

Produção de biogás a partir do efluente da extração do óleo de palma (*POME*)

Jozomar Ferreira Junior (UEL, LaQuiBio, jozomar@uel.br), Sílvia Belém Gonçalves (Embrapa Agroenergia, silvia.belem@embrapa.br), Simone Mendonça (Embrapa Agroenergia, simone.mendonca@embrapa.br), Carmen Luisa Barbosa Guedes (UEL, LaQuiBio, carmen@uel.br), Beatriz Fernanda Crotti (UEL, LaQuiBio, beatriz.crotti@uel.br)

Palavras Chave: *POME*, biocombustível, biogás, metano, biodigestão.

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da África. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Agroenergia), desenvolveu uma espécie de dendê híbrido, a partir do cruzamento, ou hibridação interespecífica entre estas duas espécies, obtendo o chamado BRS Manicoré, que apresenta vantagens em relação à produtividade de óleo e resistência a pragas, além de porte baixo, que facilita a colheita manual dos cachos (EMBRAPA, 2014).

O dendê é considerado a oleaginosa que apresenta o maior potencial de produção de óleo por área, e além de óleo vegetal mais consumido mundialmente, utilizado em diversos seguimentos, sendo aplicado também na produção de biodiesel (CHOONG, CHOU e NORLI, 2018).

Durante o processo de extração do óleo de dendê são gerados resíduos e efluentes que estão sendo submetidos como matérias-primas para a produção de biocombustíveis através de diversos métodos e processos de aproveitamento energético (CORATO et al., 2018).

Entre os resíduos gerados durante a extração do óleo, tem-se o efluente líquido: *POME*, *Palm Oil Mill Effluent*. Tem-se que a cada uma tonelada de óleo produzido 1,5 tonelada de *POME* é gerado. Caracterizado como poluente devido sua elevada carga orgânica, acarretando inúmeros impactos ambientais quando disposto sem tratamento adequado (ISKANDAR et al., 2018).

Diante disso, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a produção de biogás a partir do *POME*, através do processo de digestão anaeróbia, além de aproveitamento energético desse biocombustível produzido que é utilizado para a geração de energia renovável, agregando valor à cadeia produtiva do dendê.

2 - Material e Métodos

A pesquisa foi realizada na Universidade Estadual de Londrina, Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia (LaQuiBio) e nas dependências da Embrapa Agroenergia, Laboratórios de Processos Bioquímicos (LPB) e Química da Biomassa e Biocombustíveis (LQB), localizada no município de Brasília - DF. O efluente *POME* bem como o inóculo obtido do lodo da lagoa de tratamento anaeróbia, foram fornecidos por uma empresa de extração de óleo de dendê localizada no município de Belém do Pará – PA.

Foram realizadas análises físico químicas preliminares em triplicata do *POME*, como pH, DQO, teor de água, sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) utilizado para determinar a eficiência do processo, seguindo padrões estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para avaliar o tratamento e produção de biogás do *POME* foram empregados reatores anaeróbios de bancada com capacidade de 500 mL e saídas angulares para monitoramento do biogás produzido e dos parâmetros físico-químicos da mistura. As amostras eram compostas por 200 mL alimentadas em batelada, variando conforme apresentadas no Quadro 1, durante 15 dias de fermentação com temperatura controlada ($35 \pm 2^\circ\text{C}$) e teor de água mínima de 60%.

Quadro 1. Tratamentos aplicados.

Tratamento	Volume de efluente <i>POME</i> (mL)	Volume de inóculo (mL)	Medida de pH no efluente
Controle	200	-	5
S180I20P5	180	20	5
S160I40P5	160	40	5
S140I60P5	140	60	5
S180I20P6	180	20	6
S160I40P6	160	40	6
S160I40P6	160	40	6
S160I40P6	160	40	6
S140I60P6	140	60	6
S180I20P7	180	20	7
S160I40P7	160	40	7
S140I60P7	140	60	7

Os controles diários da produtividade do biogás seguiram para análises de concentração de metano (CH_4), de dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) através do detector de gases portátil GasAlertMicro5 versão bomba PID by Honeywell (BWTECHNOLOGIES, 2017).

3 - Resultados e Discussão

Nas análises preliminares para caracterização do *POME* foram obtidos os seguintes resultado: pH 4,77; 92,27% de teor de água, 23.241 mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$ de DQO 7,73% de ST, 1,04% de SF e 6,68% de SV. A acidez apresentada pelo efluente poderia interferir na atividade microbiana do processo de digestão já que as espécies bacterianas produtoras de metano se desenvolvem em pequenas faixas de pH, portanto quanto mais próximo da neutralidade maior será a produtividade do biogás (CHOON, CHOU e NORLI, 2018), dessa forma o pH foi ajustado utilizando solução de NaOH 1M. Já para a caracterização do inóculo foi encontrado: DQO de 2175 mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$, pH 9,14 e 19,4% de ST.

