

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL**

**Jairo Pinto de Oliveira**

**Estudo da Geração de Biodiesel a partir de  
Resíduos Oleosos do Saneamento Ambiental**

VITÓRIA  
2012

**Jairo Pinto de Oliveira**

**Estudo da Geração de Biodiesel a partir de  
Resíduos Oleosos do Saneamento Ambiental**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Túlio Cassini

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Marina Pinotti

VITÓRIA  
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

Oliveira, Jairo Pinto de, 1986-

O48e        Estudo da geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos do saneamento ambiental / Jairo Pinto de Oliveira . – 2012.

91 f. : il.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini.

Coorientadora: Laura Marina Pinotti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Resíduos. 2. Biodiesel . 3. Aproveitamento energético. 4. Lodo residual. 5. Candida antarctica. I. Cassini, Sérgio Túlio Alves. II. Pinotti, Laura Marina. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

---

JAIRO PINTO DE OLIVEIRA

ESTUDO DA GERAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE RESÍDUOS  
OLEOSOS DO SANEAMENTO AMBIENTAL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 10 / 12 / 2012

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini (Orientador)  
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup>. Laura Marina Pinotti (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

---

Prof<sup>ª</sup>.Dr<sup>ª</sup> Regina de Pinho Keller (Ex. Interno)  
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

---

Paulo Waldir Tardioli (Ex. Externo)  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

À Betânia Pinto de Oliveira (*in  
memorian*) pelo exemplo de vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela certeza de não estar sozinho e pela sua fidelidade.

À minha irmã Betânia Pinto de Oliveira (*in memoriam*), sei que o seu sorriso largo se abriu com esta conquista. Lágrimas quentes e silenciosas ainda me perturbam pela sua ausência.

Aos meus pais (Márcia e Euclides), pela minha educação e pelo amor demonstrado, aos meus irmãos (Junim e Natan) vitalícios exemplos de cumplicidade.

À minha eterna namorada Maíra A Alexandrino pelo carinho, paciência, compreensão e pelos momentos que pudemos compartilhar.

À Tia Aline, indispensável para que eu chegasse até aqui. Minha gratidão é infinita.

Aos professores Sérgio Túlio Alves Cassini e Laura Marina Pinotti pela orientação, confiança e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos valiosos e inesquecíveis amigos do Laboratório de Saneamento - LABSAN/UFES, Rodrigo Pratte, Moysés Ost, Ellaine Pagung, Paulo César, Sara Angelino, Cris Veronesi, Mirella, Lívia, Rodrigo Oss, Márcia e especialmente ao Paulo Wagner pela orientação durante os experimentos e pela análise cromatográfica, e também à Renata Chagas pela definição das metodologias e apoio durante esta minha jornada. Exemplos de pesquisadores.

Aos alunos de iniciação científica Thiago Mordente e Alinie Rossi.

À Prof<sup>a</sup>. Regina de Pinho Keller da Universidade Federal do Espírito Santo e ao Prof. Paulo Waldir Tardioli da Universidade Federal de São Carlos por gentilmente terem aceitado o convite de participação da banca e pela pertinência e qualidade de suas contribuições ao texto.

À equipe de trabalho do LUCCAR, especialmente ao Prof. Breno Valentim, Prof. Marco Cesar Cunegundes e a Christine Facco, minha gratidão pelas várias liberações do trabalho para que eu pudesse me dedicar ao máximo no mestrado.

À Lorena Benevides (CEUNES-UFES) pelas análises estatísticas.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Ao LABPETRO pelas análises do Biodiesel.

