



**THIAGO DOS SANTOS TRISTÃO**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE NA PRODUÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DE RESÍDUO ALIMENTÍCIO  
À BASE DE MILHO**

**LAVRAS – MG**

**2020**

**THIAGO DOS SANTOS TRISTÃO**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR  
DE RESÍDUO ALIMENTÍCIO À BASE DE MILHO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dra. Cristiane Alves Pereira  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2020**

**THIAGO DOS SANTOS TRISTÃO**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR  
DE RESÍDUO ALIMENTÍCIO À BASE DE MILHO**

**VIABILITY ANALYSIS IN THE PRODUCTION OF BIOFUEL FROM CORN-  
BASED FOOD WASTE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dra. Cristiane Alves Pereira  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2020**

*Dedico este trabalho em especial aos meus pais, minha irmã, e a todos os amigos e professores que se fizeram presentes na construção deste sonho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por ter me ensinado a ser perseverante no meu sonho de ser Engenheiro Químico, tornando-o passível de realidade.

Aos meus pais, Telma e Moacir, pelo suporte oferecido, por ter me apoiado nas minhas decisões com amor, fé e companheirismo.

À minha irmã Thais, que esteve comigo durante parte da minha jornada em Lavras, pelo carinho, apoio e reconhecimento.

À minha namorada Thamara por estar sempre comigo em todos os momentos compartilhando das experiências e me ajudando a ser uma pessoa melhor.

À minha orientadora, Prof. Dra. Cristiane Alves Pereira por acreditar na minha capacidade e aceitar me orientar neste trabalho, muito obrigado por me ajudar a me tornar um profissional mais humano.

Aos meus amigos do estágio na PepsiCo em Sorocaba, em especial Izabel Cristina, pela amizade e apoio profissional.

À minha prima Ludmila, por sempre acreditar no meu potencial.

À Preserva Jr, e ao G-Óleo UFLA pela assistência quanto a retirada do resíduo e das análises laboratoriais.

Ao Departamento de Ciência dos Alimentos, e à Guilherme pela oportunidade de trabalho e desenvolvimento pessoal.

A Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Engenharia por toda a infraestrutura e profissionais qualificados.

Aos meus amigos de república, em especial Arlen e Renato, por tudo o que fizeram por mim e pela amizade, minha gratidão.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

Produzir biocombustíveis a partir de resíduos lançados em aterros sanitários é um desafio e oportunidade promissoras em se tratando de qualidade ambiental. Diante disso, estudos vêm sendo feitos buscando-se alternativas economicamente favoráveis às empresas no que diz respeito ao seu processamento desde o recebimento da matéria-prima até a disposição dos resíduos gerados. A partir do resíduo oleoso proveniente de uma empresa alimentícia, a qual processa produtos à base de milho o objetivo do trabalho foi analisar o teor de óleo juntamente às características físico-químicas. Desta forma, por meio de métodos comparativos com óleos residuais já estudados verificar viabilidade ao óleo extraído para o uso na produção de biodiesel. O teor de óleo encontrado na amostra analisada foi de  $42,5158 \pm 0,4160\%$  o que indica uma grande quantidade de óleo. Através das análises físico-químicas observou-se que os índices de acidez e de peróxido estão dentro do padrão em relação à degradabilidade do óleo. Também se constatou que o índice de saponificação de  $112,5882 \pm 8,0440$  mg NaOH/g óleo está acima do esperado o que demonstra a amostra ser saponificável. O índice de acidez encontrado de  $5,9397 \pm 0,2047$  mg NaOH/g óleo é compatível aos índices de acidez encontrados para óleos residuais de fritura e mesmo estando acima da referência especificada pela Resolução nº 30 da ANP, consegue-se corrigir esse índice aos valores especificados empregando técnicas de refino do óleo bruto através da neutralização ou utilizando o processo de esterificação na produção do biodiesel. Desta forma a utilização do resíduo alimentício é viável à extração de óleo devido ao seu rendimento e parâmetros de qualidade que atendem as especificações para a produção do biodiesel após passar por pré-tratamentos específicos.

**Palavras-chave:** resíduo, biodiesel, milho, biomassa, reaproveitamento

## ABSTRACT

Producing biofuel from waste disposed of in landfills is a promising challenge in terms of environmental quality. Whereupon, studies have been carried out looking for economically favorable alternatives to companies with regards to the processing from the raw material reception to the waste generated. When obtaining the oily residue from a food company with corn-based processing products, the objective of the research was to analyze the oil content together with the physical-chemical characteristics. Thus, through comparative methods with residual oils already studied, offer viability to the extracted oil for the production of biodiesel. The oil content found in the sample analyzed was  $42.5158 \pm 0.4160\%$ , which indicates a large amount of oil. Through physical-chemical analyzes, we observed that the levels of acidity and peroxide are within the standard for oil degradability. It was also found that the saponification value of  $112.5882 \pm 8.0440$  mg NaOH/g oil is higher than expected, which shows that the sample is saponifiable. The acidity index found of  $5.9397 \pm 0.2047$  mg NaOH/g oil is compatible with the acidity index found for residual frying oils and even being above the standard specified by Resolution from ANP (2016) it is possible to correct this index to the specified values using techniques for refining crude oil through neutralization or using the esterification process in the production of biodiesel. In this way, the use of industrial waste is viable for oil extraction due to its yield and the extracted oil meets the specifications to produce biodiesel and must undergo specific pre-treatments.

Keywords: waste, biodiesel, corn, biomass, reuse

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de resíduos Classe IIA .....	18
Figura 2 - Disposição de resíduos domiciliares entre os anos 1991 e 2000 no Brasil.....	18
Figura 3 - Política dos 4 R's.....	20
Figura 4 - Molécula de ácido graxo saturado e insaturado.....	23
Figura 5 - Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil.....	24
Figura 6 - Processo de produção do biodiesel por transesterificação.....	25
Figura 7 - Processo de produção do biodiesel por esterificação.....	25
Figura 8 - Prensa mecânica de extração à frio.....	26
Figura 9 - Extrator de laboratório Soxhlet .....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimento do óleo em oleaginosas .....	24
Tabela 2 - Teor de óleo do resíduo alimentício.....	33
Tabela 3 - Índice de Acidez .....	35
Tabela 4 - Índice de Iodo .....	36
Tabela 5 - Índice de Peróxido .....	37
Tabela 6 - Índice de Saponificação .....	38

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – American Oil Chemists' Society

EN – Europeu de Normalização

G-ÓLEO – Núcleo de estudos em plantas oleaginosas, óleos vegetais gorduras e biocombustíveis

I.A. – Índice de Acidez

I.I. – Índice de Iodo

I.P. – Índice de Peróxido

I.S. – Índice de Saponificação

NBR – Norma Brasileira

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

PRESERVA-Jr – Empresa Júnior Engenharia Ambiental UFLA

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Alcool

4R's – Reutilizar, Reciclar, Reduzir e Recuperar

## LISTA DE SÍMBOLOS

KOH – Hidróxido de Potássio

NaOH – Hidróxido de Sódio

HCl – Ácido clorídrico

pH – Potencial hidrogeniônico

m – massa (g)

meq- miliequivalente

mg – miligramas

I<sub>2</sub> – Iodo

kg – Quilograma

g – Gramas

mL – mililitros

v – volume (mL)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1</b>	Objetivos .....	15
<b>1.1.1</b>	Objetivos gerais .....	15
<b>1.1.2</b>	Objetivos específicos .....	15
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	16
<b>2.1</b>	A sustentabilidade em processos produtivos .....	16
<b>2.2</b>	Gerenciamento de resíduos sólidos .....	17
<b>2.2.1</b>	Definição e classificação dos resíduos sólidos .....	17
<b>2.2.2</b>	Disposição de resíduos sólidos no Brasil .....	18
<b>2.3</b>	Aproveitamento de resíduos sólidos industriais .....	20
<b>2.4</b>	Geração de energia a partir da biomassa .....	21
<b>2.5</b>	Biocombustíveis no Brasil .....	22
<b>2.6</b>	Óleos vegetais.....	22
<b>2.6.1</b>	Produção de biodiesel .....	24
<b>2.6.2</b>	Obtenção dos óleos para a produção de biodiesel .....	25
<b>2.6.2.1</b>	Prensagem mecânica .....	26
<b>2.6.2.2</b>	Extração por solvente .....	27
<b>2.6.3</b>	Oxidação do óleo vegetal .....	28
<b>2.6.4</b>	Análises de caracterização de óleos .....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
<b>3.1</b>	Materiais .....	29
<b>3.2</b>	Teor de óleo na amostra.....	30
<b>3.3</b>	Índice de acidez .....	30
<b>3.4</b>	Índice de iodo.....	31
<b>3.5</b>	Índice de peróxido.....	32
<b>3.6</b>	Índice de saponificação .....	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
<b>4.1</b>	Teor de óleo .....	33
<b>4.2</b>	Índice de acidez .....	34
<b>4.3</b>	Índice de iodo.....	35
<b>4.4</b>	Índice de peróxido.....	37

4.5	Índice de saponificação .....	38
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	39
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	40
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	40

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento econômico associado à redução dos impactos ambientais torna necessário o estudo do máximo aproveitamento nos processos de industriais. A otimização dos processos visa alcançar maior quantidade de produto com menor custo considerando aspectos sociais e ambientais, como o desenvolvimento de pessoas e a menor agressão ao meio ambiente. Além disso, há uma preocupação com a geração de resíduos e disposição destes em lixões e aterros sanitários do tipo classe II A, visto que a degradação orgânica gera o gás metano que é liberado para a atmosfera impactando sobre o efeito estufa (HOEKMAN et al.,2011).

