encontrada foi de 115  $\mu\text{mol/ml}$ , Óleos e graxas 10,62%, 5,52 de pH. Os ensaios preliminares de produção de biodiesel apresentaram percentual de ésteres 87,40%. Estes resultados indicam que os resíduos tem potencial de reuso na produção de biodiesel e que estes ajustes devem ser feitos ainda no processo produtivo que gera esse resíduo, levando a um processo mais sustentável minimizando o impacto de geração de resíduos ao meio ambiente.

Palavras chave: Resíduo graxo, biodiesel, aproveitamento.

## ABSTRACT

The search for new renewable energy sources has triggered a series of researches focused on the biodiesel production process. In the midst of these researches, the current scenario points to a potential in the production of these biofuels with the use of waste. These residues may come from animal fat or from production processes. The production of biodiesel from these raw materials minimizes the use of high added value oilseed plants, and removes the cost of treatment of these residues, bringing a sustainability character to the entire chain. The main objective of this work is to investigate two different residues from the biodiesel production process, with the purpose of reusing these residues as raw material to the existing process. The investigated waste was transferred by a food and energy industry located in the Upper Uruguay region. The residues have different characteristics because they originate in different production processes. The first residue investigated was collected from the effluent treatment plant at the company's unit in Porto Real - RJ and is dark brown, characterized by having a high acid load. The second residue investigated was collected from the treatment plant at the Erechim - RS unit and is gray in color, characterized by containing high water concentration and soybean meal remnants. Regarding the characterization of the residue of the Porto Real unit, the results of the analyses were 3% moisture, 1577.29  $\mu\text{mol/ml}$  of free fatty acids, 97.02% of oils and greases, 1.2 pH. These residues underwent different pre-treatment stages and were submitted to biodiesel production on a laboratory bench scale. The percentage of esters produced in a preliminary assay using sodium hydroxide as catalyst was 62.9%. For the residue collected in the Erechim unit, 94% moisture was obtained. This high concentration of water is characteristic of the enzymatic esterification used in the refining process of soybean oil, which originated this second residue. The concentration of free fatty acids found was 115  $\mu\text{mol/ml}$ , Oils and greases 10.62%, 5.52 pH. The preliminary tests of biodiesel production showed a percentage of ethers 87.40%. These results indicate that the residues have the potential for reuse in biodiesel production and that these adjustments should still be made in the production process that generates this waste, leading to a more sustainable process minimizing the impact of waste generation on the environment.

Keywords: Fatty residue, biodiesel, utilization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCESSO PRODUTIVO PARA CADA TIPO DE GERAÇÃO DE BIODIESEL. ....	16
FIGURA 2 – FLUXO DO PROCESSO PRODUTIVO DE BIODIESEL. ....	17
FIGURA 3 – CONFIGURAÇÃO CONVENCIONAL DA PRODUÇÃO DE ÓLEO DE SOJA. ....	18
FIGURA 4 – FLUXO DE TRATAMENTO DO ÓLEO DE SOJA QUE ORIGINA O RESÍDUO RUE. ....	20
FIGURA 5 – FLUXO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DA INDÚSTRIA DE ALIMENTO E ENERGIA. ....	20
FIGURA 6 – RESÍDUO COLETADO NA UNIDADE DE PORTO REAL – RJ (RUPR). ....	21
FIGURA 7 – RESÍDUO COLETADO NA UNIDADE DE ERECHIM – RS (RUE). ....	22
FIGURA 8 – ÓLEO DE SOJA DEGOMADO. ....	22
FIGURA 9 – PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS RUPR E RUE. ....	24
FIGURA 10 – SISTEMA REACIONAL. ....	25
FIGURA 11 – RESÍDUO RUE LOTE 3 RESULTADOS TESTE PRÉ-TRATAMENTO. ....	30
FIGURA 12 – PROCEDIMENTO INICIAL DE CENTRIFUGAÇÃO DOS RESÍDUOS RUPR (A) E RUE (B). ....	31
FIGURA 13 – PROCEDIMENTO DE EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE E UMIDADE DO RESÍDUO RUE (LOTE 1,2 E 3). ....	32
FIGURA 14 – GORDURA EXTRAÍDA DO RESÍDUO RUE LOTES (1 E 2). ....	32



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICO DOS RESÍDUOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, COLETADOS NA UNIDADE DE PORTO REAL E ERECHIM E ÓLEO DE SOJA DEGOMADO. ....	27
TABELA 2 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DOS RESÍDUOS AVALIADOS, OBTIDOS A PARTIR DE ANÁLISE DE CGMS.....	28
TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL) PÓS REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E PERCENTUAL DE ÉSTERES DE BIODIESEL PRODUZIDOS.....	33
TABELA 4 – ANÁLISE DOS ÉSTERES DE BIODIESEL PRODUZIDOS A PARTIR DO RESÍDUO RUPR E RUE LOTES 2 E 3.....	35

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

RUPR - RESÍDUO COLETADO NA UNIDADE DE PORTO REAL

RUE - RESÍDUO COLETADO NA UNIDADE DE ERECHIM

AGL - ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SÍMBOLOS.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVO.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Cadeia Produtiva.....	15
3.2 Produção de biodiesel.....	16
3.3 Produção do óleo de soja.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Resíduos.....	19
4.2 Resíduo coletado na unidade de Porto Real – RJ (RUPR).....	21
4.3 Resíduo coletado na unidade de Erechim – RS (RUE).....	21
4.4 Óleo de Soja Degomado.....	22
4.5 Caracterização dos Resíduos Graxos.....	23
4.5.1 Teor de umidade.....	23
4.5.2 Óleos e graxas.....	23
4.5.3 Ácidos graxos livres.....	23
4.5.4 Perfil de ácido graxo.....	23
4.6 Pré-tratamento Residual.....	24
4.7 Reação de Transesterificação.....	25
4.8 Determinação de Ésteres Metílicos.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 Caracterização dos Resíduos Graxos.....	26
5.2 Pré-tratamento Residual.....	30

5.3	Reação de Transesterificação.....	33
6.	CONCLUSÃO.....	36
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	37

## 1. INTRODUÇÃO

Com a escassez dos combustíveis fósseis a produção de biodiesel cresce de forma significativa ano após ano, o expressivo crescimento da produção é perceptível desde o início dos anos dois mil onde ocorreu o forte estímulo da produção, essa demanda produtiva induziu de forma contínua pesquisas que visam novas fontes de matéria prima, reaproveitamento de resíduos com potencial para produção e qualidade do biodiesel (XIANG et al., 2019); (SINGH et al., 2020). É de conhecimento que no processo produtivo de biodiesel a quantidade de resíduos gerada expressa valores significativos (DHANKE; WAGH, 2019). Estudos revelam que toda a água utilizada no processo seguida de tratamento pode ser recuperada e reutilizada na produção, parte desse efluente gerado apresenta quantidades significativas de gordura que pode retornar a produção, fortalecendo assim a cadeia produtiva (PEREIRA et al., 2019).

No presente trabalho foram investigados dois tipos de resíduos cedidos pela indústria de alimento e energia localizada na região do Alto Uruguai. Esses resíduos originam-se do próprio processo da produção de biodiesel, fato que motivou a investigar as características desses resíduos como forma de reuso nos processos produtivos de geração de energia. Na indústria esses resíduos originam-se de processos distintos, e pela aparência é perceptível a diferença entre eles. O primeiro resíduo investigado apresenta-se na cor marrom escura e baixa concentração de umidade, identificado como resíduo coletado na unidade de Porto Real – RJ (RUPR). O segundo resíduo investigado apresenta-se na cor cinza escura, alta concentração de umidade, identificado como resíduo coletado na unidade de Erechim – RS (RUE).

O acúmulo desses resíduos acarretam danos ao meio ambiente necessitando tratamento para o descarte. O reaproveitamento dessa matéria promove a minimização de impactos ambientais e pode reduzir o custo da produção de biodiesel. Segundo informações cedidas por representantes da indústria esses resíduos gerados são destinados para uma estação de tratamento contratada que faz todo o processo de tratamento e descarte. Esse processo resulta em custo que por sua vez é agregado ao custo final da produção de biodiesel.

