

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS OLEOSOS DO SANEAMENTO E DOS ÓLEOS E GRAXAS EXTRAÍDOS VISANDO A CONVERSÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Jairo Pinto de Oliveira^{a,*}, Paulo Wagner Pereira Antunes^a, Laura Marina Pinotti^b e Sérgio Túlio Alves Cassini^a

^aDepartamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

^bDepartamento de Engenharias e Tecnologia da Universidade Federal do Espírito Santo, Rodovia BR 101 Norte Km 60, São Mateus – ES, Brasil

Recebido em 04/07/2013; aceito em 01/12/2013; publicado na web em 20/02/2014

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF OILY SANITARY WASTE AND OF OILS AND GREASES EXTRACTED FOR CONVERSION INTO BIOFUELS. Oily waste from sanitation processes was characterized for its potential use in the generation of biofuels. The waste residues studied showed high levels of oil and grease, reaching up to 87% (m/m) in a grease trap of a food company, showing that these residues can be utilized for the production of biofuels. The results revealed high levels of moisture and saponification as well as high levels of free fatty acids (FFA). Analysis of chromatographic profiles (HPLC) showed great heterogeneity of the fatty acids contained in the sample, and a predominance of palmitic, oleic, linoleic and linolenic acids.

Keywords: oily sanitary waste; biofuels; chromatographic profile.

INTRODUÇÃO

Estabelecimentos alimentares, domésticos e comerciais geram grandes volumes de efluentes que contém quantidades significativas de óleos e graxas residuais (OGRs). Antes de entrar nos sistemas de coleta e tratamento, os OGRs presentes nos efluentes devem ser removidos, principalmente devido à sua propensão para bloquear as linhas de esgoto municipais e reduzir a eficiência do processo a jusante do seu tratamento.¹

O tratamento de águas residuárias domésticas é dificultado pela grande quantidade de OGRs nelas despejados. A água usada na cozinha, por exemplo, traz grande quantidade destes produtos, provenientes principalmente da limpeza dos utensílios, que podem representar até 50% dos compostos orgânicos em suspensão presente nas águas residuárias domésticas.² As gorduras presentes nesta suspensão são ésteres de alto peso molecular, formados a partir de ácidos graxos superiores (C12 a C22) e glicerol. A baixa solubilidade em água das longas cadeias carbônicas, além de provocar entupimentos nas tubulações por incrustações e prejudicar o tratamento biológico (aeróbio/anaeróbio) nas ETE's (Estações de Tratamento de Efluentes), caracteriza os OGRs como grandes fontes de contaminação do solo e dos recursos hídricos, quando dispostos diretamente.

Uma alternativa para minimizar o acúmulo do material lipídico no efluente é o uso de caixas de gordura. Tais dispositivos são utilizados como tratamento preliminar na remoção de OGRs de efluentes. O material que se acumula ao longo do tempo nas caixas de gordura é denominado espuma.³ A espuma gerada no tratamento de esgoto consiste em materiais flutuantes compostos por graxa, óleos, gorduras, sabões, resíduos alimentares, cascas de vegetais e frutas, cabelo, papel, algodão, pontas de cigarros e materiais similares. Devido aos elevados teores de OGRs, a espuma apresenta alto potencial a ser utilizada como matéria-prima na produção de biodiesel.

Além da espuma, pesquisas recentes têm indicado que os lipídeos contidos no lodo de esgoto constituem matéria prima potencial para a produção de biodiesel. Dados da literatura indicam que aproximadamente 20% do conteúdo do lodo são OGRs solúveis em éter,

os quais podem ser convertidos em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.⁴ Os autores concluíram que a integração de processos de extração de lipídeos em 50% das estações de tratamento de esgoto sanitário nos Estados Unidos seguidos da transesterificação dos mesmos poderia levar à produção de aproximadamente 1,8 bilhões de galões de biodiesel, que representava na ocasião aproximadamente 0,5% da demanda anual de diesel de petróleo no país.

No Brasil, estudos de sustentabilidade da utilização de fontes alternativas para geração industrial de energia priorizam o uso de resíduos oleosos para a produção de biodiesel. Os resultados obtidos a partir de indicadores de natureza tecnológica, operacional, econômica, social e ambiental demonstraram um potencial de produção de até 460 milhões de litros de biodiesel, utilizando o aproveitamento dos OGRs provenientes do saneamento, levando em conta óleos usados, gorduras, escumas e graxas.⁵