Ao PROSAB pelo apoio financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

*Os nobres projetam coisas nobres  
e em nobres atos perseveram!*

Isaías 32:8

## RESUMO

Efluentes são lançados diariamente em corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento com elevados teores de óleos e graxas (OG) e constituem um enorme problema ambiental. Estes resíduos potencialmente disponíveis podem ser utilizados para o aproveitamento energético, como o uso de óleo para a produção de biodiesel. Como a maior barreira para produção de biodiesel envolve o custo de matéria prima, caixas de gordura de restaurantes, indústrias e de estações de tratamento de efluentes podem ser utilizados como matéria prima para produção de biocombustível, pois apresentam grandes quantidades de óleos e graxas sem nenhum custo. No entanto, óleos e graxas residuais contêm altos teores de ácidos graxos livres (AGL), e como a via preferencial para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina, pode ocorrer a formação de sabão como produto final, prejudicando a separação do glicerol e diminuindo o rendimento da reação. Desta forma, a transesterificação enzimática e ácida podem se apresentar como alternativas promissoras, visto que podem catalisar a modificação tanto de triglicerídeos como de ácidos graxos livres. O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de utilização de quatro tipos de resíduos oleosos do saneamento (Escumas de caixas de gordura de um Restaurante Universitário, de uma Indústria de Alimentos, de uma Estação de Tratamento de Efluentes e de Lodos de Fossas e Tanques Sépticos), caracterizar as propriedades físico-químicas dos óleos e graxas extraídos, bem como avaliar processos de geração de biodiesel envolvendo catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ) e enzimático (*Candida antarctica* imobilizada). Os resíduos estudados apresentaram altos teores de óleos e graxas e a caracterização físico-química mostrou elevados índices de acidez, saponificação e umidade. Foram detectados e quantificados os principais ácidos graxos saturados e insaturados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A produção do biodiesel a partir das matérias primas provenientes de caixas de gordura apresentaram altos níveis de conversões, maior ou igual 90%, o que demonstra que ambos os catalisadores ( $H_2SO_4$  e a lipase *Candida antarctica*) apresentam-se eficientes na esterificação de matérias primas residuais ácidas. A melhor conversão encontrada foi de 96,5% utilizando o material lipídico proveniente da caixa de gordura do Restaurante Universitário da UFES catalisado enzimaticamente a 50°C e razão molar 1:9 (óleo:álcool).

**Palavras-chave:** Resíduos oleosos do saneamento, *Candida antarctica*, biodiesel, aproveitamento energético, caixas de gordura, lodos de tanque e fossas sépticas

## ABSTRACT

Effluents are released daily into water bodies without any treatment with high levels of oil and grease (OG) and are a huge environmental problem. These residues are potentially available may be used for energy recovery, such as oil usage for the production of biodiesel. As the biggest barrier to the production of biodiesel involves the cost of raw materials, grease traps of restaurants, industries and wastewater treatment plants can be used as feedstock for biofuel production, since they have large amounts of oil and grease without cost. However, residual oils and greases contain high levels of free fatty acids (FFA) and as the preferred route for the production of biodiesel transesterification is alkaline, may be formed soap as a final product, impairing the separation of glycerol and decreasing the reaction yield. Thus, the acidic and enzymatic transesterification can present as promising alternatives, since it can catalyze the modification of both triglycerides and free fatty acids. The objective of this study was to investigate the possibility of using four types of oily waste sanitation (skimmings of grease from a University Restaurant, a Food Industry, a Station Wastewater Treatment and Sludge pits and septic tanks); characterize the physicochemical properties of oils and greases extracted and evaluate processes involving generation of biodiesel acid catalyst ( $H_2SO_4$ ) and enzyme (immobilized *Candida antarctica*). The residues studied showed high levels of oil and grease and physicochemical characterization showed high levels of acidity, saponification and humidity. Were detected and quantified the major saturated and unsaturated fatty acids by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The production of biodiesel from raw materials from grease traps showed high levels of conversion, greater than or equal 90%, which shows that both catalysts ( $H_2SO_4$  and lipase *Candida antarctica*) are presented in the efficient esterification of raw waste acidic. The best conversion was found to be 96.5% using the lipid material from the grease trap the University Restaurant UFES catalyzed enzymatically at 50 ° C and molar ratio of 1:9 (oil: alcohol).

**Keywords:** Oily Waste sanitation, *Candida antarctica*, biodiesel, energy use, grease traps, sludge and septic tank

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de esterificação de uma molécula de glicerol com três ácidos graxos (R1, R2 e R3) resultando na formação de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de água. ....	19
Figura 2 - Reação de esterificação (Solomos & Fryhle, 2002).. ....	31
Figura 3 - Reação geral de transesterificação (Gerpen, 2005). ....	32

### Artigo I

Figura 1 - Escuma da caixa de gordura Industrial (a); Escuma da Caixa de Gordura do Restaurante Universitário (b); Escuma da Caixa de Gordura da ETE (c); Coleta sendo realizada de Lodo de Tanque Séptico com auxílio de caminhão limpa-fossa (d). ....	47
Figura 2 - Amostra de óleo de LTFS após extração com n-hexano (a) e amostra recuperada após filtração a vácuo e centrifugação (b). ....	49
Figura 3 - Resultados das análises físico-químicas de pH, DQO, P total, NTK, Óleos e graxas, Sólidos totais, fixos e voláteis em Box Plot dos 4 resíduos avaliados. ....	51
Figura 4 – 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; Óleos e graxas extraídos de LTFS. ....	55