Sendo assim, diversas empresas têm investido no desenvolvimento de novos produtos com caráter inovador ou estratégias de negócios principalmente com resíduos gerados de forma direta ou indireta (OLIVEIRA; RAMALHO, 2006). A pesquisa acerca de novas fontes de energia, juntamente ao coprocessamento de resíduos, têm sido alvo de investimento sustentável (DABDOUB et al., 2009). Sabe-se que a quantidade de poluentes atmosféricos gerados pela queima de combustíveis de origens fósseis é extremamente alta. Uma das alternativas encontradas para diminuir a emissão de poluentes atmosféricos e a dependência de derivados de petróleo, além de continuar a fornecer combustível de qualidade e em quantidade suficiente, foi a adoção de uma política de apoio de acréscimo do biodiesel ao diesel (BATISTA,2011).

Estudos envolvendo a utilização de combustíveis alternativos têm se destacado no Brasil devido ao alto preço do petróleo. Além disso, o país é referência na produção de matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis. Neste contexto, surge o emprego da biomassa para a produção de energia (LÔBO et al., 2009). A biomassa é proveniente de fontes renováveis e durante o processo de combustão tem melhores características de emissão comparados às emissões oriundas de combustíveis fósseis, isto pois a combustão mineral gera gases propulsores de problemas ambientais como a chuva ácida e o agravamento do efeito estufa (LOTTERO et al., 2005).

O biodiesel é um exemplo de aplicação da biomassa na obtenção de biocombustíveis e pode ser entendido como uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta (LÔBO; FERREIRA, 2009). O processo de transesterificação é uma reação orgânica de caráter homogêneo catalítico na qual os triglicérides presentes no óleo reagem com o álcool (geralmente utiliza-se metanol ou etanol) em presença de catalisador básico (utiliza-se principalmente KOH e NaOH) (SCHUCHARDT et al., 1998).

O produto da reação química gera uma mistura contendo o biodiesel e a glicerina, que deve sofrer um processo de separação física. Além disso, pode-se produzir biodiesel na presença de outros tipos de catalisadores ácidos ou enzimáticos, sendo mais utilizado o meio básico devido ao maior rendimento a biodiesel durante a reação (SILVA; NETO, 2013).

Para a produção do biodiesel, a biomassa deve primeiramente apresentar uma quantidade significativa de óleo. Desta forma, são empregados processos físicos ou químicos para extração do óleo presente. Após a extração são utilizadas metodologias de caracterização do óleo para avaliar índices que seguem padrões determinados por normas específicas.

A obtenção do resíduo alvo de estudo aconteceu mediante uma parceria da Preserva-Jr e do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras com uma indústria de alimentos feitos à base de milho e outros cereais. O resíduo da planta industrial era resultado do processamento de salgadinhos e custava à empresa, no ano de 2017 em média R\$834/ton de resíduo gerado, devido ao transporte e disposição em aterros sanitários.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo geral**

O objetivo deste estudo é propor uma solução alternativa para o descarte de resíduo alimentício à base de milho, gerado por uma indústria. A viabilidade da aplicação do óleo extraído a partir da borra residual da produção de salgadinhos tipo snack foi estudada a partir da extração e caracterização de óleo considerando as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP). A extração do óleo se deu pelo método físico ou químico e foram determinados os índices de acidez, iodo, peróxido e saponificação.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- Analisar o teor de óleo a partir da extração por solvente e comparar valores encontrados nos trabalhos de Cleto et al. (2018) e Kobori & Jorge (2005);
- Extrair mecanicamente o óleo e caracterizá-lo considerando a resolução nº 30 de 2016 da ANP e comparar aos resultados obtidos nos trabalhos de Cleto et al. (2018) e Rossi et al.(2018);
- Verificar a viabilidade do óleo na produção de biodiesel.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 A sustentabilidade em processos produtivos

A sustentabilidade é um termo empregado quando se refere a produção contínua de bens e serviços associado ao bem-estar da humanidade e preservação do meio ambiente. Neste contexto, as indústrias procuram reduzir os resíduos associados à produção ao otimizar seus processos enquanto visam a proteção ao meio ambiente pelo reaproveitamento de seus resíduos ou no descarte adequado. Existem regulamentações para o descarte desses resíduos além da aquisição de selos ambientais que certificam as empresas, valorizando os seus produtos. Na busca pela sustentabilidade, deve-se levar em consideração a associação de três fatores: sociais, econômicos e ambientais além das bases dos recursos, e as vantagens/desvantagens das alternativas promissoras associadas ao tempo de utilização (STAKE,1991).

Desta forma, novas técnicas estão sendo empregadas no estudo de aproveitamento energético. As usinas sucroalcooleiras, por exemplo, utilizam a queima do bagaço da cana na geração de vapor nas caldeiras, buscando minimizar perdas e agregar valor à matéria-prima. Além disso, as indústrias de óleos e gorduras também são precursoras de aproveitamento energético. Desde a antiguidade os óleos e gorduras são utilizados como matéria-prima no processamento de sabões, tintas entre outros. Devido a razões econômicas, a partir da Revolução Industrial começou-se a substituí-los por derivados do petróleo e carvão mineral. Entretanto, estes por se tratar de insumos fósseis e não renováveis, cada vez mais a oleoquímica é uma alternativa, visto que ela compõe o processamento de diversos setores industriais como polímeros, combustíveis e lubrificantes (RAMALHO & SUAREZ, 2012).

Devido a variabilidade da utilização de óleo e gorduras vários estudos vêm sendo realizados em laboratórios. As pesquisas, tem por objetivo enumerar problemas que estas substâncias possam trazer para a saúde, ao se consumi-lo de forma excessiva através de alimentos, (FREIRE et al., 2013) ou ao se descartar no solo oferecendo danos às propriedades originais, além do poder de infiltração e o consequente atingimento do lençol freático, contribuindo para a contaminação da água (COSTA et al., 2015). Por isso, é de extrema importância investir em novas linhas de produção, que vão contribuir para reciclagem do resíduo ou fazer a destinação correta para outras indústrias que possam utilizar o subproduto como matéria-prima.

## 2.2 Gerenciamento de resíduos sólidos

### 2.2.1 Definição e classificação dos resíduos sólidos

Os resíduos sólidos, muitas vezes também chamados erroneamente de lixo urbano ou industrial, é definido como o material ou alimento que é descartado após a utilização por consumidores ou no processo produtivo. Pode também ser designado como resto, sobra ou detrito e muitos deles podem ser reaproveitados como matéria-prima em diversos processos industriais. A geração desses resíduos ocorre principalmente em domicílios e indústrias, mas também podem ser resultados da limpeza pública e da construção civil (BARBOSA.; IBRAHIN, 2014).

Os resíduos sólidos são classificados segundo a norma NBR 10.004/2004 e mesmo que o resíduo esteja no estado líquido ou pastoso, ele pode ser considerado um resíduo sólido, em relação a sua nomenclatura (ANDREOLI et al., 2014).

Entre as classes que a norma sugere, podemos destacar:

- Classe I (perigosos): resíduos que podem oferecer algum risco à saúde em relação à toxicidade e/ou corrosividade como por exemplo os resíduos hospitalares;
- Classe II: nesta classe, os resíduos foram subdivididos em duas subclasses:
  - Classe II A – não inertes: resíduos com alto padrão de biodegradabilidade, geralmente solúveis em água (orgânicos) como por exemplo o bagaço de cana e os alimentícios e também os apresentados na Figura 1.
  - Classe II B- inertes: possuem em geral baixa biodegradabilidade e são pouco solúveis em água como, por exemplo, os materiais de construção civil, podendo ainda essa classe ser subdividida novamente em outros quatro classes (A, B, C e D), que não são alvos do estudo em questão.

Os óleos e gorduras se enquadram na classe de resíduos II A, por se tratarem de cadeias orgânicas com grande número de carbono em sua composição, além de outros grupos orgânicos funcionais como álcoois e ésteres, dentre outros (RAMALHO; SUAREZ,2012).