De acordo com dados do Programa de Eficiência Energética em Saneamento Ambiental – PROCEL/SANEAR, do Ministério de Minas e Energia, o setor de saneamento utiliza 2,3% do total de energia elétrica consumida no país. Nos sistemas de saneamento, esta energia é utilizada principalmente nos conjuntos motobomba dos sistemas de abastecimento de água, transporte do esgoto e no tratamento de água e esgotos. As despesas com energia elétrica têm sido crescentes no setor e podem ser consideradas, em muitos casos, como a segunda maior despesa dentre os custos operacionais.⁶ Desta forma, os investimentos para a exploração da interface tecnológica entre saneamento ambiental e geração de energia limpa vêm sendo estimulados na atualidade. O principal objetivo é adaptar as ETEs já existentes e/ou adequar os novos projetos a serem instalados, de forma a garantir à própria estação de tratamento o aproveitamento energético dos seus efluentes. Em relação apenas aos efluentes de ETE's, o Brasil tem potencial para a geração de 220 milhões de litros de biodiesel ao ano, cálculo que toma como base apenas o tratamento de 42% do esgoto gerado no País.⁵

Em se tratando de efluentes originados de atividades industriais, os teores de OGRs presentes nas águas residuárias são extremamente variáveis. Para as indústrias de laticínios, por exemplo, os teores podem variar de 200 a 4.000 mg L⁻¹. Já para as indústrias de extração de óleos vegetais, os níveis de OGRs variam entre 500 a 16.000 mg L⁻¹.

*e-mail: oliveira.jp@outlook.com

Tabela 1. Níveis de OGRs (mg/L) determinados em diferentes efluentes

Tipo de efluente	O&G (mg/L)	Referência
Restaurante	98	8
Lacticínios	4.680	9
Fábrica de batata frita	102 - 200	10
Fábrica de sorvete	845	11
Esgoto sanitário	55 - 170	12
Esgoto sanitário	50 - 150	13
Esgoto sanitário	40 - 100	14
Indústria têxtil	9.000 - 50.000	15
Indústria têxtil	5.970 - 11.110	16

Em sua maior parte, estes efluentes não são tratados ou não recebem o tratamento adequado, o que os torna, em função do impacto ocasionado, um preocupante problema ambiental.⁷ Na Tabela 1 é apresentado os níveis de OGRs determinados em diferentes efluentes.

A utilização de resíduos tem sido estudada e defendida, com crescente ênfase para a geração de biodiesel, a partir de OGRs do saneamento ambiental.¹⁷ OGRs como o óleo residual de fritura, ácidos graxos livres, espuma de caixas de gordura e esgoto sanitário, utilizados como matérias-primas para a geração de biodiesel, podem contribuir, significativamente, para a redução dos custos de produção, além de caracterizar o processo como um tratamento sanitário. Tais matérias-primas são de disposição imediata junto aos centros urbanos, embora em pequena quantidade quando comparada à demanda energética.¹⁸

Pesquisadores verificaram que em diferentes condições de temperatura e pressão, os rendimentos líquidos observados para conversão foram próximos a 80%.¹⁹ Pesquisas demonstraram o potencial de utilização dos lodos primários e secundários produzidos na estação de tratamento de esgoto sanitário de Tuscaloosa, nos Estados Unidos, que ao utilizar o processo de transesterificação com metanol e catálise com ácido sulfúrico, obtiveram um rendimento de 10% de ésteres metílicos (biodiesel) de ácidos graxos por peso seco de lodo.²⁰ Outro estudo, ao analisar a extração de lipídeos e a produção de biodiesel a partir de águas residuárias, obteve rendimentos superiores a 57% de ésteres metílicos via catálise ácida com óleos e graxas extraídos de lodos primários de uma estação de tratamento de efluentes no Canadá.²¹

Dado o exposto, verifica-se que OGRs podem constituir matéria-prima para processos industriais de geração de biocombustíveis em função do baixo custo e, pela sua retirada ou minimização no ambiente, na qualidade de potenciais poluidores. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar quatro resíduos oleosos do saneamento e avaliar os parâmetros físico-químicos dos óleos e graxas extraídos, bem como sua composição em ácidos graxos visando conversão em biodiesel.

PARTE EXPERIMENTAL

Para a caracterização, extração e análise das propriedades físico-químicas dos OGRs, foram utilizados quatro tipos de resíduos oleosos do saneamento ambiental. Os resíduos estudados foram: espuma da caixa de gordura de uma indústria de alimentos (ECG-IND) de um município da Grande Vitória-ES; espuma da caixa de gordura do restaurante universitário (ECG-RU) da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES; espuma da caixa de gordura da estação de tratamento de efluentes (ECG-ETE) da UFES; e lodos de tanques e fossas sépticas (LTFS) presentes no campus de Goiabeiras da UFES.

As coletas foram realizadas mensalmente por um período de 5 meses, totalizando 5 coletas para cada resíduo.

Coleta das amostras dos resíduos

Foi utilizado um becker plástico de 1.000 mL para coletar a espuma das caixas de gordura. Para as amostras dos tanques sépticos, as coletas foram realizadas com auxílio de um caminhão limpa-fossa. Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro fechados de 1.000 mL cada, conforme NBR 10.007 de 2004.²² Após a coleta, as amostras foram imediatamente conduzidas ao Laboratório de Saneamento da UFES, para a homogeneização e retirada das alíquotas necessárias para se proceder cada análise. Na Figura 1 é apresentado os 4 tipos de resíduos avaliados neste trabalho.