A partir das análises preliminares do *POME*, podemos garantir ser um efluente adequado para tratamento bioquímico e com potencial de degradabilidade, apresentando ST na faixa de 5 a 15%, e SV representar 85% do teor de ST, expressando assim, uma alta taxa de compostos orgânicos (VON SPERLING, 2005). Os valores obtidos a partir do tratamento do efluente por meio do processo de digestão anaeróbia estão expressos no Quadro 2, que apresenta os valores de sólidos voláteis da mistura antes e após cada tratamento aplicado, bem como a redução destes.

Quadro 2. Valores e redução de sólidos voláteis antes e após os tratamentos aplicados.

Tratamento	SV inicial (g L ⁻¹)	SV final (g L ⁻¹)	Redução SV (%)
Controle	65,27 ± 0,267	61,17 ± 0,219	6,28
S180I20P5	61,23 ± 0,106	51,09 ± 0,117	16,57
S160I40P5	49,77 ± 0,121	39,61 ± 0,213	20,42
S140I60P5	45,45 ± 0,118	35,23 ± 0,205	22,49
S180I20P6	59,61 ± 0,479	48,55 ± 0,158	18,56
S160I40P6	49,43 ± 0,355	38,30 ± 0,205	22,52
S160I40P6	52,40 ± 0,204	40,33 ± 0,385	23,02
S160I40P6	52,63 ± 0,131	41,13 ± 0,131	21,85
S140I60P6	46,68 ± 0,091	34,56 ± 0,139	25,95
S180I20P7	58,40 ± 0,058	44,70 ± 0,210	23,47
S160I40P7	51,64 ± 0,213	37,89 ± 0,397	26,62
S140I60P7	45,92 ± 0,407	32,16 ± 0,271	29,96

A partir do Quadro 2 é possível verificar que os tratamentos (S140I60P6 E S140I60P7), que utilizaram 60 mL de inóculo, apresentam reduções superiores de SV quando comparados a volumes menores. Assim como os tratamentos (S180I20P7, S160I40P7 e S140I60P7) em relação ao parâmetro de pH igual a 7 foram mais eficientes que os tratamentos com pH igual a 5 e 6, comprovando a influência do pH no tratamento. Dessa forma, o monitoramento dos gases produzidos como (% de v/v) de CH₄, (ppm) de CO₂ e H₂S dos tratamentos (S140I60P6, S180I20P7, S160I40P7 e S140I60P7) estão expressos na Figura 1, sendo a relação efluente/inóculo (E/I) expresso em % e o valor de pH de cada tratamento.

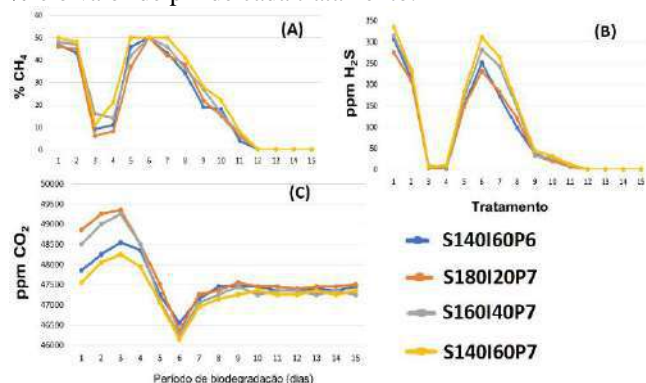


Figura 1. Monitoramento da produção de gases, sendo (A) produção de CH₄, (B) produção de H₂S e (C) produção de CO₂.

Os três gráficos apresentados na Figura 1 apresentam a variação de concentração de CH₄, H₂S e CO₂, respectivamente, das quatro amostras que apresentaram os melhores resultados, ao longo do período de biodegradabilidade. Com as informações dispostas em cada gráfico podemos observar a máxima produção de metano no primeiro e sexto dia de digestão, podendo-se inferir como tempo suficiente para a degradação de compostos orgânicos facilmente degradáveis. O primeiro e o sexto dia também se destacam por apresentar as maiores concentrações de H₂S e as menores concentrações de CO₂, podemos então observar uma relação inversamente proporcional em relação à produção de CH₄ e CO₂ e diretamente proporcional quando se trata da produção de CH₄ e H₂S. Segundo Schirmer et. al (2014), a estabilidade da concentração do CO₂ a partir do 8

dia ocorre pela troca gasosa com a fase líquida do reator anaeróbio. Por se tratar de reações bioquímicas complexas, o processo de digestão anaeróbia pode ser facilmente inibido por alterações adversas no meio, devido há diversas espécies de microrganismos que trabalham em consórcio, sendo uma etapa totalmente dependente de outras. Dessa forma, deve-se investigar a influência de cada variável nas comunidades bacterianas para otimizar a produção de biogás garantindo altas concentrações de metano.