Figura 1: Exemplos de resíduos Classe IIA

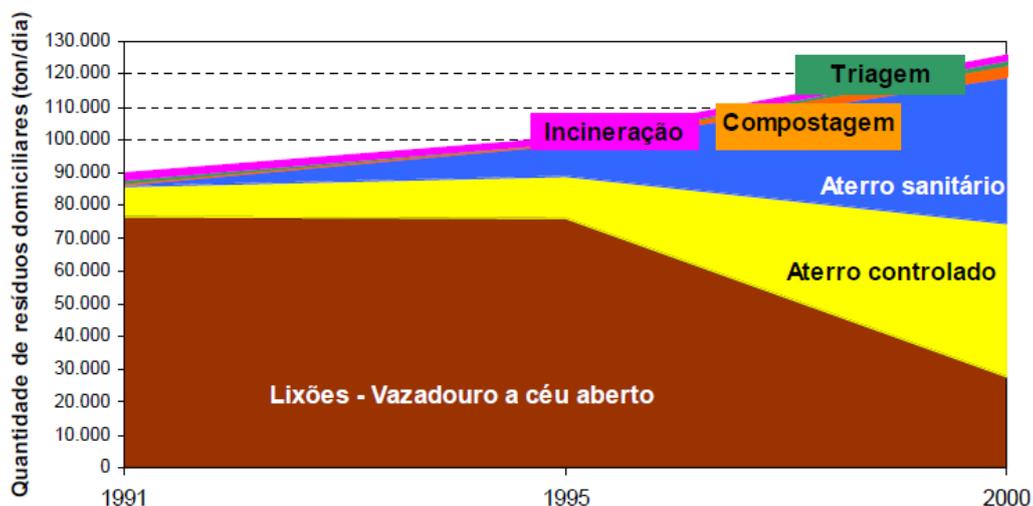
<b>RESÍDUOS CLASSE II A (BIODEGRÁVEIS)</b>	CONTEÚDO RUMINAL
	LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA
	PRODUTOS ALIMENTÍCIOS COM DATA DE VALIDADE EXCEDIDA.
	PRODUTOS ALIMENTÍCIOS FORA DO PADRÃO DE QUALIDADE
	FRUTAS, LEGUMES E OUTROS ALIMENTOS APODRECIDOS
	FOLHAGENS E RESÍDUOS ORGÂNICOS DE PODA, CAPINA OU ROÇAGEM
	FARELOS DE ORIGEM VEGETAL
	BAGAÇO DE CANA
	ESTERCO
	RESTOS DE ALIMENTOS DE REFEIÇÕES

Fonte: BIOCAMP,2017.

### 2.2.2 Disposição de resíduos sólidos no Brasil

No Brasil, de acordo com a Pesquisa nacional de saneamento básico (PNSB,2000), se coletavam cerca de 228.413 toneladas de resíduos sólidos diariamente, sendo 125.258 toneladas referentes aos resíduos domiciliares. Até aproximadamente os anos 2000, a disposição de resíduos era feita quase que exclusivamente a lixões de céu aberto, conforme demonstra a Figura 2:

Figura 2: Disposição de resíduos domiciliares entre os anos 1991 e 2000 no Brasil



Fonte: JUCÁ, 2003

O depósito de resíduos a céu aberto, sem compactação do lixo, propicia as poluições do solo, ar e lençol freático, além de ser um ambiente promissor para o desenvolvimento de vetores de doenças como a giardíase e a leishmaniose. Outro problema encontrado em lixões era o social, onde famílias frequentavam os locais para conseguir restos de alimentos e eram expostas a esses vetores. Esta perspectiva passou por mudanças com o advindo do novo século, pois políticas públicas admitiram o fim desse tipo de disposição. Neste contexto surge o aterro controlado que é uma forma de alocação do resíduo através de uma capa de cobertura de solo com o objetivo de reduzir a proliferação de vetores causadores de doenças (ARMANDO,2003).

Os aterros controlados, ao contrário do aterro sanitário, visam apenas à cobertura dos resíduos com uma camada de terra, minimizando os impactos, mas não previne a poluição ambiental. Já nos aterros sanitários o solo é impermeabilizado, o chorume coletado e posteriormente tratado, evitando a contaminação das águas subterrâneas. Os aterros sanitários brasileiros têm se desenvolvido com o passar dos anos. Na análise geotécnica pode-se compreender os mecanismos dos resíduos inseridos, através da análises física, química e biológicas. (ANDREOLI, et al 2014). Com isso, novas tecnologias são lançadas no mercado com os conhecimentos de Engenharias, como a Engenharia Química, como no tratamento de efluentes líquidos e gasosos gerados nos aterros (Chorume), resultando principalmente no aproveitamento do biogás para a produção de energia elétrica.

Mesmo sendo uma alternativa considerada viável se comparada aos lixões ao céu aberto e à grande quantidade de resíduos gerados diariamente pela indústria, os aterros sanitários não são totalmente adequados. Eles necessitam de uma grande área para construção e o solo que acoberta o resíduo perde suas propriedades. Além disso, alguns tipos de resíduos não podem ser lançados em aterros sanitários, como os resíduos hospitalares. Estes, por sua vez, passam pelo processo de incineração, por se tratarem de resíduos considerados perigosos.

Neste cenário, o gerenciamento de resíduos sólidos é essencial. E tudo se inicia com o consumo responsável e a utilização de matérias-primas de forma consciente. Além disso, deve-se adotar a política dos 4R's que consiste nos atos de reduzir, reutilizar e reciclar e recuperar (Figura 3). Caso as indústrias possuam uma gestão eficiente conseguirão identificar possíveis reciclagens de matéria-prima no processo, além de promover o correto tratamento e depósito, de forma consciente.

Figura 3: Política dos 4 R's



Fonte: Adaptado de BARBOSA; IBRAHIN, 2014.

Através de políticas de gestão, consegue-se uma boa administração dos resíduos. Segundo MILANEZ (2002), os instrumentos econômicos para a eficiência de uma boa gestão compreendem os tributos, subsídios ou incentivos fiscais; os instrumentos voluntários, as iniciativas individuais; e os instrumentos de comando e controle, as leis, normas e punições. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010) instituiu a lei que dispõe de diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos no que diz respeito às responsabilidades dos geradores e do poder público frente a instrumentos econômicos aplicáveis.

### 2.3 Aproveitamento de resíduos sólidos industriais

Conforme mostrado na Figura 3, uma forma de aproveitamento dos resíduos industriais está no processo de recuperação energética. Este é eficaz visto que a planta industrial poderá se tornar autossuficiente em termos de energia ao utilizar seu resíduo como combustível em caldeiras para geração de vapor. Desta forma haverá redução de custos operacionais na medida em que elimina ou reduz a necessidade da compra de combustíveis e passa a utilizar a biomassa como fonte de energia, além da exclusão destes no transporte e disposição dos resíduos em aterros sanitários.

Do ponto de vista do saneamento ambiental, essa recuperação é muito importante em termos de descarte, pois o resíduo que anteriormente seria enviado ao aterro sanitário é recuperado. Em questões de marketing ambiental a empresa pode ser beneficiada a partir de certificações ambientais que são percussoras de uma boa visibilidade empresarial.

## **2.4 Geração de energia a partir de biomassa**

Desde a antiguidade a biomassa é utilizada para geração de energia. Um exemplo típico é o uso da madeira que tem a vantagem de ser uma fonte de energia renovável e que agride menos o meio ambiente comparado ao emprego de outros combustíveis, como os de origem fóssil. Considerando o custo de produção de biomassa, os valores são inferiores aos custos de exploração do petróleo. Entretanto, a obtenção da biomassa tem desvantagens como o investimento na compra de equipamentos agrícolas, a dificuldade do armazenamento da biomassa devido à baixa densidade do material e os custos com transporte, além do impacto causado ao solo devido ao plantio (Potencial Florestal, 2019). Pode-se citar a lenha como biomassa advinda do eucalipto, resíduos de milho e soja além do bagaço de cana-de-açúcar como subprodutos da indústria.

A biomassa é empregada na produção de energia elétrica, combustíveis automotivos e industriais. Para se produzir a matéria-prima de onde advém a biomassa os países necessitam ter uma extensão territorial satisfatória em relação ao cultivo. O Brasil, devido a sua grande extensão tem um caráter forte de geração de receita e é considerado um país de independência energética a partir de biomassa (Bio Energia USP,2016).

No Brasil, o milho tem grande destaque entre os cereais cultivados no que diz respeito ao fornecimento de biomassa. Ele é cultivado em uma faixa territorial, de cerca de 15 milhões de hectares (CONAB,2012). Além disso, o milho é um grande responsável da biomassa residual (MOURAD et al., 2004), resultante do processamento industrial. A biomassa a partir de milho pode ser usada na geração de energia renovável como a energia elétrica sendo possível também produzir etanol pelo processo de fermentação ou até mesmo biodiesel por meio da extração do óleo. As diversas aplicações além do caráter alimentício, torna o milho grande atrativo nos setores energéticos e por isso sua produção e utilização vem sendo acelerada.

## 2.5 Biocombustíveis no Brasil

Os biocombustíveis (ou combustíveis renováveis) são originados da biomassa vindo de florestas, resíduos agrícolas e industriais. Como exemplo pode-se citar a madeira, o etanol, as plantas oleaginosas e o carvão vegetal.

A produção e uso dos biocombustíveis no Brasil se deu principalmente após o incentivo governamental com o Proálcool (1975) que se tratou de um programa de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar ou qualquer outra matéria-prima de potencial energético, como por exemplo a mandioca. Esse incentivo era uma iniciativa de buscar novos meios de substituição de combustíveis oriundos do petróleo. Com a produção acelerada de etanol, houve um acréscimo no investimento em motores flexíveis, aptos ao uso de gasolina e álcool. Ou seja, além de ser ambientalmente favorável à produção e utilização do etanol impactou economicamente a indústria brasileira. Outro fator é que o etanol pode ser utilizado como reagente na produção do biodiesel em detrimento à utilização do metanol (SANTANA,2008). O Brasil atualmente se consolida como o maior produtor mundial de etanol, utilizando a cana-de-açúcar. O impulso do investimento em combustíveis alternativos se deu a partir do desenvolvimento de automóveis flex, que foram impulsionados em vendas na última década.