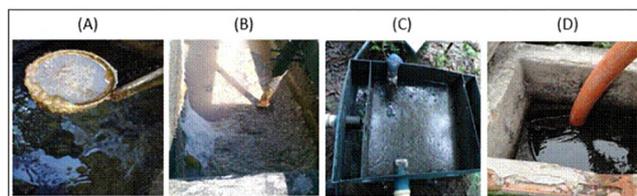


Figura 1. (A) Espuma da caixa de gordura industrial, (B) Espuma da caixa de gordura do restaurante universitário, (C) Espuma da caixa de gordura da ETE, (D) Coleta sendo realizada de lodo de tanque séptico com auxílio de caminhão limpa-fossa (D)

Caracterização físico-química dos resíduos

As amostras foram processadas em triplicata e as caracterizações quantitativa e qualitativa foram realizadas segundo as metodologias descritas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20th*, conforme apresentado na Tabela 2.²³

Tabela 2. Parâmetros de pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fósforo total (PTOTAL), Nitrogênio total Kjeldahl (NTK), Óleos e Graxas (O&G), Sólidos totais (ST), Sólidos totais fixos (STF) e Sólidos totais voláteis (STV) avaliados para a caracterização das amostras

Parâmetros	Unidade	Método	Número do método
pH	-	Potenciométrico	4500-H ⁺
DQO*	mg L ⁻¹	Colorimétrico por refluxo fechado	5220 D
P _{TOTAL} *	mg L ⁻¹	Colorimétrico	4500-P E
NTK*	mg L ⁻¹	Macro-Kjedahl	4500-Norg B
O&G*	mg L ⁻¹	Extração Soxhlet	5520 D
ST*	mg L ⁻¹	Gravimétrico	2540 B
STF e STV*	mg L ⁻¹	Gravimétrico	2540 E

*Modificações quanto ao método Standard.

As análises de demanda química de oxigênio (DQO), fósforo total (P), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), óleos e graxas (O&G), sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) foram realizadas com modificações pelo fato dos constituintes estarem presentes tanto na fase sólida (espumas de caixas de gordura) como na fase líquida (LTFS). Para uniformizar a unidade em mg L⁻¹, foram calculadas as densidades dos resíduos que se encontravam na fase sólida.

Os dados das análises físico-químicas foram submetidos à análise estatística descritiva básica, determinando-se os valores máximos e mínimos, valores de tendência central (média e mediana) e valores de dispersão (desvio padrão e variância).

Extração de óleos e graxas dos resíduos

Para extração dos óleos e graxas, adicionou-se em um erlenmeyer 100 g do resíduo oleoso, 1,0 mL de HCl concentrado e 100 mL de *n*-hexano. Com auxílio de um agitador magnético com controle de temperatura, a amostra foi mantida sob agitação e aquecimento (40 °C) até sua total dissolução. Em seguida, a solução foi centrifugada para separar a fase orgânica, a água e as impurezas do resíduo. A fase orgânica foi retirada com o auxílio de uma pipeta e transferida para um rota- evaporador a 70 °C. Após verificar a total evaporação do *n*-hexano, coletou-se o óleo extraído e o mesmo foi submetido à filtração a vácuo, seguida de centrifugação a 3.000 rpm por 5 minutos para a retirada de materiais particulados e eventuais impurezas. O volume final de óleo foi medido por gravimetria para quantificação do percentual lipídico extraído dos resíduos oleosos em estudo.

Caracterização físico-química dos óleos e graxas extraídos

Para caracterização físico-química dos óleos e graxas, foram avaliados os parâmetros de índice de acidez, índice de saponificação, densidade, teor de umidade e glicerina livre e total, seguindo as normas analíticas descritas pela *American Oil Chemists Society – AOCS*²⁴ e pela *American Society for Testing and Materials – ASTM*.²⁵

Composição de ácidos graxos

Após realizar procedimentos de saponificação-esterificação,²⁶ a composição química em ácidos graxos dos OGRs foi detectada e quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O sistema cromatográfico utilizado foi o modelo Shimadzu CBM-20A, composto por um degaseificador DGU-20AS, uma bomba LC-20AT, um injetor automático SIL-20AHT e um forno CTO-20A. A separação dos ésteres etílicos produzidos a partir da matéria-prima foi realizada em coluna analítica Kinetex TM C18 (100 × 2,1 mm; 2,6 µm; 100 Å) a 45 °C. As fases móveis utilizaram água MilliQ (A) e acetonitrila (B) como solventes, previamente filtrados em membranas de PTFE (0,45 µm; 47 mm, Millipore) e degaseificadas em banho de ultrassom (Limpsonic®). O volume de injeção foi de 10 µL e a detecção realizada por detectores de arranjos de diodos – PDA (SPD-M20A) em comprimento de onda de 210 nm.