4 – Conclusões

O POME apresentou-se apropriado à digestão anaeróbia por possuir caráter biodegradável. O tratamento que combinou pH neutro (7) com 60 mL de inóculo, amostra (70/30), promoveu maior redução de SV (29,96%) e maior concentração de metano na composição do biogás. A produção de biogás foi satisfatória com concentração de metano maior que 50%, principalmente no sexto dia de operação. Estudos preliminares foram essenciais para controlar o comportamento do processo aplicado.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, CNPq e Capes.

6 - Bibliografia

- APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Water Works Association, Water Environmental Federation, 21.ed. Washington. 2005.
- BWTECHNOLOGIES, 2017. GasAlertMicro 5 IV. Manual. Disponível em: <honeywellanalytics.com/en/products/GasAlertMicro-5-Series>. Acesso em: 20 fev. 2019.
- CHOONG, Y. Y.; CHOU, K. W.; NORLI, I. Strategies for improving biogas production of palm oil mill effluent (POME) anaerobic digestion: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2993–3006, 2018.
- CORATO, U. D.; BARI, I. D.; VIOLA, E.; PUGLIESE, M. Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agrobioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 326–346, 2018.
- EMBRAPA, 2014. Desempenho Socioeconômico do Sistema Produtivo Familiar de Dendê em Moju, Estado do Pará. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**. Embrapa Amazônia Oriental, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN 1517-2228. Belém, Pará, 2014.
- ISKANDAR, M. J.; BAHARUM, A.; ANUAR, F. H.; OTHAMAN, R. Palm oil industry in South East Asia and the effluent treatment technology - A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 169–185, 2018.
- SCHIRMER, W. N. et. al. Methane production in anaerobic digestion of organic waste from Recife (Brazil) Landfill: 102 evaluation in refuse of different ages. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 02, p. 373–384, 2014.
- VON SPERLING, M. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias), v. 1, 3. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, p. 452, 2005.

Estudo cinético de síntese de alcoóis graxos por hidrogenação de ésteres e ácidos graxos de palma usando Re/TiO₂

Germildo Juvenal Muchave (GreenTec-EQ/UFRJ, germildomuchave@gmail.com), João M. Almeida (expmonnerat@gmail.com), Donato Alexandre Gomes Aranda (GreenTec-EQ/UFRJ, donato.aranda@gmail.com)

Palavras Chave: Hidrogenação, Catalise, ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e ácidos graxos.

1 - Introdução

Nos últimos anos existe um crescente número pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para conversão dos óleos vegetais e seus derivados (ácidos graxos e ésteres) em produtos de elevado valor agregado, como cosméticos, alimentos e biocombustíveis. Dentre essas aplicações destacam-se a síntese de alcoóis graxos, por intermédio da hidrogenólise de ésteres ou ácidos graxos utilizando-se catalisadores sob determinadas condições específicas que é objeto deste trabalho.

A produção de alcoóis graxos na escala industrial apresenta tecnologia bem definida tanto através de fontes de matérias-primas renováveis, quanto de fontes petroquímicas. No entanto, nos últimos anos, o número de pesquisas com vista ao desenvolvimento de novos catalisadores aumentou substancialmente, além de testar novos processos de condições reacionais brandas quando comparado com processos convencionais de produção de alcoóis graxos a partir de fontes renováveis. Turek e Cant (1994), Rozmysłowicz et al. (2015); Modler, Gubler e Inoguchi (2004) apud Mudge, Belanger e Nielsen (2008).

O objetivo deste trabalho comparar a atividade de Re/TiO₂ na redução de alcoóis graxos através de hidrogenação de ácidos graxos e de ésteres de ácidos graxos.

2 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados no GREENTEC/UFRJ. Para tal foram necessários como reagentes: “ésteres de palma (Agropalma S.A.), e ácidos graxos de palma (Agropalma S.A.), Ácido Perrênico (HReO₄, Sigma-Aldrich), Aerioxide TiO₂ P 90 (Degussa), Hidrogênio 99,99% (Linde Gases), Heptano, PA.