Com a finalidade de identificar o melhor processo de tratamento dos resíduos e preparo da matéria prima, a ponto de torná-la compatível para a produção, o procedimento adotado para ambos os resíduos foi similar. Centrifugação para remoção da umidade em excesso, secagem em estufa e dissolução. Da mesma forma, os mesmos métodos de caracterização foram adotados para ambos os resíduos, teor de umidade, determinação de óleos e graxas, índice de acidez e determinação do perfil ácido.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como principal objetivo, o estudo da viabilidade de produção de biodiesel através da transesterificação química utilizando como substratos ácidos graxos provenientes de diferentes etapas do processo produtivo de uma indústria de alimento e energia.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para realização destes estudos, alguns objetivos específicos foram delineados:

- Investigar resíduos da indústria com potencial para a produção de biodiesel.
- Caracterização dos dois resíduos investigados.
- Avaliação dos métodos de pré-tratamento aplicados a estes resíduos de forma a torna-los aptos a reação de transesterificação/esterificação para a produção dos ésteres.
- Avaliação dos parâmetros razão molar resíduo:metanol nas reações de produção de ésteres.
- Avaliação técnica de viabilidade de reuso destes resíduos.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O biodiesel no cenário atual recebe forte estímulo por ser uma fonte de energia renovável, além de suas características favoráveis ao ambiente a aceitação ocasionada pela crescente demanda fortalece o propósito de que o biodiesel poderá substituir o diesel (SINGH et al., 2019). Na produção de biodiesel o tipo de matéria prima e o processamento influenciam diretamente ao custo final do produto, somado a isso o tratamento de resíduos oriundos de toda a produção enaltece o custo operacional. Reduzir gastos no processo é sinônimo de fortalecimento da cadeia produtiva, e resíduos que apresentam potencial contribui na minimização desses gastos, sintetizando a degradação do meio ambiente (SINGH; VERMA, 2019). Dependendo somente de fontes provenientes de vegetais implica no aumento do custo da produção e contribui para a insegurança alimentar. Boa parte do resíduo gerado no processo de produção de biodiesel apresenta potencial para retornar à produção e fortalecer a cadeia

produtiva (TRAN et al., 2018). Em meio a esses resquícios a água residual expressa quantidades elevadas e a recuperação dessa água torna-se alternativa em reduzir o desperdício e depreciar gastos que agregam valor. A quantidade de águas residuárias oriundas da produção de biodiesel é elevada, e para o descarte o tratamento deve ser eficiente devido ao elevado conteúdo orgânico e inorgânico (DHANKE; WAGH, 2019). Outro fator relevante é a recuperação de óleos e graxas existentes no efluente residual, com tratamentos acessíveis é possível recuperar essa matéria que supostamente possa ser reutilizada como substrato (VIGNESH; BARIK, 2019). Na produção de biodiesel a quantidade de glicerol gerada supera os 10 % (p/p) chegando próximo a 20%. Com base nesses dados a demanda no mercado do glicerol é superada, e com a produção de biodiesel de forma crescente esse fato ocasiona acúmulo de águas misturada com glicerol. Métodos de tratamento das águas residuárias da produção de biodiesel, variam conforme a quantidade processada. Alguns estudos apresentam técnicas promissoras de tratamento individual que são: processos biológicos, eletrocoagulação, coagulação, adsorção e sistemas de células de combustível microbianas. No tratamento de águas residuárias os métodos biológicos apresentam ser eficientes, de baixo custo e menos agressivas ao meio ambiente (PEREIRA et al., 2019).

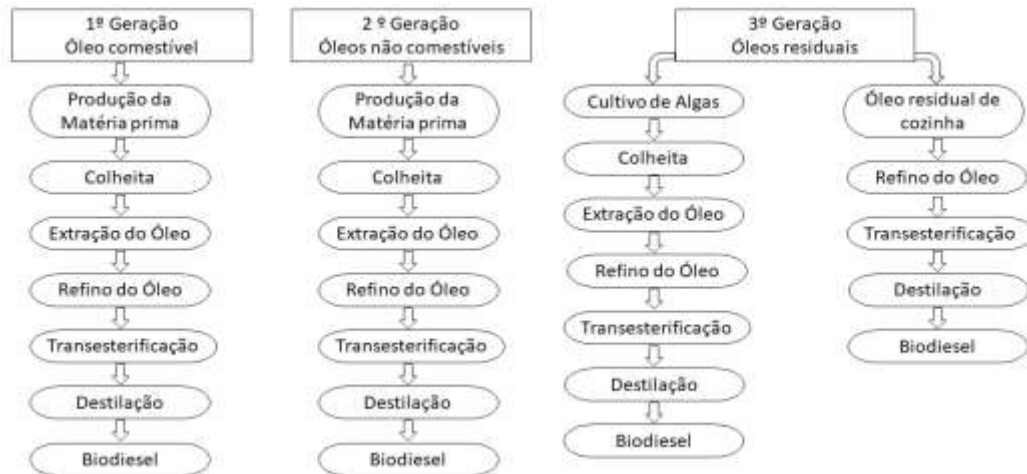
A seleção da matéria prima e a etapa de processamento interfere diretamente na qualidade do biodiesel. As propriedades do biodiesel estão associadas aos elementos existentes originários do seu processo de produção, como a glicerina, ácidos graxos, catalisador, álcool, água e matérias insaponificáveis. Para garantir a qualidade outros aspectos devem ser levados em consideração como a supervisão do processo e armazenagem do biodiesel. Previamente o biodiesel apresenta-se na cor clara e suas características devem ser similares a do diesel para seu uso ser eficiente que não comprometa o desempenho do motor a combustão (FONTOURA et al., 2019).

### **3.1 Cadeia Produtiva**

Mediante a novas fontes de matéria prima utilizadas para a produção de biodiesel o fortalecimento da cadeia produtiva é comprovado pelo aumento da produção de biodiesel que vem sendo apresentado ano após ano (TAYARI; ABEDI; RAHI, 2020). A evolução no processo produtivo proporcionou gerações de biodiesel que ao passar dos anos comprovou sua capacidade de suprir a demanda desse tipo de energia, de forma sustentável e de baixa degradação do meio ambiente (SURESH; JAWAHAR; RICHARD, 2018). Atualmente o

biodiesel é classificado como de primeira, segunda e terceira geração, o processo de produção para cada tipo de geração é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Processo produtivo para cada tipo de geração de biodiesel.



Fonte:(SINGH et al., 2019).

Analisando a Figura 1 é possível identificar as principais matérias primas utilizadas para cada geração de biodiesel. O biodiesel de primeira geração utiliza óleo comestível, sendo óleo de soja a principal fonte de matéria prima por ser um vegetal abundante em óleo e de produção em grande escala. Porém um ponto negativo do biodiesel de primeira geração é a disputa da produção com a cadeia alimentar, que acaba elevando o custo da produção de biodiesel e do próprio alimento produzido por esses vegetais oleaginosas. O biodiesel de segunda geração é produzido por óleo não comestível. Um fator favorável na produção é o cultivo desses vegetais que não requer cuidado específico para o cultivo e não compete com a cadeia alimentar, tornando-o economicamente viável a produção. Por outro lado, priorizar o cultivo desses vegetais acaba comprometendo o espaço do cultivo de vegetais comestíveis. O biodiesel de terceira geração é proveniente de algas e óleos residuais. Uma das vantagens da produção relaciona-se ao reaproveitamento de óleos residuais e não confronto com a cadeia alimentar, porém a desvantagem da produção é o custo elevado no tratamento e preparo do óleo para a produção (TAYARI; ABEDI; RAHI, 2020); (SURESH; JAWAHAR; RICHARD, 2018).