Os ácidos graxos presentes nas amostras de OGRs foram separados pelo gradiente crescente de acetonitrila, sob fluxo de 0,500 mL min⁻¹, os tempos de retenção e as áreas dos picos obtidos foram comparados com os padrões de ésteres etílicos referência (Sigma-Aldrich), C12, C14, C:16, C18:0, C18:1, C18:2, C20. O cálculo dos teores de ácidos graxos foi realizado por estimativa da concentração

dos ésteres etílicos por meio de curva analítica relacionando área e concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química dos resíduos

As médias dos parâmetros de caracterização físico-química das escumas de caixa de gordura e do lodo de fossa e tanque sépticos estão apresentadas na Tabela 3. O pH da escuma das três caixas de gordura avaliadas apresentaram valores ácidos, sendo o pH 4,20 para a escuma da caixa de gordura industrial, 4,79 para a escuma da caixa de gordura do RU e 5,71 para escuma da caixa de gordura da ETE. Os resultados encontrados são semelhantes aos estudos com caixa de gordura de indústria de laticínios (pH médio de 4,0),²⁷ com caixa de gordura de estação de tratamento (pH médio de 5,7)²⁸ e com o aproveitamento de resíduos oleosos de caixa de gordura de um Shopping Center (pH médio de 5,0).¹⁹ O pH é influenciado diretamente pelo tipo de material que está sendo despejado na caixa de gordura e também pode ser utilizado como indicador do estado de decomposição do material graxo. Em pH elevado, por exemplo, ocorre o favorecimento dos processos de saponificação e emulsificação do material graxo.⁵ Em relação ao pH do lodo de tanque e fossa séptica (LTFS), o valor de 7,28 foi próximo da neutralidade e semelhante aos valores encontrados em um estudo com o mesmo tipo de resíduo.²⁹

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentou valores bem elevados, quando comparados com estudos com resíduos semelhantes.^{28,29} Para a amostra de OGRs de ECG-IND o resultado foi de 876.364 mg L⁻¹, para ECG-RU, 678.743 mg L⁻¹, para ECG-ETE, 173.115 mg L⁻¹ e para ECG-LTFS, 215.468 mg L⁻¹. Os altos valores observados podem ser explicados pelo fato de que somente a escuma das caixas de gordura foram coletadas, aumentando desta forma a DQO pelos altos teores de óleos e graxas. Já a alta variabilidade pode estar associada à coleta, visto que o cardápio do dia ou o horário da coleta podem influenciar nos teores de matéria orgânica que são despejados no efluente, elevando dessa forma os níveis de DQO.

Com relação aos valores de NTK, a maior concentração foi encontrada na escuma da caixa de gordura do restaurante universitário. Este fato provavelmente se deu pela elevada concentração de material orgânico nesse resíduo, proveniente dos restos de alimentos do restaurante, os quais são despejados no efluente durante a higienização dos utensílios. Os valores de NTK encontrados no lodo de fossa e tanques sépticos foram bem superiores aos descritos por outros autores.³⁰

Nas três caixas de gordura estudadas, os resultados de fósforo total apresentaram valores médios bem próximos, em torno de 500 mg L⁻¹. Estes valores são elevados se comparados a outros resíduos do

Tabela 3. Valores médios da caracterização físico-química dos resíduos oleosos

Parâmetros	n = 5			
	ECG-IND	ECG-RU	ECG-ETE	LTFS
pH	4,20 ± 0,18	4,79 ± 0,18	5,71 ± 0,18	7,28 ± 0,03
DQO (mg L ⁻¹)	876.364 ± 0,10	678.743 ± 0,59	173.115 ± 0,28	215.468 ± 1,28
P Total (mg L ⁻¹)	466 ± 0,71	505 ± 0,76	551 ± 0,20	11.039 ± 1,78
NTK (mg L ⁻¹)	589 ± 0,19	3.510 ± 0,52	2.753 ± 0,17	2.829 ± 0,38
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	868.095 ± 0,10	620.765 ± 0,22	34.256 ± 0,91	96.315 ± 0,94
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	877.895 ± 0,08	666.808 ± 0,18	119.394 ± 0,13	210.803 ± 0,85
Sólidos Fixos (mg L ⁻¹)	1.382 ± 0,37	27.638 ± 1,25	23.037 ± 0,35	147.919 ± 1,23
Sólidos Voláteis (mg L ⁻¹)	876.513 ± 0,08	638.081 ± 0,20	96.357 ± 0,10	62.884 ± 0,54
Relação SV/ST	0,99 ± 0,00	0,95 ± 0,06	0,81 ± 0,06	0,45 ± 0,57

saneamento, mas é importante ressaltar a grande utilização de tensoativos e detergentes utilizados na higienização dos utensílios, tanto no restaurante universitário como na indústria de alimentos, que podem ter elevado os níveis deste parâmetro no resíduo. No LTFS também foram encontrados valores superiores de fósforo total, inclusive com valores acima dos níveis médios descritos na literatura. Esta alta concentração de fósforo total em lodo de esgoto pode ser explicada pela precipitação química do fósforo, decorrente da sua alta afinidade por metais e da sua adsorção nos sólidos presentes no lodo.³⁰