Além disso, outro programa de incentivo governamental foi o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (2004), por isso o Brasil vem se desenvolvendo na produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais (EMBRAPA,2018).

Os óleos vegetais têm grande relevância no processo de produção do biodiesel. Anteriormente toda a produção agrícola era destinada a alimentação. Com as mudanças nos setores agrários, plantações destinadas exclusivamente a produção de biocombustíveis foram criadas à medida que incentivos fiscais e tecnologias foram sendo desenvolvidas.

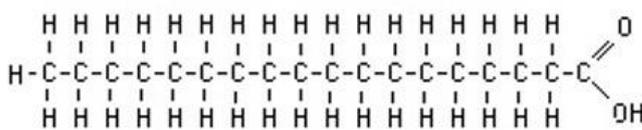
## 2.6 Óleos vegetais

Os óleos, também conhecidos como triacilglicerídeos são triésteres formados por três moléculas de ácidos graxos associados a uma molécula de propanotriol (glicerina). Eles são grandes fontes disponíveis de triglicerídeos que são utilizados na produção de biodiesel. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos que podem ser saturados ou insaturados. Aqueles com ausência de ligações duplas entre os átomos de carbono são conhecidos como saturados. Já os

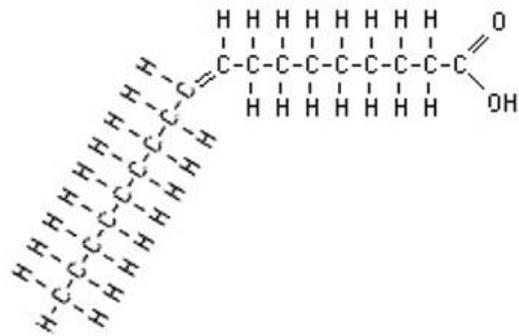
ácidos graxos que possuem ligações duplas entre carbonos são chamados de insaturados. Sua cadeia tem a característica hidrofóbica devido a quantidade de carbonos (TATIANA,2011).

Um vegetal oleaginoso tem cerca de mais de 10 ácidos graxos diferentes, os quais se encontram ligados à glicerina. Aproximadamente 90% do óleo é composto de ácidos graxos e derivados, e os outros 10% correspondem a substâncias lipídicas, denominadas impurezas tais como esteróis, carotenoides, ceras, entre outros. Na Figura 4, ilustra-se os dois tipos de ácidos graxos mencionados, quimicamente em relação a sua estrutura:

Figura 4: Molécula de ácido graxo saturado e insaturado



Molécula de **ácido graxo saturado**



Molécula de **ácido graxo insaturado**

Fonte: SILVA E FERREIRA,2017

A diferença encontrada entre óleos e gorduras é demonstrada através das características físicas das substâncias. Em temperatura ambiente, as gorduras encontram-se no estado sólido, já os óleos se apresentam no estado líquido.

O Brasil é um dos maiores produtores de plantas oleaginosas capazes de extrair grandes quantidades de óleos utilizados na produção de biodiesel. Além dos fatores de grande extensão territorial, já mencionados anteriormente, vale salientar que o Brasil é um país tropical onde o clima favorece o cultivo desses vegetais. Além disso, possui grandes quantidades de reservas hídricas. Todos esses fatores associados ao potencial cultural fazem do país referência na área agrária mundial. A utilização das oleaginosas na produção de biocombustíveis têm relação a critérios de rendimento (teor de óleo), capacidade de produção além da sazonalidade (RAMOS,2003).

A Tabela 1, mostra o rendimento do óleo (% m/v), para algumas espécies de plantas cultivadas em solo nacional. Como pode ser observado, todos os vegetais em destaque possuem

quantidades significativas de óleo em sua composição, o que justifica o estudo e investimento em biocombustíveis (DA SILVA,2011).

**Tabela 1:** Rendimento do óleo em oleaginosas

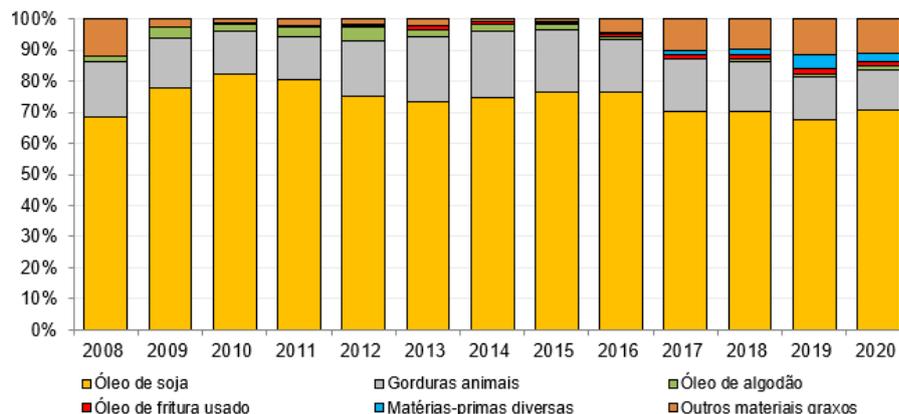
Espécie	Origem do Óleo	Conteúdo do óleo(%m/v)
<b>Dendê</b>	amêndoa	20
<b>Soja</b>	grão	17
<b>Coco</b>	fruto	55-60
<b>Babaçu</b>	amêndoa	66
<b>Girassol</b>	grão	38-48
<b>Colza/Canola</b>	grão	40-48
<b>Mamona</b>	grão	43-45
<b>Amendoim</b>	grão	40-43
<b>Algodão</b>	grão	15

Fonte: Adaptado de DA SILVA, 2011

### 2.6.1 Produção de biodiesel

Óleos de diversas matérias-primas podem ser utilizadas na produção de biodiesel. A Figura 5 mostra a produção de biodiesel por matéria-prima entre os anos de 2008 e 2020.

Figura 5: Produção de biodiesel por matéria-prima no Brasil

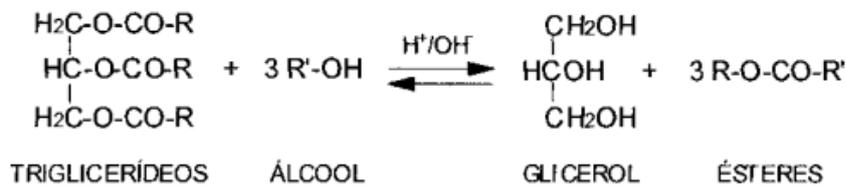


Fonte: ABIOVE,2020

Conforme observado na Figura 5, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é oriundo de óleo de soja, seguido por gorduras animais. O biodiesel produzido a partir de milho está inserido no gráfico em matérias-primas diversas e pode ser uma alternativa na produção.

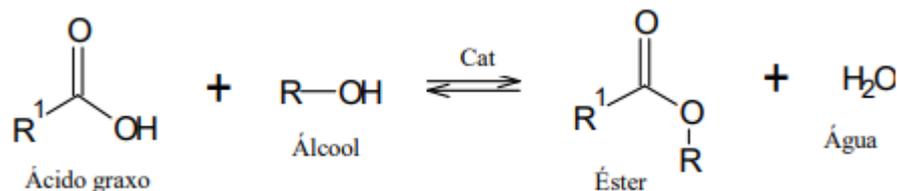
Na produção de biodiesel os óleos sofrem reação química com um álcool (utiliza-se usualmente metanol ou etanol) em presença de catalisador sob catálise homogênea. O processo de produção utilizando catalisador básico (NaOH ou KOH) é conhecido como transesterificação. Já a produção de biodiesel associada a catalisador ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é conhecida como esterificação. Como produto da transesterificação em adição ao biodiesel é obtido um subproduto, o glicerol, que é um álcool popularmente chamado de glicerina. Na esterificação, em vez do glicerol, água é produzida. Os processos descritos estão ilustrados nas Figuras 6 e 7:

Figura 6: Processo de produção do biodiesel por transesterificação



Fonte: COSTA et. al. 1999.

Figura 7: Processo de produção do biodiesel por esterificação



Fonte: LEÃO, 2009.

## 2.6.2 Obtenção dos óleos para a produção de biodiesel

Os óleos utilizados na obtenção do biodiesel advêm de tecidos vegetais. Esses tecidos que armazenam as substâncias graxas são especialmente característicos da fonte que contém o óleo, portanto não há um processo único de extração. Na obtenção do óleo são utilizados processos de operações unitárias (RAMALHO et al., 2013) que foram se desenvolvendo com o passar dos anos a partir da evolução tecnológica desde a Revolução Industrial (1840).

Dentre as principais operações utilizadas, devido à sua praticidade, a mais comum é a prensagem mecânica devido a quantidade de matéria-prima que a prensa consegue processar. Porém, ao se utilizar critérios de análise de rendimento (teor de óleo da amostra), utiliza-se preferencialmente o método químico de extração por solvente. Este método é indicado para matérias-primas de baixa umidade e devido ao alto rendimento na extração obtém-se um farelo mais desengordurado em comparação à extração mecânica.