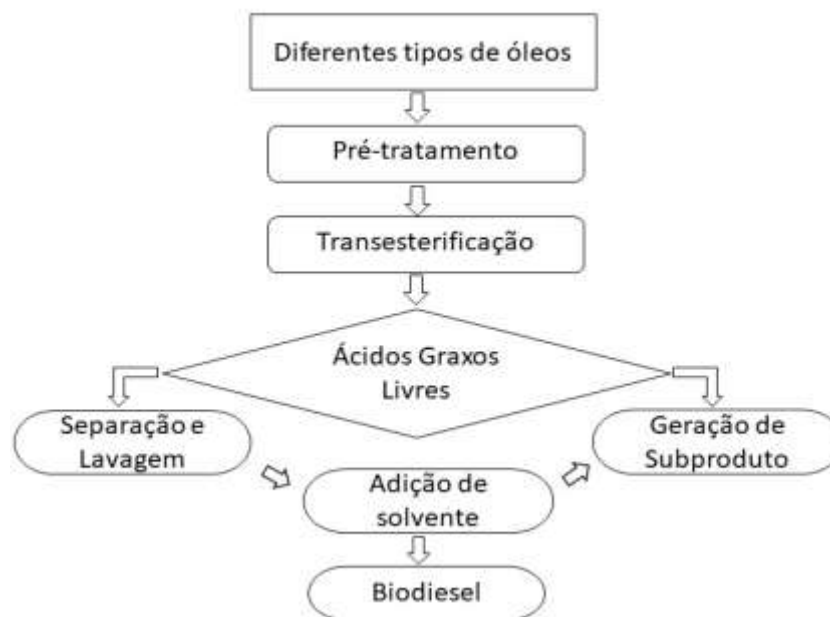
### 3.2 Produção de biodiesel

A elevada demanda de combustíveis fósseis desencadeou uma série de pesquisas relacionadas ao aprimoramento e eficiência da produção de combustíveis renováveis.



Rendimento da produção e baixa degradação ambiental torna-se foco dessas pesquisas na produção de biodiesel (MANAF et al., 2019). Com base no melhor rendimento produtivo a busca por novas fontes de matéria prima oriundas de resíduos industriais vem sendo investigadas ao passar dos anos, e nos dias de hoje ainda é vista como principal matéria a ser explorada por se tratar de um resíduo que pode ser reaproveitado possibilitando baixa degradação ambiental (SINGH et al., 2019). Para produção de biodiesel a matéria prima pode ser de origem vegetal oleaginosa ou gordura de origem animal, o procedimento pode ser por catalise química ou por transesterificação enzimática (MAHLIA et al., 2020). Na Figura 2 é apresentado o fluxo do processo da produção de biodiesel.

Figura 2 – Fluxo do processo produtivo de biodiesel.



Fonte: (REZANIA et al., 2019).

A principal matéria prima origina-se de vegetais oleaginosas e a sua escolha está relacionada as regiões de cultivo. Dentre os vegetais a principal fonte de matéria prima é a soja cujo o cultivo é abundante em diferentes regiões pelo mundo. O Brasil segundo maior produtor de soja, segue com a produção de biodiesel em constante crescimento e busca aprimorar o processo de produção, investigando novas fontes de matéria prima a ponto de minimizar impactos ambientais e também moderar o confronto com a cadeia alimentar ao utilizar a soja na produção de biodiesel (REZANIA et al., 2019).

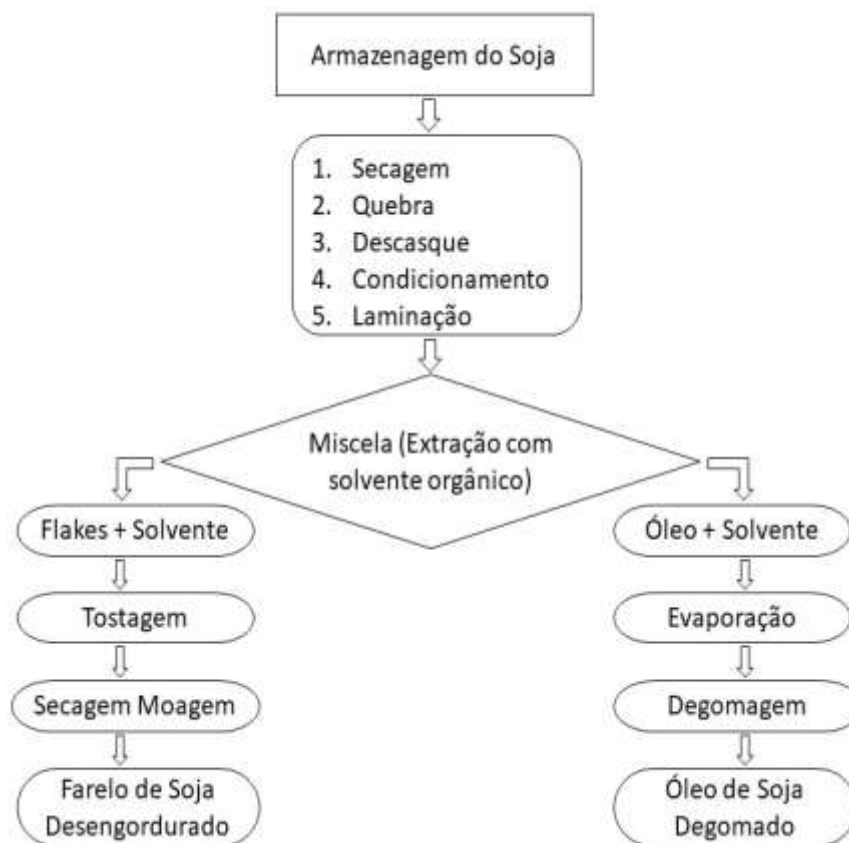
A qualidade do biodiesel produzido está relacionado ao tipo de matéria prima utilizada no processo, fatores relacionados a elevadas concentrações de AGL na matéria prima podem

comprometer a viscosidade cinemática do biodiesel produzido, a viscosidade cinemática é fundamental para as propriedades de fluxo do biodiesel relacionadas ao ponto de nuvem e de fluidez (LAPUERTA et al., 2018). Para contribuir na qualidade do biodiesel e obter bons rendimentos em ésteres, pré-tratamentos a ponto de minimizar concentrações elevadas de AGL existentes correntemente em matérias primas residuárias demonstram ser eficientes. Bem como a utilização de tipos de álcool de cadeia longa apresentaram bons resultados de conversão e qualidade do biodiesel (AKKARAWATKHOOSITH; KAEWCHADA; JAREE, 2019).

### 3.3 Produção do óleo de soja

Na produção de óleo de soja a nível industrial o processo utilizado é por extração com solvente, nesse procedimento o solvente usualmente utilizado é o hexano onde é misturado com óleo de soja, essa etapa do processo é denominada miscela. O procedimento convencional de produção de óleo de soja esquematizado na Figura 3 é similar para as diferentes sementes oleaginosas (KONG et al., 2018).

Figura 3 – Configuração convencional da produção de óleo de soja.



Fonte: (Industria de alimento e energia do alto uruguai, 2020).

Das sementes oleaginosas a soja é a principal fonte para produção de óleo, esse fato se deve ao elevado teor de óleo existente na semente. No processo convencional de produção de óleo de soja parte do hexano utilizado no processo é recuperado, porém, esse processo requer uma demanda elevada de energia com aquecimento da água para geração de vapor. Outro fator relevante no processo são as perdas de hexano na atmosfera, pelas tubulações, armazenagem e principalmente em águas residuais utilizada no processo. Estudos voltados para melhorias no processo convencional da produção de óleo de soja, focam em reduzir a quantidade de vapor utilizada e minimizar as perdas de hexano que proporcionam a degradação do meio ambiente (KONG et al., 2019). Na busca por um melhor rendimento de óleo e minimização de impactos ocasionados pelo processo convencional de prensagem e utilização de hexano na produção de óleo de soja, o processo de extração utilizando enzimas e água pode ser considerado um método de baixa degradação ambiental (CHENG et al., 2018).

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para este estudo foram investigados dois tipos de resíduos do processo de produção de biodiesel, cedido por uma indústria de alimento e energia da região norte do Alto Uruguai. A sede da empresa localiza-se no município de Erechim – RS e possui unidades produtoras de biodiesel em diferentes regiões do Brasil.

##### **4.1 Resíduos**

Neste capítulo trataremos sobre metodologia e os materiais a serem utilizados no desenvolvimento desta pesquisa. O primeiro resíduo investigado foi coletado da estação de tratamento de efluentes da unidade produtora de biodiesel localizada em Porto Real – RJ (RUPR). Esse resíduo origina-se do processo de produção de biodiesel que utiliza como substrato óleo residual de cozinha, a quantidade produzida desse resíduo é 30m<sup>3</sup>/mês e o custo para tratamento e destinação é de R\$ 120,00/tonelada, o que resulta em um gasto anual para empresa de aproximadamente R\$43.000,00/ano para tratamento e destinação desse resíduo. O segundo resíduo investigado foi coletado da estação de tratamento na unidade sede localizada em Erechim – RS (RUE). Deste resíduo foram coletados três lotes em um intervalo de tempo de 4 meses, não havendo diferença em seu aspecto físico visual. A coleta dos três lotes desse

resíduo foi realizada quando o processo que produz esse resíduo estava em fase experimental. Esse processo proporciona o refino do óleo de soja pela esterificação enzimática, a quantidade produzida desse resíduo é 160m<sup>3</sup>/mês e o custo para o tratamento e destinação é de R\$210,00/tonelada, o que resulta um gasto anual para a empresa de aproximadamente R\$403.000,00/ano para o tratamento e destinação. A Figura 4 ilustra o processo de tratamento do óleo que dá origem do resíduo coletado em Erechim.