O teor de umidade de cada resíduo foi determinado a partir dos sólidos totais, sendo encontrados aproximadamente 88,1% de umidade na espuma da caixa de gordura da ETE, 33,3% na ECG- RU, 12,2 % na ECG-IND e 79% em LTFS. Esses valores são próximos aos relatados por alguns autores para alguns resíduos oleosos, como esgotos domésticos,² caixas de gordura,¹⁹ caixa de gordura de ETE²⁸ e águas residuárias.³¹

A relação entre sólidos voláteis e sólidos totais (SV/ST) demonstrou valores para as espumas de caixas de gordura iguais a 0,99 (ECG-IND), 0,95 (ECG-RU) e 0,81 (ECG-ETE). Tais valores indicam que a maior fração dos sólidos totais é representada por sólidos voláteis, o que significa uma elevada fração orgânica nestes resíduos. Já a relação média apresentada pelo LTFS, igual a 0,45, demonstra a estabilidade do lodo, visto que a Resolução CONAMA 375/2006 comenta que para fins agrícolas o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,7.³²

Em relação aos níveis de O&G, a amostra de ECG-IND obteve os maiores valores, chegando a 868.095 mg L⁻¹, seguido pelas amostras de ECG-RU, LTFS e ECG-ETE, que apresentaram valores médios de 620.765 mg L⁻¹, 96.315 mg L⁻¹ e 34.256 mg L⁻¹, respectivamente. Estudos anteriores descrevem valores de O&G ainda maiores para a espuma de ETE,²⁸ já os valores médios observados nas amostras de espuma da caixa de gordura do RU são semelhantes aos encontrados em um estudo com caixas de gordura de indústrias de laticínios.²⁷ Os níveis de O&G nas amostras de LTFS deste trabalho foram superiores aos valores observados em um estudo com o mesmo tipo de resíduo.³⁰

Pesquisadores avaliaram a capacidade de extração de O&G provenientes de lodos de esgotos por diferentes tipos de solventes, e demonstraram que de todo peso seco do lodo, 18% é equivalente a lipídeos, dos quais 65% são formados por ácidos graxos livres, 7% de glicérides e 28% de materiais não saponificáveis.³³ Estes percentuais indicam o alto potencial desta matéria-prima para a produção de biodiesel.³³

A produção de biocombustíveis a partir de OGRs tem demonstrado todo o seu potencial devido aos altos valores de O&G observados, mesmo quando se avalia diferentes resíduos. A composição química de espumas de caixas de gordura residenciais e comerciais na cidade de Aracruz (ES), por exemplo, demonstrou níveis de O&G acima de 70%.³⁴ Efluentes de indústrias de laticínios demonstraram valores médios de 55%,²⁷ e mesmo em caixas de gordura de uma estação de tratamento de efluentes, os valores médios de O&G foram de 20%.²⁸

Extração dos óleos e graxas dos resíduos

A extração dos óleos e graxas nos resíduos estudados foi realizada em batelada em aparelho rotaevaporador. O solvente utilizado foi o *n*-hexano na proporção solvente/resíduo (1:1). As quantidades de óleos e graxas recuperadas foram 84,5%, 59,8%, 3,1% e 4,7% para os resíduos ECG-IND, ECG-RU, ECG-ETE e LTFS, respectivamente. Após a extração, o material graxo foi filtrado e centrifugado para remoção de impurezas e em seguida os óleos e graxas foram caracterizados e avaliados quanto a sua composição em ácidos graxos.

A extração com *n*-hexano e a utilização do rotaevaporador tem a vantagem de recuperar todo o solvente usado no processo. Atualmente, métodos disponíveis para a extração de lipídios a partir de materiais biológicos utilizam diferentes solventes orgânicos (*n*-hexano, éter, clorofórmio, tolueno), em diferentes proporções. Um estudo com lodo de esgoto bruto, testando diferentes solventes e métodos de extração, demonstrou que para cada 50 g de lodo seco em 300 mL de solvente (clorofórmio ou tolueno) em método de extração tipo soxhlet foram extraídos 12% de lipídeos (p/p). Já para cada 100 g de lodo seco em 600 mL de solvente (clorofórmio ou tolueno) em método de extração por ebulição foram extraídos 17% de lipídeos (p/p). Pelos resultados, tanto o método de soxhlet quanto o solvente avaliados são igualmente eficazes para a extração de lipídeos, desta forma pode-se optar pelo uso do tolueno que possui menor custo e impacto ao meio ambiente.³³