### 2.6.2.1 Prensagem mecânica

Para realização do procedimento de prensagem mecânica, a matéria-prima é colocada entre barras de aço associadas a lâminas. Sob condições de alta pressão (ajustada a depender da matéria-prima), o equipamento prensa o material e tem como resultado dois produtos: a torta e o óleo. A primeira corresponde a parte sólida que ainda tem parte do óleo integrado. A torta, a depender da finalidade do processo, pode passar por um processo posterior de extração por solvente o que aumentará o rendimento na obtenção do óleo. Já o óleo obtido sai por outra extremidade da prensa, é então coletado e conduzido aos equipamentos para a realização da etapa de purificação e/ou à equipamentos para análises físico-químicas.

O tamanho da prensa utilizada tem relação direta com a capacidade de processamento. Existem prensas mecânicas de diversos tamanhos e materiais, em escala laboratorial e industrial. Na Figura 8 pode-se observar uma prensa (extrator mecânico) à frio, que opera em temperatura ambiente.

Figura 8: Prensa mecânica de extração à frio



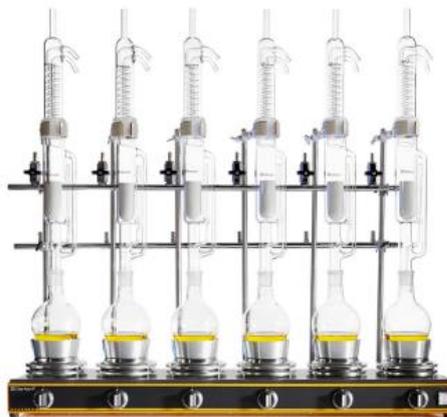
### 2.6.2.2 Extração por solvente

A extração por solvente é mais complexa comparada a extração mecânica. Isso porque envolve mais processos e o solvente deve ter características específicas. O solvente utilizado deve ter afinidade química ao óleo para conseguir extraí-lo da matéria prima original. De acordo com o trabalho exposto por JORGE, 2009 as características inerentes ao solvente são:

- Não possuir faixa de ebulição muito elevada;
- Permanecer na fase líquida em temperaturas brandas;
- Não reagir quimicamente ao óleo, com dissolução fácil e seletiva;
- Não sofrer reações com superfícies metálicas (capacidade inerte);
- Baixos valores de calor específico e de vaporização, viscosidade e densidade;
- Ser insolúvel em água.
- Possuir baixa toxicidade e periculosidade;
- Ser acessível e rentável economicamente (JORGE,2009).

Por possuir as características favoráveis mencionadas, o hexano é muito utilizado na extração (RAMALHO et al., 2013). Após a extração do óleo a miscela (mistura de óleo e solvente) deve passar pela operação unitária de destilação para a separação dos componentes e consequente recuperação do solvente utilizado. O subproduto da extração é chamado de farelo e o óleo obtido na extração é conhecido como óleo bruto. Um equipamento de extração por solvente muito utilizado em escala laboratorial é o Extrator Soxhlet formulado em 1879 por Franz Von Soxhlet conforme ilustrado na Figura 9:

Figura 9: Extrator de laboratório Soxhlet



Fonte: Gerhardt Analytical Systems, Adaptado.

O problema encontrado por este método é que, apesar da sua eficiência, não é possível processar grandes quantidades de matéria-prima devido ao custo do equipamento e do solvente utilizado na extração. Em alguns casos também utiliza-se a combinação entre os dois métodos (JORGE,2009).

### **2.6.3 Oxidação do óleo vegetal**

O óleo extraído de sementes como matéria-prima original tem características diferentes de óleos reutilizados ou extraídos a partir de subprodutos que já passaram por processos termoquímicos. Isso ocorre devido ao processo de degradação, que afeta a qualidade funcional do óleo causando a rancidez hidrolítica ou oxidativa, alterando suas propriedades físico-químicas.

Na rancificação hidrolítica, enzimas, agentes químicos, umidade e alta temperatura podem causar a degradação do óleo resultando em ácidos graxos livres. Já na rancificação oxidativa o oxigênio presente no ar realiza a auto oxidação dos triacilgliceróis juntamente com ácidos graxos insaturados, formando os peróxidos e hidroperóxidos precursores da formação de aldeídos e cetonas (DA SILVA et al., 2013). A velocidade de degradação das moléculas presentes no óleo depende do número e posição das insaturações (FREEDMAN & BAGBY,1989).

### **2.6.4 Análises de caracterização de óleos**

O monitoramento físico-químico dos óleos é essencial para se ter o controle de qualidade da matéria-prima. Através de análises experimentais, consegue-se descrever características importantes como a degradabilidade do óleo, a presença de insaturações nas moléculas e o grau de oxidação. Essa caracterização pode ser realizada por procedimentos analíticos laboratoriais e os índices são determinados e comparados às regulamentações especificados por normas, tais como a resolução nº 30 da ANP (2016) e a ABNT, descritas como índice de acidez (I.A), índice de iodo (I.I.), índice de peróxido (I.P.) e índice de saponificação (I.S.).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Dentro da metodologia empregada para coleta e análise de dados foram realizadas duas etapas de estudo. A primeira etapa consistiu nas extrações mecânica, a fim de que se obtivesse uma quantidade significativa de óleo a ser utilizada nas análises físico-químicas laboratoriais, e na extração por solvente, para determinação de teor de óleo, devido a metodologia escolhida (AOCS, 2004). A segunda etapa compreendeu nas análises físico-químicas de caracterização do óleo, extraído mecanicamente, descritas como: Índice de acidez, Índice de Iodo, Índice de Peróxido e Índice de Saponificação. Todo processo de extração e as análises foram feitas na Universidade Federal de Lavras no Laboratório do Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos vegetais, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo).

#### 3.1– Materiais

Para a realização das extrações mecânica e química foram utilizados respectivamente o extrator do tipo prensa e o equipamento extrator Soxhlet. Para as análises descritas anteriormente foi necessário o uso de vidrarias do laboratório tais como buretas, balões volumétricos, erlenmeyers, provetas e beckers, além de alguns equipamentos como banho termostático (para controle de temperatura) estufa e balança. Também foram utilizados alguns reagentes principais conforme descritos abaixo:

- Ácido clorídrico;
- Ácido Glacial Acético;
- Álcool etílico 95%
- Amido em pó;
- Clorofórmio;
- Éter etílico;
- Hidróxido de Sódio;
- Hidróxido de Potássio;
- Indicador fenoftaleína;
- Iodeto de Potássio;
- Solução de Wijs;
- Tetracloreto de Carbono;
- Tiosulfato de Sódio.

As análises físico-químicas foram feitas baseadas na metodologia para óleos proposta pela American Oil Chemists' Society – AOCS (2004). Todas as análises foram feitas em triplicatas.

### 3.2– Teor de óleo na amostra

Para a determinação do teor de óleo foi utilizado o método de extração por solvente. Neste método utiliza-se o extrator Soxhlet e a partir de 3 amostras de resíduo levados à extração foram extraídos cerca de 3g de óleo bruto em cada. Os óleos coletados das três amostras foram levados à estufa durante 12 horas sob temperatura de 120°C para evaporação da água e diminuição do grau de umidade, a qual foi utilizada para determinação da massa de amostra seca. O teor de óleo foi então obtido conforme mostrado na equação 1:

$$\text{Teor (\%)} = \frac{100 - (m_s - m_p) * 100}{m_b} \quad (1)$$

Onde:

- $m_s$ : massa de amostra seca e papel filtro(g).
- $m_p$ : massa papel filtro(g).;
- $m_b$ : massa de óleo bruto (g).

### 3.3– Índice de acidez

Na determinação do índice de acidez, cerca de 2g de óleo foram adicionados em um Erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 25 mL de solução éter etílico-etanol em uma proporção 2:1 v/v% em pH neutro (previamente neutralizado por hidróxido de sódio 0,1 mol/L) e duas gotas do indicador fenoftaleína. A solução foi titulada com hidróxido de sódio padronizado (0,1 mol/L) até atingir o ponto de viragem (coloração rósea). Anotou-se o valor do volume de NaOH consumido na titulação. O cálculo do índice de acidez (I.A.) foi feito conforme a equação 2:

$$\text{I. A.} \left( \frac{mg_{NaOH}}{g_{\acute{o}leo}} \right) = \frac{V_t * 5,61 * F}{m_{\acute{o}leo}} \quad (2)$$

Onde:

- $V_t$ : volume gasto na titulação da amostra (mL).
- F: fator de correção da padronização da solução de hidróxido de sódio;
- $m_{\text{óleo}}$ : massa de óleo utilizada (g).

### 3.4– Índice de Iodo

A partir da quantificação do índice de iodo, consegue-se determinar o número de insaturações presentes no óleo e para isso, halogênios serão adicionados as duplas ligações e aqueles que não sofreram aderência conseguirão ser identificados através da técnica de volumetria (MELO,2010).