Figura 4 – Fluxo de tratamento do óleo de soja que origina o resíduo RUE.



Fonte: (Industria de alimento e energia do Alto Uruguai, 2020).

A Figura 5 ilustra a estação de tratamento dos resíduos investigados.

Figura 5 – Fluxo da estação de tratamento da indústria de alimento e energia.



Fonte: (Industria de alimento e energia do Alto Uruguai, 2020).

Para tornar viável o uso destes resíduos na produção de biodiesel foi necessário realizar análises físico-química de caracterização de ambos resíduos, onde foram avaliados: pH, umidade, óleos e graxas e ácidos graxos livres. Os resultados obtidos na caracterização, auxiliou nos métodos adotados para o tratamento e obtenção do substrato existente em ambos os resíduos. As técnicas adotadas no tratamento de ambos os resíduos foram similares a ponto de avaliar o potencial dos resíduos.

#### **4.2 Resíduo coletado na unidade de Porto Real – RJ (RUPR)**

A origem do resíduo decorre do processo de transesterificação química convencional, conhecido como flotado do efluente apresenta-se na forma líquida de cor marrom escura. Esse resíduo deriva da produção de biodiesel que utiliza substratos de origem residuária do óleo de cozinha. A cor marrom escura é resultado do uso de diferentes coagulantes. Esse resíduo foi identificado com resíduo RUPR, mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Resíduo coletado na unidade de Porto Real – RJ (RUPR).



Fonte: Autor, 2020.

#### **4.3 Resíduo coletado na unidade de Erechim – RS (RUE)**

A origem do segundo resíduo decorre do processo de esterificação enzimática do refino do óleo de soja e apresenta-se na forma líquida, de cor cinza. A elevada concentração de água é característica do processo enzimático. Desse resíduo foram coletadas três amostras de lotes

diferentes, identificados com resíduo RUE Lote 1, Lote 2 e Lote 3, mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Resíduo coletado na unidade de Erechim – RS (RUE).



Fonte: Autor, 2020.

#### **4.4 Óleo de Soja Degomado**

Para uma análise comparativa sobre os aspectos do método de produção, os mesmos ensaios do processo produtivo de ésteres foram realizados utilizando óleo de soja degomado, principal matéria prima para produção de biodiesel da indústria de alimento e energia onde foram coletadas as amostras dos resíduos, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Óleo de Soja Degomado.



Fonte: Autor, 2020.

## **4.5 Caracterização dos Resíduos Graxos**

Com o objetivo de identificar o potencial do resíduo graxo para a produção de biodiesel, foi realizada a caracterização físico-químico. Análise do pH, umidade, óleos e graxas e ácidos graxos livres. As análises foram realizadas em triplicata. O pH dos resíduos foi analisado através do método potenciométrico, segundo Standard Methods (APHA, AWWA, 1995).

### **4.5.1 Teor de umidade**

O teor de umidade foi obtido através do método gravimétrico que é baseado na quantidade de massa resultante da amostra a partir da evaporação da água determinada por dessecação direta. O procedimento realizado utilizou três amostras de 10g de cada resíduo que foram armazenadas em cadinhos que inicialmente foram secos em estufa por 2 horas a uma temperatura de 105°C, e em seguida pesados em balança analítica pelo método de base seca.

### **4.5.2 Óleos e graxas**

Na determinação de óleos e graxas de cada resíduo foi utilizado o método de extração em Soxhlet, com solvente n-hexano (APHA, AWWA, 1995). De cada resíduo foram utilizadas 5 g que foram pesadas em um papel filtro e em seguida empacotado e colocado no cartucho de extração.

### **4.5.3 Ácidos graxos livres**

Para determinação dos Ácidos Graxos Livres, foi utilizado o método de Freire et al (1997). A cada alíquota da 10ml do meio reacional, foram adicionados 50ml de uma solução de éter-etanol (1:1) (v/v) para neutralizar a reação. Na sequência cada amostra foi titulada com solução de NaOH 0,02N até o pH 11. A partir do volume gasto de NaOH na titulação, foi possível calcular a concentração de ácidos graxos livres de cada amostra, expressos em  $\mu\text{mol/ml}$ . Para determinar o percentual de ácidos graxos livres utilizou-se a massa da amostra, o volume titulado de NaOH 0,02N, fator de correção da base e massa equivalente.

### **4.5.4 Perfil de ácido graxo**

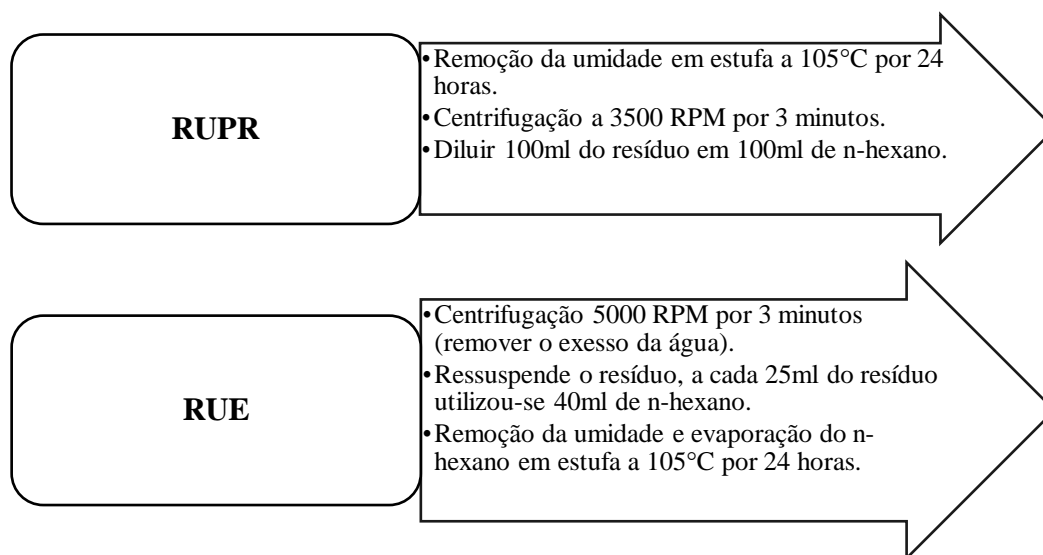
A caracterização da gordura residuária em termos de porcentagem e identificação dos ácidos graxos livres foi obtida por cromatografia gasosa, realizada em parceria com o laboratório de óleos e graxas da Universidade da Republica (UDELAR) localizada em

Montevideo Uruguai. Para essa análise foram investigadas amostras do resíduo RUPR e do primeiro lote do resíduo RUE. A análise do perfil ácido correspondente ao Lote 2 e 3 do resíduo RUE, não pode ser feita devido a pequena quantidade do resíduo cedida pela indústria e por questões de logística uma vez que as análises foram feitas no Uruguai.

#### 4.6 Pré-tratamento Residual

Para tornar viável o uso dos resíduos na produção de biodiesel foi realizado pré-tratamentos com a intenção de remover partículas sólidas e a umidade. O método de pré-tratamento adotado é um método experimental baseado na tentativa de retirar a umidade existente e partículas sólidas, visualmente perceptível nos resíduos. Para retirada da gordura dos resíduos o método foi similar ao método adotado pela indústria, diluição em solvente líquido (n-hexano) seguido de evaporação, o seguimento do pré-tratamento é ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Pré-tratamento dos resíduos RUPR e RUE.



Fonte: Autor, 2020.

O resíduo RUE possui quantidade de água superior ao resíduo RUPR, essa diferença faz com que o processo de centrifugação na etapa inicial do pré-tratamento faça-se necessário. O procedimento de pré-tratamento foi igual para os 3 lotes do resíduo RUE. Logo após o procedimento de evaporação dos resíduos, o substrato de ambos foi retirado da estufa e armazenado em frascos, lacrado com tampa para que não reabsorvesse umidade.