O catalisador de Re/TiO₂ foi sintetizada através da impregnação seca. Neste proceso a quantidade de água necessária para diluir o ácido perrênico foi determinada pelo volume de poros de TiO₂ em análise de Fisissorção de nitrogênio. Depois da impregnação do rênio em todos os suportes, estes foram calcinados à 500°C, durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/ min.

As reações foram realizadas num reator PARR, modelo 4848, com capacidade de 300 mL, pressão máxima de 3000 Psi e um copo de aço inoxidável. As reações que serão realizadas utilizando solvente orgânico (heptano), a temperatura de 250°C e 70 bar. As quantidades dos reagentes foram 15g do substrato para 80 g do solvente.

As amostras das reações foram injetadas através da coluna DB 23, Marca J & W Scientific em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-2010 com Injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID).

3 - Resultados e Discussão

Conversão dos substratos

A hidrogenação tanto de ácidos graxos, quanto nos ésteres de ácidos graxos de palma resultou numa excelente conversão dos dois substratos, vide a Figura 1, a seguir:

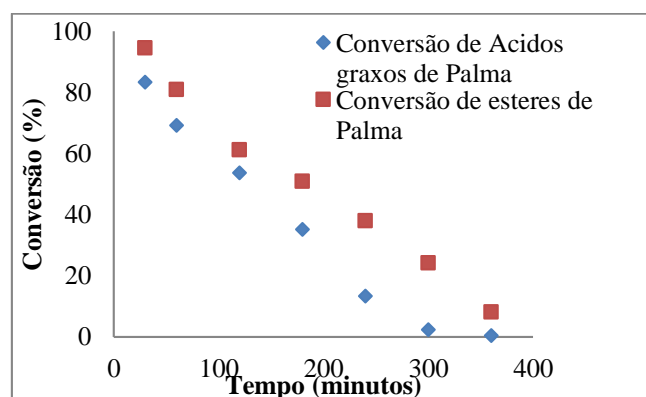


Fig.1: Conversões dos substratos através de hidrogenação

O perfil de conversão dos dois substratos mostra que a taxa de conversão dos ácidos graxos é maior, que a conversão dos ésteres de ácidos graxos. Durante 5h de reação foi possível obter-se conversão de 99,6% de ácidos graxos, enquanto no mesmo tempo de reação, foi convertido 91,8% de ésteres de ácidos graxos em diversos produtos.

Seletividade

A seletividade dos produtos da hidrogenação está apresentada em dois gráficos, um para cada substrato utilizado. A Gráfico 2 ilustra o perfil da seletividade da hidrogenação dos ácidos graxos de palma:

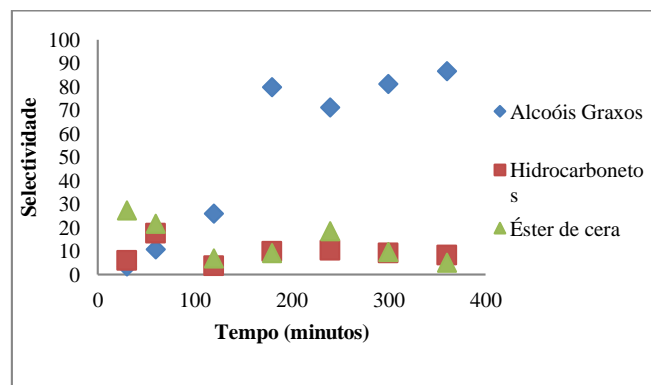


Gráfico 2: Seletividade de alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, a partir da conversão de ácidos graxos de palma

Nesta reação foram obtidos três (3) produtos: alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, com maior seletividade em alcoóis graxos de 86,5% em 6h de reação. Os restantes 13,5% corresponde o somatório da percentagem dos hidrocarbonetos e ésteres de cera.

Pode observar que em 4h de reação, houve a diminuição dos alcoóis graxos formados, favorecendo a formação do intermediário (ésteres de cera), pois para formação do intermediário, neste caso concreto foi através da reação da esterificação entre as moléculas de alcoóis graxos com moléculas de ácidos graxos.

A esterificação de ácidos graxos e alcoóis graxos, não é o único mecanismo para a formação dos ésteres de cera, visto que, também podem ser formados pela reação entre alcoóis graxos com ésteres.

A conversão e a seletividade dos alcoóis graxos foram proporcionais com o tempo reacional, isto é, quanto maior for tempo da reação, maior foi tanto a conversão dos ácidos graxos e da seletividade dos alcoóis graxos.