Caracterização físico-química dos óleos e graxas extraídos

Conforme pode ser observado na Tabela 4, para todos os resíduos foi observado elevados índices de acidez, sendo o óleo extraído a partir das amostras de ECG-RU o que apresentou maior índice, 168,2 mg de KOH/g amostra, seguido pelo óleo da amostra de ECG-IND com 45,3 mg KOH/g amostra, óleo da amostra de ECG-ETE com 37,0 mg KOH/g amostra e o óleo da amostra de LTFS com 4,9 mg KOH/g amostra. Essa acidez elevada pode inviabilizar o uso destes resíduos como matéria-prima para a produção de biodiesel em reações de alcoólise com catalisador básico, pois a transesterificação alcalina exige que o óleo vegetal seja isento de umidade e com baixo teor de acidez (ácidos graxos livres não podendo exceder 1%). Isto devido à alta capacidade da base em reagir com os ácidos graxos livres, formando sabão e água, o que dificulta a separação e purificação do biodiesel.³⁵⁻³⁷

Os altos índices de acidez associados ao índice de saponificação indicam um elevado grau de processamento do óleo residual, oxidação e decomposição dos glicérides ao longo do tempo. O teor de umidade obtido também foi elevado se comparado a amostras de óleos recém refinados, os quais apresentam teores de umidade média inferior a 0,5%. Estudando o aproveitamento de resíduos de restaurantes para a produção de biodiesel, pesquisadores confirmam que a presença de ácidos graxos livres e outros compostos polares, produzidos durante o processo de fritura, impedem a reação de alcoólise básica para a produção de ésteres metílicos ou etílicos. Ao avaliar a conversão de

Tabela 4. Características físico-químicas dos óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento

Parâmetros	ECG-IND	ECG-RU	ECG-ETE	LTFS
Índice de Acidez (mg KOH/g)	45,3 ± 0,03	168,2 ± 0,01	37,0 ± 0,01	4,9 ± 0,16
I. Saponificação (mg KOH/g)	215,8 ± 0,21	182,6 ± 0,07	151,9 ± 0,18	167,3 ± 0,05
Densidade (25°C) g/cm ³	0,88 ± 0,02	0,89 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,90 ± 0,01
Umidade (%)	1,3 ± 0,14	4,7 ± 0,20	4,5 ± 0,14	2,0 ± 0,09
Glicerina Livre (%)	1,78 ± 0,16	1,37 ± 0,12	0,79 ± 0,29	1,66 ± 0,09
Glicerina Total (%)	30,24 ± 0,13	23,23 ± 0,11	43,44 ± 0,07	9,98 ± 0,10

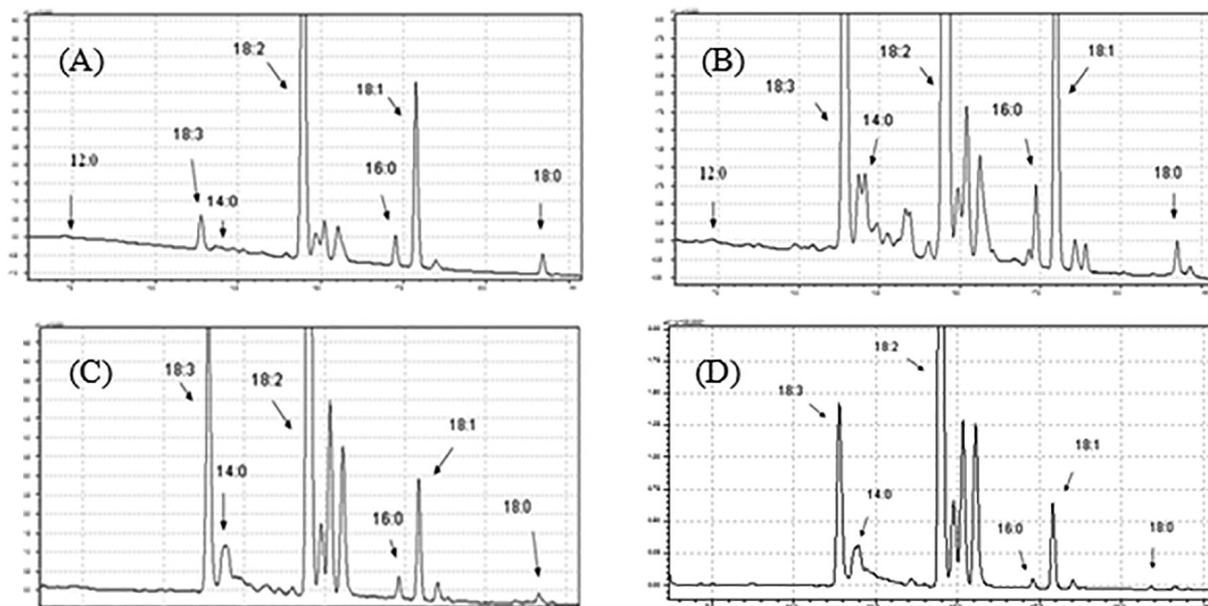


Figura 2. Perfil cromatográfico dos óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento. (A) Óleos e graxas extraídos de ECG-IND, (B) Óleos e graxas extraídos de ECG-RU, (C) Óleos e graxas extraídos de ECG-ETE e (D) Óleos e graxas extraídos de LTFS

biodiesel por transesterificação alcalina, observa-se que a presença de compostos polares como água e ácidos graxos livres retardam a reação e diminuem o rendimento, e por este motivo, estes compostos precisam ser removidos antes da reação.³⁸

Composição de ácidos graxos

A partir dos cromatogramas obtidos das amostras de OGRs, observa-se picos bem definidos para o ácido oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3). Os demais picos detectados indicam a possível presença de outros ácidos graxos, que mesmo em menor quantidade contribui para alta variabilidade destes resíduos (Figura 2). Pesquisadores ao avaliarem OGRs provenientes de caixa de gordura de um shopping em Blumenau-SC, obtiveram perfis cromatográficos semelhantes.¹⁹

Na Tabela 5 estão listados os percentuais de ácidos graxos obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para os óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento estudados neste trabalho.