#### 4.7 Reação de Transesterificação

Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Para o experimento foi necessário um balão de 250ml de três bicos, conectado em um condensador acoplados a uma placa com agitação e aquecimento indireto (banho-maria), onde o resíduo graxo, o metanol e o catalisador químico (NaOH) reagiram de acordo com as seguintes condições. Quantidade de resíduo foi fixada em 25g, as razões gordura/metanol estudadas foram 1:6 e 1:12 para uma concentração 0,5% de catalisador (NaOH) que previamente foi diluído no metanol. A quantidade em massa do resíduo foi adicionada no interior do reator e aquecido até a temperatura de 65°C. Ao atingir a temperatura de 65°C foi adicionado à solução NaOH-metanol por uma das vias de entrada do reator, sob agitação, iniciando a contagem do tempo reacional. Após transcorrido o tempo, neutralizou-se a solução com 10ml de ácido sulfúrico. Agitou-se o sistema e transferiu-se o conteúdo do reator para um funil de separação. Adicionou-se água à 80°C ao sistema, repetindo esse procedimento de lavagem até que a fase inferior estivesse completamente limpa. Adicionou-se ao funil de separação 2ml de solução saturada de NaCl. Agitou-se o sistema, e esperou-se decantar e em seguida, eliminada a fase inferior. Adicionou-se 50ml de heptano, agitando-se novamente o sistema em seguida esperou-se para que novamente ocorresse a decantação e por fim eliminando a fase inferior, procedimento realizado até que a fase inferior não estivesse mais precipitações. Após nova separação e descarte da fase inferior, filtrou-se a solução da fase superior. Este foi levado para a estufa a uma temperatura de 105°C até peso constante. Este procedimento também foi descrito por (FACCIO, 2004), a Figura 10 ilustra o sistema reacional utilizado.

Figura 10 – Sistema reacional.



Fonte: Autor, 2020.

#### 4.8 Determinação de Ésteres Metílicos

Para a produção de biodiesel o método utilizado foi a transesterificação homogênea alcalina, por ser o método convencional aplicado pela indústria, utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Foi utilizado ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 10 %, água decantada, solução saturada de Cloreto de Sódio (NaCl), n-heptano P.A. (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), sulfato de sódio (NaSO<sub>4</sub>) e filtro de papel.

Para determinar a quantidade de éteres metílicos foram necessários 250mg de cada amostra, e adicionadas em um balão volumétrico de 10ml, em seguida o volume foi completado com n-heptano. Logo após foi transferido uma alíquota de 50µL desta solução para um balão volumétrico de 1ml e 50µL do padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0) na concentração de 5000 ml/L, completando o volume com n-heptano.

A solução foi injetada (1µL) em um cromatógrafo gasoso (GC) (shimadzu 2010), com injetor automático (Split) e detector de ionização de chama (FID). A coluna utilizada foi a capilar Rtx-WAX (30m x 0,25mm x 0,25mm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EM 14103 (2003), do Comitê Europeu para Padronizações. A temperatura inicial da coluna foi 120°C, na qual permanecerá por 1 minuto, seguido pelo aquecimento de 15°C/min até 25°C permanecendo assim por mais 2 minutos. Ar sintético e nitrogênio foram utilizados como gás de arraste e a temperatura do injetor e detector foi de 25°C e a taxa de Split de 1:50. Possibilitando a determinação da conversão de triglicerídeos para ésteres metílicos, os ensaios foram realizados em triplicata. Os ensaios realizados para determinar a conversão em ésteres foram realizados na indústria que forneceu as amostras dos resíduos. Para análise de qualidade o método adotado foi NBR (15342; 15343; 15764; 15908), foram usadas amostras de biodiesel produzidos pelos lotes 2 e 3 do resíduo coletado em Erechim. Essa análise foi realizada somente nesses dois lotes por de ter obtido melhores rendimentos em ésteres produzidos no primeiro lote do resíduo coletado em Erechim.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui serão apresentados os resultados dos resíduos RUPR e RUE obtidos com relação a caracterização dos resíduos graxos, pré-tratamento residual, reação de transesterificação e conclusão do trabalho.

#### 5.1 Caracterização dos Resíduos Graxos

Através da caracterização dos resíduos estudados foi possível verificar diferenças expressivas na concentração de óleos e graxas, na umidade e na concentração de ácidos livres (AGL).

Para o resíduo RUPR, a baixa concentração de umidade e a elevada concentração de óleos e graxas contribuiu na minimização dos processos de tratamento para retirar a gordura. Já para as amostras coletadas do resíduo RUE (03 lotes) observou-se baixas concentrações de óleos e graxas e elevada concentrações de umidade, assim para estas amostras as etapas de tratamento do resíduo, demandaram tempo, e quantidades elevadas de solvente no processo de retirada da gordura. As análises dos três lotes (triplicata) do resíduo RUE apresentaram valores variáveis com relação a concentração de óleos e graxas, bem como de ácidos graxos livres. Essas diferenças entre as amostras podem estar relacionadas ao processo de produção do resíduo, visto que é de conhecimento que a empresa em questão estava testando diferentes layouts no processo de produção do biodiesel e assim consequentemente o resíduo produzido acaba tendo suas características alteradas.

A Tabela 1 abaixo apresenta os resultados das análises de caracterização dos resíduos obtidos a partir da produção de biodiesel, bem como, de uma amostra de óleo de soja degomado matéria prima usado para a produção de biodiesel.

Tabela 1 – Caracterização físicos-químico dos resíduos obtidos na produção de biodiesel, coletados na unidade de Porto Real e Erechim e óleo de soja degomado.

<b>Resíduo/Substrato</b>	<b>Ensaio</b>	<b>pH</b>	<b>Ácidos Graxos Livres (µmol/ml)</b>	<b>Óleos e Graxas (%)</b>	<b>Teor de Umidade (%)</b>
<b>Resíduo RUPR</b>	1	1,20	1400,98 ± 1,00	95,93 ± 0,74	3,00
	2	-	1418,07 ± 2,23	94,61 ± 0,64	3,00
	3	-	1342,04 ± 3,24	95,12 ± 0,10	3,00
<b>Resíduo RUE Lote 1</b>	1	5,52	120,00 ± 4,34	8,78 ± 17,40	94,00
	2	-	111,00 ± 3,47	9,20 ± 13,45	94,00
	3	-	114,00 ± 0,86	13,89 ± 30,66	94,00
<b>Resíduo RUE Lote 2</b>	1	3,34	441,33 ± 1,74	4,91 ± 17,18	85,00
	2	-	460,99 ± 2,63	4,03 ± 3,81	85,00
	3	-	445,19 ± 0,88	3,65 ± 12,88	85,00
<b>Resíduo RUE Lote 3</b>	1	4,47	474,60 ± 3,76	21,17 ± 4,72	83,00
	2	-	560,80 ± 13,72	20,97 ± 5,62	83,00
	3	-	444,00 ± 9,96	23,46 ± 5,58	83,00

<b>Óleo de Soja</b>	1	4,92	57,59 ± 1,52	98,10 ± 0,90	0,00
<b>Degomado</b>	2	-	56,32 ± 3,69	96,31 ± 0,93	0,00
	3	-	61,55 ± 5,24	97,27 ± 0,05	0,00

Comparando os resultados obtidos na caracterização físico-química dos resíduos investigados com o óleo de soja degomado, o resíduo RUPR apresenta concentração de óleos e graxas e teor de umidade consideravelmente próximo ao de óleo de soja degomado, porém a possibilidade de uso desse resíduo para a produção de biodiesel mostrou-se limitada, tendo em vista as características do perfil de ácidos graxos mostrado na Tabela 2. Onde pode-se constatar elevada acidez deste resíduo.

Na Tabela 2 é apresentado o perfil ácido do óleo de soja degomado, do resíduo RUE Lote 1 que é de origem do processo de refino do óleo de soja, e o perfil ácido do resíduo de RUPR cuja à origem é de diferentes tipos de óleos vegetais usados.