Quanto aos ésteres de cera (intermediário), apesar de serem formados ao longo da reação, são subsequentemente hidrogenados e convertidos em alcoóis graxos.

A literatura tem apresentado disparidade quanto ao tipo de moléculas obtida como intermediários durante a hidrogenação dos triglicerídeos e dos seus derivados (ésteres de ácidos graxos ou ácidos graxos). Segundo Sunitha, Sadula, et al. (2007); Thakur e Kundu, (2016), produziram também ésteres de cera como intermediários. No entanto, ROZMYSŁOWICZ et al., (2015), produziram aldeídos como intermediários.

O Gráfico 3, representa a seletividade dos produtos da hidrogenação de ésteres de palma.

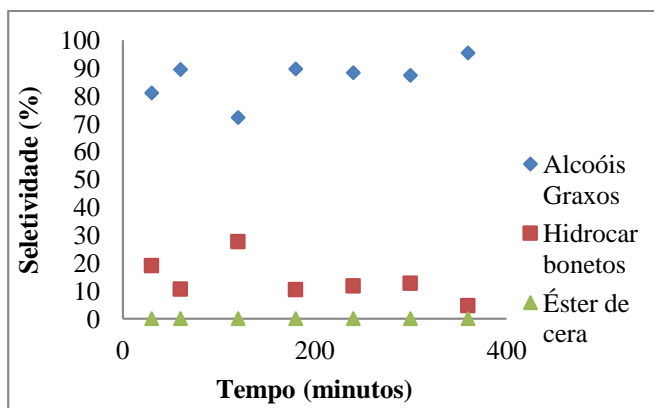


Gráfico 3: Seletividade de alcoóis graxos, hidrocarbonetos e ésteres de cera, a partir da conversão de ésteres de palma

Os resultados mostram um gráfico com perfil dos produtos formados diferentes, uma vez que neste caso não houve a produção dos intermediários.

Quanto ao rendimento, o uso de ésteres como matéria prima, apresenta maior seletividade de alcoóis graxos (95,4%).

Em geral, os resultados ilustram que a hidrogenação de ésteres de palma apresentou maior seletividade que a hidrogenação de ácidos graxos. No entanto, quanto a conversão, a hidrogenação de ácidos

graxos apresentou taxa de conversão maior que a hidrogenação de ésteres.

Toba et al., (1999) fundamentam que produção de alcoóis graxos fosse favorecida pela hidrogenação de ésteres que ácidos graxos. O favorecimento se devia pelo fato que na hidrogenação de ésteres seriam automaticamente produzidos dois alcoóis.

A maior atividade dos catalisadores de rênio suportados em titânia por ser favorecido por fatores como: maior atividade e seletividade do rênio e pelo suporte, pois o TiO₂ é um metal redutivo, o que facilita a interação com rênio e melhora a dispersão deste no catalisador formado.

4 – Conclusões

A hidrogenação tanto de ácidos graxos de palma, quanto dos ésteres de palma foi efetivo, apresentando boa atividade do catalisador na conversão e seletividade deste para alcoóis graxos.

A hidrogenação de ácidos graxos de palma teve maior conversão que a de ésteres de palma, enquanto a seletividade dos alcoóis graxos foi favorecida pela hidrogenação de ésteres.

5 – Agradecimentos

Capes e INCT-Midas

6 - Bibliografia

- Sunitha, S., Kanjilal, S., Reddy, P. S., & Prasad, R. B. (2007). Liquid-liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride-2ZnCl₂. *Tetrahedron Letters*, 48(39), 6962-6965.
- Thakur, D. S., & Kundu, A. (2016). Catalysts for fatty alcohol production from renewable resources. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(12), 1575-1593.
- Rozmysłowicz, B., Kirilin, A., Aho, A., Manyar, H., Hardacre, C., Wärnå, J., ... & Murzin, D. Y. (2015). Selective hydrogenation of fatty acids to alcohols over highly dispersed ReO_x/TiO₂ catalyst. *Journal of catalysis*, 328, 197-207.
- Toba, M., Tanaka, S. I., Niwa, S. I., Mizukami, F., Koppány, Z., Guczi, L., ... & Tang, T. S. (1999). Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 243-250.
- Mudge, S. M., Belanger, S. E., & DeLeo, P. C. (2018). *Fatty alcohols: anthropogenic and natural occurrence in the environment*. Royal Society of Chemistry.
- Turek, T., Trimm, D. L., & Cant, N. W. (1994). The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 36(4), 645-683.