Na determinação do índice de iodo, cerca de 0,4g de óleo foram adicionados em um Erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 10 mL de tetracloreto de carbono e realizada a agitação até a perfeita diluição do óleo. Com o auxílio de uma proveta 25 mL de solução de Wijs foi inserido. Os Erlenmeyer foram tampados e colocados sob o abrigo de luz por aproximadamente 30 min. Após esse tempo, foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio (15% m/v) e 100 mL de água destilada. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio padronizado (0,1 mol/L) até que atingisse uma coloração amarelada. Em seguida, colocou-se de 2 mL de solução de amido (1% m/v), ficando a mesma azul e titulou-se novamente com tiosulfato de sódio padronizado (0,1 mol/L) até que a coloração azul desaparecesse. Uma amostra em branco foi preparada nas mesmas condições. Anotou-se o valor do volume de Tiosulfato de Sódio consumido na titulação total e na titulação do branco. O cálculo do índice de iodo (I.I.) foi feito conforme a equação 3:

$$I. I. \left( \frac{gI_2}{100g_{\text{óleo}}} \right) = \frac{(V_b - V_t) * 1,269}{m_{\text{óleo}}} \quad (3)$$

Onde:

- $V_b$ : volume gasto na titulação do branco (mL).
- $V_t$ : volume gasto na titulação da amostra (mL).
- $m_{\text{óleo}}$ : massa de óleo utilizada (g).

### 3.5– Índice de Peróxido

Na determinação do índice de peróxido, aproximadamente 5g de óleo foram adicionados em um Erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 25 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v%) e 1 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após alguns minutos foram adicionados 75 mL de água destilada e 2 mL de solução de amido 1% (m/v). A solução foi titulada com tiosulfato de sódio padronizado (0,1 mol/L) até que a coloração azul resultante desaparecesse. Uma amostra em branco foi preparada nas mesmas condições. O cálculo do índice de peróxido (I.P.) em miliequivalente de oxigênio para cada 1000g de óleo, foi feito conforme a equação 4:

$$I. P. \left( \frac{meqO_2}{Kg_{\text{óleo}}} \right) = \frac{V_t * F * 10}{m_{\text{óleo}}} \quad (4)$$

Onde:

- $V_t$ : volume gasto na titulação da amostra (mL).
- F: fator de correção da padronização da solução de tiosulfato de sódio;
- $m_{\text{óleo}}$ : massa de óleo utilizada (g).

### 3.6– Índice de Saponificação

Na determinação do índice de saponificação, cerca de 10g de óleo foram adicionados em um Erlenmeyer. Em seguida foi adicionado 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (4% m/v). Os erlenmeyers foram vedados com auxílio de uma rolha e colocados em banho termostático sob condição de refluxo durante aproximadamente 1 h. Uma amostra em branco foi preparada com os mesmos reagentes em exceção do óleo. Após a retirada e posterior resfriamento das amostras adicionou-se 2 mL de fenoftaleína e titulou-se com solução de HCl 0,5 mol/L até atingir o ponto de viragem (coloração rósea). Anotou-se o valor do volume de ácido clorídrico consumido na titulação total e na titulação do branco. O cálculo do índice de saponificação (I.S.) foi feito conforme a equação 5:

$$I. S. \left( \frac{mg_{NaOH}}{g_{\acute{o}leo}} \right) = \frac{V_t * 3044}{m_{\acute{o}leo}} \quad (5)$$

Onde:

- $V_t$ : volume gasto na titulação da amostra (mL).
- $m_{\acute{o}leo}$ : massa de óleo utilizada (g).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do óleo bruto extraído mecanicamente foram obtidos em triplicatas os dados referentes as análises físico-químicas. Além disso, avaliou-se o teor de óleo da amostra de resíduo que passou por extração por solvente, feito em quadruplicata. Os resultados encontrados, suas respectivas médias e desvio padrões estão evidenciados abaixo:

### 4.1– Teor de óleo

Os resultados das medidas de teor de óleo do resíduo alimentício à base de milho e realizadas no extrator Soxhlet são apresentados nas Tabela 2.

**Tabela 2-** Teor de óleo do resíduo alimentício

Repetição	Teor de óleo (%)
1	42,6515
2	42,5559
3	42,9197
4	41,9362
Média com desvio padrão	42,5158 ± 0,4160

Fonte: do Autor (2020)

Conforme verifica-se na Tabela 2 o teor de óleo médio encontrado para o resíduo alvo de estudo foi de 42,5158 ± 0,4160%. Estudos realizados por Kobori & Jorge (2005) a partir de

resíduos provenientes de sementes de frutas determinaram um teor de óleo de aproximadamente 25%. Já no trabalho de Cleto et al. (2018) se utilizaram resíduos provenientes de vísceras de peixe e encontrou-se um valor de teor de óleo de aproximadamente 35%. Em comparativo, o resíduo proveniente do processamento de alimento à base de milho descrito neste trabalho, apresenta quantidade superior de óleo. Antes das análises já era possível observar o aspecto oleoso do resíduo, fato que foi confirmado uma vez que os resultados da análise de teor de óleo para o resíduo mostraram que ele possui aproximadamente metade da sua composição à base de óleo.

Em relação ao rendimento na extração, infere-se que o valor elevado encontrado para o teor de óleo demonstra viabilidade na produção do biodiesel. Sendo o óleo matéria-prima na produção deste biocombustível, para ser usado neste fim, o resíduo deve possuir quantidade de óleo satisfatória.

A partir da metodologia proposta pela American Oil Chemists' Society (AOCS) em 2004, obteve-se os dados laboratoriais que darão perspectivas a respeito das características físico-químicas do óleo feito à base de milho.

#### **4.2 – Índice de acidez**

O índice de acidez é um parâmetro de medição do estado de conservação do óleo. Como visto anteriormente, o processo de rancidez, causado pela hidrólise dos glicerídeos, é acelerado pela presença de umidade e luz, sendo a precursora da formação de ácido graxo livre. Com esse índice, medido através de técnicas analíticas de volumetria de neutralização, consegue-se determinar a quantidade de ácidos no óleo avaliando assim o quão rancificado ele está. Porém, só o índice de acidez não caracteriza fielmente o resíduo. Neste contexto são necessárias outras análises físico-químicas conjunturais.

**Tabela 3-** Índice de acidez

<b>Repetição</b>	<b>Índice de Acidez (mgNaOH/g óleo)</b>
1	5,8992
2	5,7582
3	6,1616
Média com desvio padrão	5,9397 ± 0,2047

Fonte: do Autor (2020)

Conforme observado na Tabela 3, o valor médio de índice de acidez para o óleo bruto extraído mecanicamente foi de  $5,9397 \pm 0,2047$  mg NaOH/g óleo. Em critério comparativo ao estudo feito por ROSSI et. al. (2018) a partir de óleos residuais obtidos de fritura onde encontrou-se um valor de I.A. de aproximadamente 6 mg NaOH/g óleo, o óleo analisado neste estudo apresentou valor muito similar. Já no estudo feito por Cleto et al. (2018) o óleo extraído da cabeça de peixe apresentou um valor de índice de acidez de aproximadamente 2 mg NaOH/g óleo. De acordo com a resolução nº 30 da ANP (ANP, 2016) o óleo ou gordura a ser utilizado na produção de biodiesel deve possuir I.A. igual ou inferior a 0,3 mg NaOH/g óleo. Conforme observado todos os óleos comparados possuem I.A. superior ao limite. Desta forma, devem ser empregados tratamentos preliminares caso o óleo seja utilizado para esse fim, como o refino do óleo bruto ou a utilização da reação orgânica de esterificação.

O índice de acidez (I.A.) elevado encontrado neste trabalho pode ser resultado do processamento do milho devido a adição de componentes químicos e exposição a altas temperaturas. Uma das técnicas empregadas para o tratamento do óleo é a esterificação (Figura 7) na qual se reduz consideravelmente o índice de acidez (ROSSI et.al, 2018). Outra técnica que também pode ser empregada é o refino do óleo bruto que através do processo de neutralização consegue diminuir o pH do óleo. Porém, uma análise criteriosa deve ser feita em relação ao rendimento das reações de transesterificação e esterificação para decidir qual rota a ser utilizada na produção de biodiesel.

#### **4.3- Índice de iodo**

O índice de Iodo é o responsável pela análise da estabilidade oxidativa dos óleos. Essa estabilidade está relacionada a fatores como a quantidade de ácidos graxos livres, e determina

parâmetros de densidade e viscosidade do óleo, matéria-prima precursora da produção de biodiesel. A uma dada temperatura um fluido tem certa resistência ao escoamento e isso é inerente às suas propriedades físicas. Essa resistência é chamada de viscosidade que aumenta com maiores extensões de cadeias carbônicas.