Tabela 2 – Perfil de ácidos graxos presentes nas amostras dos resíduos avaliados, obtidos a partir de análise de CGMS.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>RUPR (%)</b>	<b>RUE Lote 1 (%)</b>	<b>Óleo de Soja Degomado (%)</b>
Ácido Mirístico	1,1	0,9	-
Ácido Palmítico	17,0	6,9	10,8
Ácido Palmitoléico	0,8	-	-
Ácido Margárico	0,2	-	-
Ácido Esteárico	6,3	2,2	3,6
Ácido Oléico	26,3	19,6	22,9
Ácido Linolênico	1,2	4,8	-
Ácido Linoleico	38,0	53,4	54,5
Ácido Araquídico	-	1,0	-

Observando a origem dos resíduos investigados os resultados da Tabela 2 mostra que o resíduo RUE Lote 1, apresenta similaridade na concentração dos principais ácidos graxos existentes no óleo de soja degomado, o que indica e corrobora com a sua origem deste resíduo. Esse fator pode ser comprovado também pela similaridade na conversão de ésteres do óleo de soja degomado com o do RUE Lote 1 (89,60% e 87,40% respectivamente). Por outro lado, a

concentração de ácido palmítico que é relativamente significativa no resíduo, pode caracterizar ésteres com alta viscosidade, comprometendo a qualidade do biodiesel (MATINJA et al., 2019).

Da mesma forma a possibilidade de uso do resíduo RUE é limitada para os três lotes. No caso deste resíduo em particular, além da necessidade de neutralizar a carga ácida existente para favorecer a produção de biodiesel, o excesso de umidade tornou-se um fator limitante a aplicação. Assim a eficiência no processo de remoção da umidade e dos sólidos presentes, bem como a neutralização da carga ácida é fundamental para que o processo de transesterificação se torne efetivo, obtendo bons rendimentos de conversão de ésteres de biodiesel (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

Utilizando a identificação do perfil ácido presente nas amostras dos resíduos, foi realizada uma análise comparativa de ambos os resíduos com o óleo de soja degomado, e assim avaliar a possibilidade de uso destes resíduos em reações de transesterificação. Com relação ao resíduo RUPR as concentrações dos ácidos graxos presentes na amostra do resíduo apresentam-se superior ao encontrado no óleo de soja degomado. Esse fato pode ser explicado pela variedade de óleos oriundos de diferentes tipos de vegetais, visto que esta planta de produção de biodiesel utiliza como matéria prima óleos de diferentes origens e não somente o de soja, fator que pode estar influenciando o nível de deterioração do resíduo avaliado, acarretando um perfil ácido comprometedor para conversão de ésteres, visto que, os ácidos graxos são resultado da quebra de cadeias lipídicas maiores como os triglicerídeos (FONTOURA et al., 2019).

A interferência do perfil ácido do substrato nas características dos ésteres produzidos está relacionada com a viscosidade cinemática, o número de cetano, e estabilidade oxidante. A diminuição de cetano proporciona o aumento do grau de insaturação e a viscosidade cinemática está ligada diretamente a ácidos graxos de alta saturação (TALEBI; TABATABAEI; CHISTI, 2014).

Essas características mencionadas foram observadas no biodiesel produzido pelo resíduo RUPR, em que o biodiesel produzido apresentou baixa viscosidade, e sinais de saturação a temperatura ambiente. Já para o resíduo RUE Lote 2 e 3, o biodiesel formado a partir da reação de transesterificação mostrou-se pastoso e com baixo rendimento de conversão em ésteres analisados no Lote 2 (36,80%), sugerindo assim a presença de ácidos graxos saturados (Palmítico, Esteárico e Merístico).

## 5.2 Pré-tratamento Residual

No pré-tratamento residual para resíduo RUPR os resultados foram satisfatórios com a remoção da umidade e aglomerados sólidos. A cor marrom-escura característica do resíduo na sua fase inicial mesmo pós tratamento de diluição em n-hexano permaneceu a mesma.

No pré-tratamento das amostras do resíduo RUE (Lotes 1, 2 e 3) os resultados obtidos foram satisfatórios a ponto de remover a umidade existente e aglomerados sólidos. O fato de haver grande quantidade de água e baixa concentração de gordura nos três lotes do resíduo RUE, os procedimentos de centrifugação para remover a água em excesso ilustrado na Figura 6 seguido de diluição/evaporação do resíduo em n-hexano ilustrado na Figura 7, exigiu tempo e quantidades significativas de solvente. Para o volume de cinco litros, fornecidos pela indústria do Lote 2, a quantidade de gordura extraída foi de aproximadamente 100 ml, e para isto foram gastos 10 litros de solvente. É importante salientar que a nível industrial o solvente utilizado é recuperado por evaporadores que possibilitam o reaproveitamento desse mesmo solvente no processo produtivo.

Para o Lote 3, a concentração de gordura obtida no resíduo foi maior, sendo assim foram necessárias quantidades de hexano menores, a cada 100ml de resíduo utilizou-se 100ml de hexano. Em um teste de pré-tratamento, uma amostra do resíduo RUE foi levada diretamente a estufa a temperatura de 105 °C por 24 horas a ponto de dessecar o resíduo, em seguida dissolvido em n-hexano para retirar a gordura, esse método foi descartado pois o resultado foi insatisfatório formando uma pasta (Figura 11) com características que impossibilitaram o seu uso no processo de transesterificação.

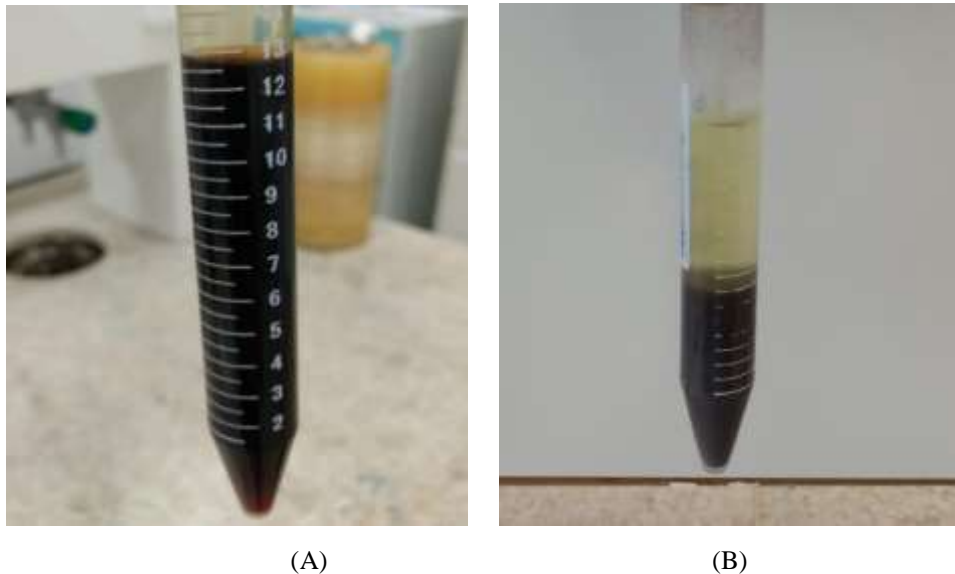
Figura 11 – Resíduo RUE Lote 3 resultado teste pré-tratamento.



Fonte: Autor, 2020.

Com relação ao processo de centrifugação a Figura 12 ilustra a diferença na quantidade de água existente em ambos os resíduos (A- RUPR e B- RUE). No resíduo RUPR logo após o procedimento percebeu-se pouca mudança nas características visuais da amostra centrifugada. Na etapa de evaporação, o resíduo RUPR foi levado a estufa para a remoção da umidade existente, obtendo assim ao final do processo o resíduo livre de água, sem alterações nas suas características visuais. Para o resíduo RUE, nos Lotes 1 e 2 logo após a etapa de evaporação a gordura retirada apresentou aparência similar ao óleo de soja degomado, já para o Lote 3 a gordura apresentou coloração marrom, similar a gordura do resíduo RUPR.

Figura 12 – Procedimento inicial de centrifugação dos resíduos RUPR (A) e RUE (B).



Fonte: Autor, 2020.

A Figura 13 abaixo apresenta o processo de evaporação do solvente n-hexano utilizado na etapa de extração da gordura presente nas amostras dos Lotes 1, 2 e 3 do resíduo RUE.

Figura 13 – Procedimento de evaporação do solvente e umidade do resíduo RUE (Lote 1,2 e 3).