Com relação aos percentuais de ácidos graxos, os valores observados para a amostra de LTFS são semelhantes à composição de ácidos graxos de lodo secundário retirado da estação de tratamento de águas residuais e avaliado em um estudo realizado em cidades nos

Tabela 5. Composição em ácidos graxos dos óleos e graxas das caixas de gordura

Ácido Graxo (%)	ECG-FC	ECG-RU	ECG-ETE	LTFS
C 12:0 (Láurico)	4,52	4,54	4,47	ND*
C 14:0 (Mirístico)	10,39	10,08	10,93	27,05
C 16:0 (Palmítico)	19,37	24,45	16,50	20,73
C 18:0 (Esteárico)	15,83	15,60	12,96	10,89
C 18:1 (Oléico)	19,45	24,52	16,57	20,80
C 18:2 (Linoléico)	4,86	15,10	8,82	15,68
C 18:3 (Linolênico)	0,26	2,09	1,36	2,36
Outros	25,32	3,62	28,39	2,49

*ND - Não detectado.

Estados Unidos.⁴ Utilizando o método de detecção e quantificação por Cromatografia Gasosa, pesquisadores também encontraram semelhanças na composição dos ácidos graxos de lodo primário e secundário de uma estação de tratamentos de esgoto.²⁰

A heterogeneidade de ácidos graxos nas amostras de óleos e graxas residuais é explicada pela grande utilização de óleos vegetais e gorduras animais provenientes das cozinhas e que são despejados no efluente. Além da origem vegetal e animal, que corresponde respectivamente as gorduras insaturadas e saturadas, os ácidos graxos podem também ter origem microbiana a partir de leveduras *Cryptococcus*, *Lipomyces*, *Rhodospiridium*, *Rhodotorula*, *Trichosporon* e *Yarrowia*, fungos filamentosos e bactérias. Esta produção microbiana que pode atingir 53% do teor de lípidos em sua massa seca, caracteriza-se por apresentar maiores níveis de ácidos palmítico e oleico.

Esta alta diversidade de ácidos graxos de diferentes origens contribuem para a geração de biocombustíveis com propriedades distintas. Com relação ao tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos, quanto maior o tamanho da cadeia, maior será o ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio. Assim, devido à necessidade de aquecimento antes da ignição, se torna difícil a utilização de um biodiesel com essa característica em regiões com temperaturas baixas.³⁹ Já com relação às insaturações, o ideal para se ter um bom combustível é uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados. Altos teores de ácidos graxos saturados geram problemas quanto à utilização destes óleos para geração de biocombustíveis, principalmente, em locais de baixas temperaturas, visto que possuem baixo ponto de fusão e podem se acumular nos pistões, favorecendo a combustão incompleta e prejudicando o funcionamento dos motores.⁴⁰

Em relação à utilização de ácidos graxos insaturados para a produção de biodiesel, quanto menor o número de duplas ligações presentes na molécula, maior o número de cetano do biocombustível, o que garante melhor qualidade de combustão. Além disso, as ligações insaturadas são consideradas quimicamente mais instáveis. Em grandes quantidades podem causar alguns inconvenientes ao biodiesel, principalmente se transportado e armazenado de forma indevida, podendo ocasionar a oxidação, degradação e polimerização desse biocombustível. Um biodiesel com quantidades elevadas de ésteres derivados de ácidos graxos monoinsaturados apresenta melhores resultados como combustível.⁴¹

CONCLUSÃO

Os resultados dos parâmetros físico-químicos de NTK, fósforo total e DQO referente às amostras de espuma de caixas de gordura e de lodo de tanque e fossa séptica encontraram-se acima dos valores médios observados na literatura.

Além dos parâmetros físico-químicos, os quatro resíduos oleosos caracterizados apresentaram elevados níveis de óleos e graxas, demonstrando que estes resíduos devem ser aproveitados para a produção de biocombustíveis, visto que, além de constituírem uma matéria-prima disponível e sem custos para a produção de biodiesel, a sua retirada do ambiente pode ser vista como um tratamento sanitário.