Desta forma, é muito importante mensurar o grau de insaturação de um óleo, pois baixos valores de insaturação podem indicar viscosidades altas e para a produção de biodiesel não é desejável. Além disso, baixo grau de insaturação pode ser um indicativo de baixo índice de cetanos (PIMENTEL et al. 2007) o que pode prejudicar a qualidade do biodiesel a ser obtido. A resolução nº 30 da ANP, (ANP 2016) não tem uma especificação quanto ao índice de iodo, já a norma EN 14214 aceita um valor máximo de 120 g de Iodo para cada 100g de óleo utilizado na titulação. Na Tabela 4 estão descritos os valores encontrados:

**Tabela 4-** Índice de iodo

<b>Repetição</b>	<b>Índice de Iodo (gI<sub>2</sub>/100g óleo)</b>
1	83,6606
2	78,3720
3	80,4362
Média com desvio padrão	80,8229 ± 2,6654

Fonte: do Autor (2020)

Da Tabela 4 é possível verificar que o índice de iodo do óleo analisado apresenta valor médio de  $80,8229 \pm 2,6654$  gI<sub>2</sub>/100g de óleo. Em comparativo ao estudo realizado por Cleto e colaboradores (2018) o óleo extraído da cabeça de peixe apresentou um valor de índice de iodo de aproximadamente 96 meq gI<sub>2</sub>/100 g de óleo. Deste modo, o índice de iodo encontrado para o óleo bruto de resíduo alimentício à base de milho, extraído mecanicamente, apresenta valor de I.I. menor em comparação ao resultado do trabalho de Cleto e colaboradores (2018) o que indica um maior grau de estabilidade.

Como o índice encontra-se abaixo do valor de 120 gI<sub>2</sub>/100g infere-se que o óleo possui características favoráveis em relação à degradabilidade, na qual sua cadeia molecular não sofreu oxidações de grande porte devido a preservação das insaturações. Desta forma, a produção de biodiesel é favorecida na medida que menores valores de I.I. dão características menos viscosas ao óleo e a viscosidade do biodiesel deve atender padrões especificados para

evitar problemas quando misturado ao diesel e causar problemas durante o funcionamento dos motores como o entupimento de válvulas e tubulações.

#### 4.4 – Índice de peróxido

Tanto a temperatura como a exposição ao ar atmosférico são fatores que aumentam a degradabilidade dos óleos. A presença de umidade pode promover a oxidação hidrolítica e a presença do oxigênio oxida o óleo a longo prazo, formando compostos orgânicos voláteis, como por exemplo ácidos orgânicos e peróxidos (LOBO & FERREIRA, 2009). O principal interesse em estudar esse parâmetro é ver o quão oxidado o óleo está por meio da constatação da presença desses compostos orgânicos formados na primeira etapa de oxidação. Vale ressaltar que, a ausência desses compostos pode indicar um grau alto de deterioração devido a oxidação prolongada ou também pode indicar boa qualidade do óleo. Por isso outras análises devem ser feitas em contrapartida.

A Resolução da ANP nº 30 de 2016, não prevê especificação técnica para este parâmetro de qualidade dos óleos. No entanto, analisando esse índice pode-se ter uma noção do quão degradável o óleo está de acordo com o número de peróxidos encontrados no meio reacional. Em contrapartida, por se tratar de compostos altamente voláteis esses podem não estar presentes nos óleos analisados. Por isso é imprescindível a análise de outros índices (como o de iodo) para efeito completo.

**Tabela 5-** Índice de peróxido

<b>Repetição</b>	<b>Índice de Peróxido (meq/1000g óleo)</b>
1	13,5437
2	14,0984
3	13,4416
Média com desvio padrão	13,6946 ± 0,3535

Fonte: do Autor (2020)

De acordo com Bellaver e Zanotto, (2004) tradicionalmente os óleos são encontrados com índices de peróxido entre 0 e 20 meq O<sub>2</sub>/1000g óleo. Para valores maiores que 20 meq O<sub>2</sub>/1000g óleo os óleos e gorduras iniciam seu processo de rancificação. Conforme a Tabela 5,

o óleo extraído teve como resultado o valor médio de  $13,6946 \pm 0,3535$  mgO<sub>2</sub>/kg óleo, que advém de um bom estado de conservação, confirmando o que a análise do índice de iodo havia mostrado no tópico anterior. No trabalho de Cleto e colaboradores (2018) o óleo extraído da cabeça de peixe apresentou um valor de índice de peróxido de aproximadamente 38 mgO<sub>2</sub>/kg óleo. Em comparativo, o valor encontrado neste trabalho foi cerca de 3 vezes menor. Desta forma, o óleo de resíduo à base de milho possui baixa característica oxidativa.

#### 4.5– Índice de saponificação

O método de saponificação, por sua vez, ajuda no entendimento acerca do comportamento dos óleos em relação ao grau de estabilidade. Esse índice consegue determinar a capacidade do óleo em sofrer a reação de formação do sabão, ou seja, reagir o ácido graxo livre em solução básica (geralmente NaOH) utilizando temperatura favorável. Além disso, com a saponificação consegue-se identificar possíveis adulterações no óleo devido a presença de compostos insaponificáveis (JORGE,2009).

A Resolução nº 30 da ANP (ANP,2016) também não especifica este índice, porém altos valores indicam elevado grau de ácidos graxos livres presentes. Nestes casos, para a produção do biodiesel pela reação de transesterificação, o rendimento não será acentuado devido a formação de sabão na reação-química. Outro problema, além do baixo rendimento está no uso do biodiesel contendo moléculas de sabão que pode entupir válvulas e danificar os motores a diesel. Desta forma, existem outras técnicas de produção que podem ser utilizadas como a esterificação (ROSSI et al.,2018). Os valores determinados para o índice de saponificação (I.S.) podem ser visualizados na Tabela 6:

**Tabela 6-** Índice de saponificação

<b>Repetição</b>	<b>Índice de Saponificação (mgNaOH/g óleo)</b>
1	106,5656
2	121,7234
3	109,4756
Média com desvio padrão	112,5882 ± 8,0440

Fonte: do Autor (2020).

O valor médio encontrado para o índice de saponificação foi de  $112,5882 \pm 8,0440$  mg NaOH/g óleo. Também utilizando critério comparativo os valores de 171 mg NaOH/g óleo encontrados para as análises do óleo residual de fritura (ROSSI et.al, 2018) e 143 mg NaOH/g óleo (CLETO et al ,2018) provenientes de resíduos de peixe, possuem valores acima do I.S. do óleo proveniente da extração de resíduo alimentício à base de milho. Valores baixos de índices de saponificação (abaixo de 100 mg NaOH/g óleo) é indicativo de presença de substâncias insaponificáveis (LÔBO et al.,2009) que são indesejáveis na produção de biodiesel. Portanto, todos tem capacidade de saponificação devido aos valores estarem situados acima de 100 mg NaOH/g óleo. Deste modo, podem ser aplicados como uma matéria-prima alternativa na produção de biodiesel através das reações de transesterificação e esterificação.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade energética de resíduo feito à base de milho que até então não possuía valor agregado na indústria sendo descartado no aterro sanitário gerando custos inerentes à operação. Devido a oleosidade aparente do resíduo notou-se a possibilidade em extrair o óleo para analisá-lo físico-quimicamente e através dos dados obtidos pretender aplicações como a utilização na produção de biocombustíveis.

A extração do óleo por meio do método Soxhlet mostrou valores expressivos de cerca de 42,5158% confirmando a grande rentabilidade no processo de extração. O índice de acidez de aproximadamente 6 mg NaOH/g óleo está dentro do esperado em comparativo a outros trabalhos descritos na literatura para óleos residuais. Para utilizá-lo na reação de transesterificação deve-se fazer um pré-tratamento do óleo bruto por meio da neutralização. E no caso da esterificação, usado sem este tratamento. Os resultados para os índices de iodo: em torno de 120 gI<sub>2</sub>/100g e de peróxido de aproximadamente 13,6946 mgO<sub>2</sub>/kg óleo demonstram características favoráveis ao óleo em relação a degradabilidade, com menor oxidação devido à preservação das insaturações. Já o índice de saponificação de 112 mg NaOH/g óleo demonstra a capacidade do óleo em saponificar-se, e por isso pode ser utilizado na produção de biodiesel.

Diante dos resultados encontrados conclui-se que o estudo foi bem sucedido na medida em que a quantidade de óleo extraído do resíduo alimentício e as análises físico-químicas laboratoriais foram satisfatórias no sentido de atender as características de óleo a ser usado como matéria-prima na produção de biodiesel. Diante do problema da indústria em relação a

não utilização do resíduo como subproduto evidencia-se uma forma de aproveitamento do resíduo evitando a necessidade da sua disposição em aterro sanitário oferecendo uma nova destinação, que pode ser rentável à indústria. Esta constatação soma-se ao fato de que a empresa poderá contar com uma diminuição de mais de R\$200.000,00 anuais em gastos com transporte e disposição do resíduo nos aterros, sendo uma prática de prevenção à poluição que contribuirá com a sustentabilidade do planeta.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade ao estudo, seria de grande valia produzir o biodiesel a partir do óleo extraído do resíduo à base de milho, corrigindo o seu pH e utilizando os métodos de esterificação e transesterificação para análise de rendimento e caracterização do biodiesel produzido. Além disso, também se sugere o estudo da viabilidade da torta, subproduto da extração mecânica, na queima para geração de energia térmica.

## REFERÊNCIAS

AOCS – American Oil Chemisys Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist’s Society, Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. Section I. Ed. **The AOCS Methods Editor and the AOCS Technical Department**. AOCS Press, Champaign, 2004.