Fonte: Autor, 2020.

Ao final do processo de evaporação, com o resfriamento da gordura retirada do resíduo RUE para os três lotes analisados, o substrato apresentou-se na forma pastosa conforme é possível visualizar na Figura 14.

Figura 14 – Gordura extraída do resíduo RUE Lotes (1 e 2).



Fonte: Autor, 2020.

Esse fato pode ser explicado pela concentração de ácidos graxos saturados existente no resíduo, conforme apresentado na Tabela 2. Por este motivo para a etapa de transesterificação um pré-aquecimento foi necessário para conseguir homogeneizar a amostra.



### 5.3 Reação de Transesterificação

Utilizando a gordura extraídas do resíduo RUPR, logo após o processo do pré-tratamento, apresentou baixa saturação permanecendo líquida após seu resfriamento, facilitando assim o procedimento para a realização da reação de transesterificação. Para esse resíduo foram analisadas as conversões em ésteres de biodiesel para seguintes razões molares 1:6 e 1:12 (gordura/metanol), essas condições apresentam melhores conversões em ésteres mencionadas por (MATHIYAZHAGAN; GANAPATHI, 2011), (CHOZHAVENDHAN et al., 2020). Quanto ao resíduo RUE (Lote 1, 2 e 3) foram submetidos a reação de transesterificação, a saturação da gordura impediu seu uso direto no processo, necessitando de um pré-aquecimento da gordura para que a etapa chegasse em seu estágio final. A razão molar utilizada para o resíduo RUE (Lote 1, 2 e 3) foi de 1:6 (gorduras/metanol). Ao final do processo as amostras voltaram ao seu estado de saturação mostrando-se pastosas.

Analisando os resultados de conversão apresentados na Tabela 3 percebe-se disparidade na conversão em ésteres dos resíduos RUPR e RUE. Esse fato pode estar relacionado a ineficiência do tratamento de extração da gordura do resíduo. Por outro lado, a caracterização do perfil ácido sugere que pode haver concentrações de ácidos graxos que comprometeram a conversão em ésteres.

Tabela 3 – Concentração de ácidos graxos livres (AGL) pós reação de transesterificação e percentual de ésteres de biodiesel produzidos.

<b>Resíduo</b>	<b>Ácidos Graxos Livres (µmol/ml)</b>	<b>Ésteres (%)</b>
<b>Resíduo RUPR</b>	559,98	62,90
<b>Resíduo RUE Lote 1</b>	116,16	87,40
<b>Resíduo RUE Lote 2</b>	449,19	36,80
<b>Resíduo RUE Lote 3</b>	493,13	-
<b>Óleo de Soja Degomado</b>	9,82	89,60

A Tabela 3 apresenta a quantidade de AGL e a conversão em ésteres de biodiesel obtidas nas reações de transesterificação realizadas com os diferentes resíduos, onde é possível perceber que a amostra do resíduo RUPR e amostras dos Lotes 2 e 3 do resíduo RUE apresentam concentrações consideráveis de ácidos graxos livres, sugerindo assim a interferência destes na conversão das gorduras presentes nas amostras dos resíduos em ésteres de biodiesel. A presença

em excesso de AGL em substratos utilizados para reação de transesterificação juntamente com níveis elevados de umidade, pode resultar em desvios nos mecanismos de reação levando a formação de sabões e comprometendo assim o processo (XIANG et al., 2019). Métodos de refino do óleo residual podem ser trabalhados em ambos os resíduos a ponto de evitar a saponificação no processo de transesterificação e na sua etapa final. Esses métodos de refino usualmente são utilizados para eliminar corantes, fosfatos, tocoferóis e ácidos graxos livres saturados, a ponto de proporcionar melhores rendimentos de conversão em ésteres, como menciona (SINGH et al., 2020).

Observando a concentração de ácidos graxos livres, comprovasse um percentual em ésteres produzidos bem abaixo do esperado, esse fato é comprovado pela diferença de ésteres produzidos com óleo de soja degomado. Essa baixa conversão em ésteres pode ser explicada pelas características do biodiesel do Lote 2 demonstrados na Tabela 4. A conversão em ésteres do biodiesel produzido com o Lote 3 não foi possível de ser determinada, devido ao fato da amostra apresentar alta densidade observada em seu aspecto físico, comprometendo assim o processo da análise cromatográfica.

Com base nas características observada no biodiesel do Lote 2 e 3 e a baixa conversão em ésteres do Lote 2 sugere-se que a transesterificação não ocorreu por completo. Isso explica a alta concentração de ácidos graxos saturados em ambas as amostras dos Lotes 2 e 3. A saturação do biodiesel em temperatura ambiente de ambos os Lotes comprovado pelo aspecto físico, pode ser explicada pela concentração considerável de triacilglicerol existente nas amostras analisadas, que não foram convertidos em ésteres no Lote 2. Outros fatores como teor de água e índice de acidez que ficaram acima do limite permitido contribuíram para o baixo rendimento e saturação do biodiesel.

O índice de iodo alcançado nas amostras demonstra a baixa concentração de ácidos graxos insaturados, o que pode explicar a saponificação do biodiesel na sua fase final do processo reacional, validando assim a possível interferência da alta concentração de ácidos graxos saturados existente em ambos os Lotes (2 e 3) do resíduo RUE. Dessa forma, afim de viabilizar a possibilidade de uso do resíduo RUE, sugere-se a necessidade de ajustes nos métodos de tratamento extração da gordura e no procedimento reacional de transesterificação, estes dois fatores mostraram-se determinantes para que as características do biodiesel produzido a partir destes resíduos possam atender aos padrões de qualidade da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Tabela 4 – Análise dos ésteres de biodiesel produzidos a partir do resíduo RUPR e RUE Lotes 2 e 3.

<b>Análises</b>	<b>Padrões de qualidade – ANP (Método ABNT NBR)</b>	<b>RUE Lote 2 (Método ABNT NBR)</b>	<b>RUE Lote 3 (Método ABNT NBR)</b>
Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> )	850 a 900	873,2	895,70
Teor de Metanol (%)	0,20	0,005	-
Estabilidade à Oxidação (hora)	12	0,07	-
Índice de Iodo (g/100g)	Anotar	99,48	90,62
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,50	11,76	9,47
Teor de Água (mg/kg)	200,0	1513,5	-
Monoglicerol (% massa)	0,7	0,077	-
Diacilglicerol (% massa)	0,20	0,913	-
Triacilglicerol (% massa)	0,20	8,015	-
Glicerol Livre (% massa)	0,02	0,001	-
Glicerol Total (% massa)	0,25	0,979	-
Teor de Éster (% massa)	96,5	36,8	-
Cálcio (mg/kg)	5	0,679	1,13
Magnésio (mg/kg)	5	0,152	0,985
Sódio (mg/kg)	5	4,094	4,41
Potássio (mg/kg)	5	0,376	1,22
Fósforo (mg/kg)	10	4,797	3,70
Enxofre (mg/kg)	10	34,23	33,31

Padrão de qualidade de Biodiesel da ANP – Alterado pela resolução n° 798, de 01/08/2019 efeitos a partir 01/09/2019 (NACIONAL; PETR, 2014).

O baixo rendimento na conversão em ésteres de biodiesel pode ser explicado por diferentes fatores, uma delas é a alta concentração de AGL característica da matéria prima residual, concentrações de AGL acima de 0,5% dificultam a separação do biodiesel com o glicerol (RACAR et al., 2020). Por esse motivo pode ser explicado a forma pastosa do biodiesel produzido pelo resíduo RUPR e dos lotes (2 e 3) do resíduo RUE.

Uma alternativa com objetivo de baixar altas concentrações de AGL é o procedimento de esterificação de óleos residuais, logo após a esterificação o óleo de baixa acidez obtém bons rendimentos de conversão em ésteres de biodiesel submetido ao processo de transesterificação, como menciona (FOTEINIS et al., 2020).

É importante salientar que os resultados obtidos a nível de bancada, mostram uma previa do potencial de uso de ambos os resíduos (RUPR e RUE) na produção de biodiesel, o que sugere

a nível industrial a eficiência do processo, podendo acarretar em bons rendimentos na conversão tornando viável o reaproveitamento destes resíduos. A análise completa do biodiesel do resíduo RUPR e do Lote 1 do resíduo RUE, não foi possível ser realizada, pela quantidade insuficiente de resíduo que resultou baixa produção de biodiesel.