Os óleos e graxas extraídos apresentaram um teor de umidade alto se comparado a óleos vegetais refinados. O material lipídico também apresentou teor de ácidos graxos livres e índice de saponificação elevados, o que pode ser explicado pelo alto grau de processamento, oxidação ou decomposição das moléculas de triglicerídeos. Devido às características físico-químicas encontradas para o material lipídico avaliado, o aproveitamento desses óleos para a produção de biodiesel por catálise alcalina não é viável, sendo a catálise homogênea ácida ou catálise heterogênea indicada para tal processo.

A análise cromatográfica revelou uma grande heterogeneidade de ácidos graxos presentes nos óleos e graxas, com predominância para o ácido palmítico, oleico, linoleico e linolênico. Esta mistura de ácidos graxos saturados e insaturados pode gerar um biodiesel com excelente qualidade.

REFERÊNCIAS

- Montefrio, M. J.; Xinwen, T.; Obbard, J. P.; *Appl. Energy* **2010**, *87*, 3155.
- Souza, M. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Brasil, 2003.
- Chernicharo, C. A. L.; *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, 1ª ed., DESA-UFMG: Belo Horizonte, 1997.
- Dufreche, S.; Hernandez, R.; French, T.; Sparks, D.; Zappi, M.; Alley, E.; *Journal American Oil Chemistry Society* **2007**, *84*, 181.
- Oliveira, L. B.; Araujo, M. S. M.; Rosa, L. P.; Barata, M.; Larovere, E. L.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 883.
- <http://www.eletronbras.com/elb/procel/main.asp>, acessada em Setembro 2010.
- Mendes, A. A.; Castro, H. F.; Pereira, E. B.; Furigo Júnior, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 296.
- Dharmstithi, S.; Kuhasuntisook, B.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, *21*, 75.
- Leal, M. C. M. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- El-Gohary, F. A.; Nasr, F. A.; *Water Sci. Technol.* **1999**, *39*, 97.
- Hawkes, F. R.; Donnelly T.; Anderson G. K.; *Water Res.* **1995**, *29*, 525.
- Von Sperling, M.; *Princípios básicos do tratamento de esgotos*, 1ª ed., DESA – UFMG: Belo Horizonte, 1996.
- Metcalf & Eddy, Inc.; *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*; 3ª ed., McGraw-Hill International Editions: New York, 1991.
- Espinosa, L. M.; Stephenson, T.; *Water Sci. Technol.* **1996**, *37*, 303.
- Rinzema, A.; Alphenaar A.; Lettinga G.; *Process Biochem.* **1993**, *28*, 527.
- Ang, H. M.; Himawan, P.; *J. Hazard. Mater.* **1994**, *37*, 2117.
- Saifuddin, N.; Chua, K. H.; *Biotechnology* **2006**, *5*, 315.
- Rodrigues, C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2011.
- Wust, E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 2004.
- Mondala, A.; Liang, K.; Toghiani, H.; Hernandez, R.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1203.
- Muhammad, N. S.; Rohani, S.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2241.
- NBR, 10007. *Amostragem de resíduos sólidos*, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, Rio de Janeiro, 2004.
- APHA, AWWA, WPCF.; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th ed, New York, 1998.
- AOCS, American Oil Chemists Society; *Official Method Ca-5a-40- Free Fatty Acids*, 2p, 1997.
- ASTM, American Society for Testing and Materials; *Annual Book of ASTM, Section 5 – Petroleum products, Lubricants and Fossil Fuels*, 2001.
- Costa Filho, E. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.
- Veiga, A. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- Semionato, S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2006.
- Tachin, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Brasil, 2002.
- Jordão, E. P.; Pêsoa, C. A.; *Tratamento de Esgotos Domésticos*, 4ª ed., ABES: Rio de Janeiro, 2005.
- Aquino, S. F.; Silva, S. Q.; Chernicharo, C. A. L.; *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2006**, *2*, 295.
- <http://www.166ic.mma.gov.br/conama>, acessada em Janeiro 2012.
- Boocock, D. G. B.; Konar S. K.; Leung, A.; Ly, L. D.; *Fuel* **1992**, *71*, 1283.
- Santos, L. G.; Montardi, T. A.; Pin, T. C.; Antunes, P. W. P.; Oliveira, J. P.; Cassini S. T. A.; Martins, M. O. D.; *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Búzios, Brasil, 2012.
- Dossat, V.; Combes, D.; Marty, A.; *Enzyme and Microbial Technology* **1999**, *25*, 194.
- Shieh, C. J.; Liao, H. F.; Lee, C. C.; *Bioresour. Technol.* **2003**, *88*, 103.
- Lucena, I. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.
- Lee, K. T.; Foglia, T. A.; Chang, K. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 191.
- Ribeiro, A.; Castro, F.; Carvalho, J.; *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities, First International Conference*, Guimarães, Portugal, 2011.
- Knothe, G.; Dun, R.; Bagby, M.; *Technical Aspects of Biodiesel Standards*. Inform, Champaign, EUA, 1996, 7, 827.
- Knothe G.; Gerpen J. V.; Krahl, J.; *The Biodiesel Handbook*, 2ª ed., AOCS Publishing, Champaign, EUA, 2005.