ANDREOLI C. V. et al. Resíduos sólidos: origem, classificação e soluções para destinação final adequada. **Trabalho de Graduação**. Coleção Agrinho, 22p. 2014.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. RDC N° 30, de 24/06/2016.

AMBROSIO, R. Potencial bioenergético da biomassa residual do milho e exportação de nutrientes considerando espaçamento entre Linhas e adubação nitrogenada iqs. **Dissertação de Mestrado**, Curitiba- PR, 2013. 50 f. : il. Universidade Federal do Paraná

BALDERRAMA, L. M . B. Estudo de impacto ambiental causado por aterro sanitário via migração de gases. **Dissertação de Mestrado**, Campinas-SP, 1993. 128 f. : il. Universidade Estadual de Campinas

BARBOSA, R. P., IBRAHIN, F. I. D. **Resíduos sólidos, impactos, manejo e gestão ambiental**. Editora Érica, 1ª Ed. São Paulo, 2014.

BATISTA, A. C. F. *et al.* Caracterização físico-química do biodiesel de jatropha curcas pela rota metílica. **BioEng**, Tupã, v.5 n.2, p. 89-93, Mai/Ago., 2011.

BATISTA, A. C. F. *et al.* Production and physicochemical characterization of methyl and ethyl biodiesel from canola oil. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering** v. 8(4): 289-298, 2014. Universidade Federal de Uberlândia.

CARVALHO, Guilherme Cleto *et al.* Óleo de resíduos da filetagem de tilápia (*Oreochromis niloticus*) para produção de biodiesel. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 615, 29 jun. 2018. Centro Universitario de Maringa.

CASTRILHOS, A. B J. Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. **Projeto PROSAB**. Rio de Janeiro : ABES, RiMa, 2003, 294 p. : il.

COSTA, D. A. *et al.* Reutilização do óleo de fritura como uma alternativa de amenizar a poluição do solo. **Revista Monografias Ambientais – REMOA**, v.14, 2015, p.243-253. Santa Maria-RS

CRUZ, R. S. A *et al.* Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Revista Química Nova**, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

DA SILVA, T. A. R. Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. **Tese de Doutorado**. Uberlândia-MG,2011. Universidade Federal de Uberlândia

DIAS, B. R. P.; IBRAHIM F. I. **Resíduos Sólidos - Impactos, Manejo e Gestão Ambiental**. Editora Saraiva, 2014

DUTRA, E. D. *et al.* Aproveitamento de biomassa residual agrícola para produção de compostos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** - Brazilian Journal Of Agricultural Sciences, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 465-472, 1 nov. 2012. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*.

FERRARI, A. F. *et al.* Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia . **Revista Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005

FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. Heat of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal American Oil Chemists Society**, 1601-1605, 1989.

FREIRE, P. C. M. *et al.* Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Rev. Nutr.**, Campinas maio/jun., 2013

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais . **Dissertação de Mestrado**, Campinas-SP, 2006. 136 f. : il. Universidade Estadual de Campinas.

JORGE, N. Química e tecnologia de óleos vegetais. São Paulo- SP. **Material didático**. Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2009,165p.

JUCÁ, J. F. T. Disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil. in: congresso brasileiro de geotecnia ambiental, 5., 2003, Porto Alegre. **Anais [...]** . Porto Alegre: S.i., 2003. p. 1-33.

KOBORI, C. N., JORGE N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005.

KRAEMER, M. E. P. A questão ambiental e os resíduos industriais. 12, 2005, Porto Alegre-RS. **Anais [...]** . Porto Alegre: S.i.. p. 1-8.

LOUREIRO, S. M. Índice de qualidade no sistema da gestão ambiental em aterros de resíduos sólidos urbanos - iqs. **Dissertação de Mestrado**, Rio de Janeiro-RJ, 2005. 517 f. : il. Universidade Federal do Rio de Janeiro

MACIEL, F. J. Estudo da geração, percolação e emissão de gases no aterro de resíduos sólidos da Muribeca/Pe. **Dissertação de Mestrado**, Recife-PE, 2003. 173 f. : il. Universidade Federal do Pernambuco

MAZZER, C., CAVALCANTI, O. A. Introdução à gestão ambiental de resíduos. **Infarma**, v.16, nº 11-12, 2004, p. 67-77.

MELO, M. A. M. F. Avaliação das propriedades dos óleos vegetais visando a produção de biodiesel **Dissertação de Mestrado** - 2010. 118 f. : il. Universidade Federal da Paraíba

MILANEZ, B. Resíduos sólidos e sustentabilidade: princípios, indicadores e instrumentos de ação. 2002. 207 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos.

MORAIS, M . M. et al. Comparação entre métodos de purificação de óleos vegetais por degomagem visando à produção de biodiesel. 7., 2012, Palmas-TO. **Anais [...]** . Palmas: S.i., 2012. p. 1-6.

MOURA, Luiz Antônio Abdala de. Qualidade e gestão ambiental. 2. ed. São Paulo: J. de Oliveira, 1993. 228 p.

MOURAD, A.L.; AMBROGI, V.S. & GUERRA, S.M.G. Potencial de utilização energética de biomassa residual de grãos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., Campinas, 2004. **Anais 5. Enc. Energ. Meio Rural**, 2004.

OLIVEIRA, G. N., CARVALHO, L. M. M. Geração de biodiesel a partir de óleo de soja residual. **Revista Científica Univiçosa** - Vol 7 - No. 1 - Viçosa - MG - Jan. - dez. 2015 - p. 367-373

OLIVEIRA, M. F., VIEIRA, O. V. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. **Documentos 237**. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, EMBRAPA. Londrina – Pr, Set. 2004. 15. p.

OLIVEIRA, R. C. et al.. QUATRO R: conceito fundamental para a gestão do lixo. **Colloquium Humanarum**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 153-160, 20 abr. 2015. Associação Prudentina de Educação e Cultura (APEC).

PARDAL A. et al. Utilização do biodiesel: perspectiva química e ambiental. **Res Net Health** 3, spta6. 2017.

PEREIRA, J. A. R. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. Universidade Federal do Pará. 31p.

PIMENTEL, F. J. et al. Projeto biocombustível na região norte. Brasília: SIGEOR,2007. Sistema de Informação da Gestão Estratégica Orientada para Resultados.

PRINS, C.L. *et al.* Efeito do tempo de extração sobre a composição e o rendimento do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*). **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu-SP, v.8, n.4, p.92-95, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z.. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 2-15, 09 nov. 2012. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Campinas – SP. **Revista Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007. Universidade Estadual de Campinas

ROSSI, G. Z. de *et al.* Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 0101-0108, 2 mar. 2018. Universidade Federal de Vicosa.

RUSSO, M. A. T. Tratamento de resíduos sólidos. **Tese de Doutorado** - 2003. 196 f. : il. Universidade de Coimbra, Portugal

SANTANA, G. C. S. Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. **Tese de Doutorado**. Campinas, SP: [s.n.], 2008. 175 f. : il. Universidade Estadual de Campinas

SANTOS, A. S. et al. Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório. **Comunicado Técnico**. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Belém – PA, Nov. 2004. 6. p.

SARTORI, M. A. *et al.* Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel. **RESR**, Piracicaba, SP, vol. 47, nº 02, p. 419-434, abr/jun 2009.

SCHAFFNER R. A. et al. Obtenção e caracterização de biodiesel de diferentes óleos vegetais. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.8, n.4, p.623- 628, 2019

SCHNEIDER, E. Gestão ambiental municipal :preservação ambiental e o desenvolvimento sustentável. Centro Universitário UNIVATES. **Trabalho de Graduação**. 9 p.

SERAFIM, A. C. et al. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos. **III Fórum de Estudos Contábeis**, 2003. Rio Claro- SP. Faculdades Integradas Claretianas.

SILVA, T. A. R. Biodiesel de óleo residual : produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais **Tese de Doutorado** - 2011. 151 f. : il. Universidade Federal de Uberlândia

SILVA, T. A. R. da *et al.* Study of Reduction the Acidity from Residual Oil for Biodiesel Production Using Fractional Factorial Design. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 828-839, 20 jun. 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

STAKE, Linda. Lutando por nosso futuro em comum. Rio de Janeiro: FGV, 1991.

VIEIRA, M., SCHUMACHER M. V. Biomassa em povoamentos monoespecíficos e misto de eucalipto e acácia-negra e do milho em sistema agrossilvicultural. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 259-265, abr./jun. 2011

Política dos 3R's. Disponível em: <http://www.sociologia.seed.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=338#:~:text=A%20pol%C3%ADtica%20dos%203R's%20%C3%A9,e%20Reciclar%20o%20lixo%20produzido>. Acesso em: 15/06/2020

Grupo de Pesquisa em Bioenergia. Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://gbio.webhostusp.sti.usp.br/?q=pt-br/livro/import%C3%A2ncia-e-vantagens-da-biomassa>. Acesso em 15/06/2020

Biomassa: histórico, vantagens e desvantagens. Potencial Florestal. Disponível em: <https://potencialflorestal.com.br/biomassa-historico-vantagens-e-desvantagens/>. Acesso em 17/06/2020

CONAB - Companhia nacional de abastecimento. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/> Acesso em: 18/06/2020.