## 6. CONCLUSÃO

As características apresentadas do resíduo RUPR demonstram quantidades elevadas de gordura e baixo teor de umidade, fator que potencializa a produção, porém o resultado dos ensaios realizados de conversão apontam a necessidade de ajustes a fim de que se obtenha melhores conversões em ésteres.

Para o resíduo RUE as características, demonstraram ser promissor para a produção de biodiesel, por apresentarem concentrações de gordura. A elevada quantidade de água existente impede o seu uso na sua forma original no processo de transesterificação química, por isso é indispensável o pré-tratamento de remoção da água e aglomerados sólidos.

As características dos resíduos investigados e o biodiesel produzido, comprovam que ajustes no processo de tratamento desses resíduos devem ser realizados a ponto de refinar o óleo extraído para melhorar o rendimento de conversão em ésteres. Com relação ao processo de transesterificação, novas concentrações de catalisador e razão molar gordura/metanol podem ser investigadas a ponto de conduzir melhores rendimentos na conversão em ésteres. Sendo assim os resíduos RUPR e RUE podem ser utilizados na geração de energia, a ponto de indicar uma melhora na conversão de ésteres e seu uso para a produção de biodiesel.

Do ponto de vista de economicidade e impacto ambiental, se estes resíduos retornarem ao processo de produção de biodiesel, 360m<sup>3</sup>/ano do resíduo RUPR deixam de ser encaminhado para aterros, evitando gastos de aproximadamente R\$43.200,00/ano necessário para o tratamento desse resíduo para descarte. Da mesma forma para o resíduo RUE 1.920m<sup>3</sup>/ano deixa de ser encaminhado para aterros minimizando gastos de aproximadamente R\$403.200,00/ano com o tratamento para o descarte desse resíduo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKKARAWATKHOOSITH, N.; KAEWCHADA, A.; JAREE, A. Desenvolvimento simultâneo de síntese de biodiesel e qualidade do combustível através de processo supercrítico contínuo com co-solvente reativo. *Combustível*, v. 237, n. Setembro 2018, p. 117-125, 2019.
- APHA, AWWA, W. MÉTODOS PADRÃO para o Exame de Água e Esgoto. 19ª edição da Oficce American Public Health Association, Washington, 1995.
- CHENG, M. H. et al. Avaliação do impacto ambiental da produção de óleo de soja: processo de extrudamento, extração de hexano e extração aquosa. *Processamento de Alimentos e Bioprodutos*, v. 108, p. 58-68, 2018.
- CHOZHAVENDHAN, S. et al. Pesquisa Atual em Química Verde e Sustentável Uma revisão sobre em fl uencing parâmetros de produção de biodiesel e processos de puri fi cation. v. 2, n. Outubro 2019, p. 1-6, 2020.
- DHANKE, P.; WAGH, S. *Materials Hoje* : Tratamento de procedimentos de águas residuais de refinarias de óleo vegetal com melhoria do índice de biodegradabilidade. *Materiais Hoje: Processo*, n. xxxx, p. 4-10, 2019.
- FACCIO, C. Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais. p. 46-87, 2004.
- FONTOURA, L. et al. Caracterização de resíduos e avaliação das propriedades químicas físicas do biodiesel e do biodiesel de soja : misturas diesel em diferentes condições de armazenamento . *Energia Renovável*, n. xxxx, 2019.
- FOTEINIS, S. et al. Biodiesel de óleo de cozinha usado: avaliação do ciclo de vida e comparação com o biocombustível de primeira e terceira geração. *Energia Renovável*, v. 153, p. 588-600, 2020.
- GEBREMARIAM, S.N.; MARÇOETTI, J. M. Produção de biodiesel através de ácido sulfúrico catalisado transesterificação de óleo ácido: Viabilidade econômica techno de diferentes alternativas de processo. *Conversão e Gestão de Energia*, v. 174, n. Junho, p. 639-648, 2018.
- KONG, W. et al. Para uma extração de óleo vegetal mais limpa e favorável à energia. *Journal of Environmental Management*, v. 217, p. 196-206, 2018.
- KONG, W. et al. Uma alternativa favorável à energia na produção em larga escala de óleo de soja. *Journal of Environmental Management*, v. 230, n. Setembro 2018, p. 234-244, 2019.
- LAPUERTA, M. et al. As propriedades de fluxo frio e filtrabilidade de n-butanol e etanol

combinam com combustíveis diesel e biodiesel. *Combustível*, v. 224, n. Março, p. 552-559, 2018.

MAHLIA, T. M. I. et al. Revisão de paisagem de patentes sobre produção de biodiesel: Atualizações tecnológicas. *Revisões de Energia Renovável e Sustentável*, v. 118, n. Outubro 2019, p. 109526, 2020.

MANAF, I.S. A. et al. Uma revisão para os principais desafios do desenvolvimento da indústria de biodiesel *Energy Conversion and Management*, 2019.

MATHIYAZHAGAN, M.; GANAPATHI, A. Fatores que afetam a produção de biodiesel. *Pesquisa em Biologia Vegetal*, v. 1, n. 2, p. 1-5, 2011.

MATINJA, A. I. et al. Otimização da produção de biodiesel a partir de efluentes da usina de óleo de palma utilizando lipase imobilizada em contas de pva-alginate-sulfato. *Energia Renovável*, v. 135, p. 1178-1185, 2019.

NACIONAL, N.; PETR, D. O. Legislação - ANP resolução Ranp 45. 2014.

PEREIRA, E. L. et al. Projeto rotativo composto central para otimização de inicialização do reator de lote de sequenciamento anaeróbico que trata águas residuais de produção de biodiesel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103038, 2019.

RACAR, M. et al. Modelagem experimental e otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residuais e etanol usando N,N",N"-tris(3-dimethylaminopropyl)-guanidina como catalisador. *Energia Renovável*, v. 146, p. 2374-2379, 2020.

REZANIA, S. et al. Revisão sobre a transesterificação de fontes não comestíveis para produção de biodiesel com foco em aspectos econômicos, propriedades de combustível e aplicações subprodutos *Energy Conversion and Management Elsevier*, 2019.

SINGH, D. et al. Uma revisão sobre matérias-primas, processos de produção e rendimento para diferentes gerações de biodiesel. *Combustível*, v. 262, n. Julho 2019, p. 116553, 2019.

SINGH, D. et al. Uma revisão sobre matérias-primas, processos de produção e rendimento para diferentes gerações de biodiesel *Fuel Elsevier*, 2020.

SINGH, T.S.; VERMA, T.N. Um estudo de avaliação do uso de Turel Kongreng (mexilhões do rio) como fonte de catalisador heterogêneo para a produção de biocombustíveis. *Biocatálise e Biotecnologia Agrícola*, v. 20, n. Maio, p. 101185, 2019.

SURESH, M.; JAWAHAR, C.P.; RICHARD, A. Uma revisão sobre as características de produção de biodiesel, combustão, desempenho e emissão de óleos não comestíveis na relação de compressão variável do motor diesel usando biodiesel e suas misturas. *Revisões de Energia Renovável e Sustentável*, v. 92, n. Março, p. 38-49, 2018.

TALEBI, A.F.; TABATABAEI, M.; CHISTI, Y. BiodieselAnalyzer : um software fácil de usar

para prever as propriedades do biodiesel prospectivo. v. 2, p. 55-57, 2014.

TAYARI, S.; ABEDI, R.; RAHI, A. Avaliação comparativa do desempenho do motor e das emissões alimentadas com três diferentes gerações de biodiesel. *Energia Renovável*, v. 147, p. 1058-1069, 2020.

TRAN, N. N. et al. Scale-up e análise econômica da produção de biodiesel a partir de resíduos de armadilhas de graxa reciclada. *Energia Aplicada*, v. 229, n. Março, p. 142-150, 2018.

VIGNESH, G.; BARIK, D. Resíduos Tóxicos das Indústrias de Produção de Biodiesel e Sua Utilização. *Energia de Resíduos Orgânicos Tóxicos para Geração de Calor e Energia*, p. 69-82, 2019.

XIANG, C. et al. Um método rápido para produzir biodiesel a partir de resíduos de milho de soja sob dióxido de carbono supercrítico. *Energia Renovável*, v. 134, p. 739-744, 2019.