### Artigo II

Figura 1 - Rendimento de biodiesel obtido com catálise enzimática ( <i>Candida antarctica</i> ) com os óleos e graxas residuais avaliando diferentes condições de transesterificação. a) ECG-IND; b) ECG-RU; c) ECG-ETE e LTFS. ....	69
Figura 2 - Rendimento de biodiesel obtido com catálise ácida (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) com os óleos e graxas residuais avaliando diferentes condições de transesterificação. a) ECG-IND; b) ECG-RU; c) ECG-ETE e LTFS ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos .....	20
Tabela 2 - Fontes de lipídeos e suas concentrações em águas residuárias .....	23
Tabela 3 - Dados obtidos em relação à sustentabilidade da utilização de resíduos oleosos para a produção de biodiesel no Brasil .....	29
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens de diferentes catalisadores utilizados na produção de biodiesel. ....	35
Tabela 5 - Classe de enzimas e suas aplicações em processos .....	38
<b>Artigo I</b>	
Tabela 1 - Valores de O&G (mg/L) de alguns tipos de efluentes e os autores. ....	46
Tabela 2 – Parâmetros avaliados para a caracterização das amostras. ....	48
Tabela 3 - Valores médios da caracterização físico-química dos resíduos oleosos. ....	50
Tabela 4 – Características físico-químicas dos óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento.....	53
Tabela 5 – Composição em ácidos graxos dos óleos e graxas das caixas de gordura. ....	54
<b>Artigo II</b>	
Tabela 1 - Níveis assumidos pelas variáveis .....	64
Tabela 2 – Resultados do Planejamento Fatorial $3^2$ com triplicata do ponto central tendo com variável resposta a conversão obtida após 24 horas de esterificação enzimática dos óleos e graxas residuais. ....	66
Tabela 3 – ANOVA para reação de alcoólise enzimática utilizando a lipase <i>Candida antarctica</i> .....	67
Tabela 4 - Resultados do Planejamento Fatorial $3^2$ com triplicata do ponto central tendo com variável resposta a conversão obtida após 4 horas de esterificação ácida dos óleos e graxas residuais .....	70
Tabela 5 – ANOVA para reação de alcoólise ácida utilizando o ácido sulfúrico como catalisador. ....	71
Tabela 6 - Valores ótimos para conversão em ésteres etílicos para cada resíduo avaliado em função do tipo de catálise. ....	73
Tabela 7 – Caracterização físico-química dos ésteres etílicos .....	74

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Biodiesel Puro
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECG	Escuma de Caixa de Gordura
ECG - ETE	Escuma de Caixa de Gordura da Estação de Tratamento
ECG - IND	Escuma de Caixa de Gordura Industrial
ECG - RU	Escuma de Caixa de Gordura do Restaurante Universitário
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
IA <sub>0</sub>	Índice de Acidez do Óleo
IA <sub>F</sub>	Índice de Acidez Final do Biodiesel
Lf	Lodo fresco
LTFS	Lodos de Tanques e Fossas Sépticas
MME	Ministério de Minas e Energia
n	Número de Amostras
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
OG	Óleos e Graxas
OGR	Óleos e Graxas Residuais
P Total	Fósforo Total
pH	Potencial hidroeonômico
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket reactor
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 BIODIESEL.....	17
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS .....	19
3.2.1 Óleos e graxas: composição e propriedades .....	19
3.2.2 Óleos vegetais .....	21
3.2.3 Gorduras Animais .....	22
3.2.4 Resíduos oleosos do Saneamento .....	22
3.2.4.1 Escumas de caixas de gordura .....	25
3.2.4.2 Lodos de Fossas e Tanques Sépticos.....	25
3.2.5 Aproveitamento dos Resíduos Oleosos para obtenção de Biodiesel .....	27
3.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	30
3.3.1 Esterificação.....	30
3.3.2 Transesterificação .....	32
3.3.2.1 Transesterificação ácida.....	35
3.3.2.2 Transesterificação enzimática .....	36
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	41
<b>4. ARTIGOS</b> .....	42
4.1 ARTIGO I.....	43
1 INTRODUÇÃO .....	45
2 METODOLOGIA .....	47
2.1 Procedimentos de coletadas amostras .....	47
2.2 Caracterização físico-química dos resíduos .....	47
2.3 Extração de óleos e graxas.....	48
2.4 Caracterização físico-química dos óleos e graxas .....	49
2.5 Composição dos ácidos graxos .....	49
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1 Caracterização físico-química dos resíduos .....	50
3.2 Extração de óleos e graxas.....	53

3.3 Caracterização físico-química dos óleos e graxas .....	53
3.4 Caracterização cromatográfica dos óleos e graxas .....	54
4. CONCLUSOES .....	56
5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	56
4.2 ARTIGO II .....	60
1 INTRODUÇÃO .....	62
2 METODOLOGIA .....	63
2.1 Matéria prima para transesterificação .....	63
2.2 Reações de Transesterificação .....	64
2.2.1 Planejamento Experimental .....	64
2.2.2 Transesterificação ácida .....	65
2.2.3 Transesterificação enzimática .....	65
2.2.4 Cálculo da Conversão em ésteres etílicos .....	65
2.3 Análise do biodiesel .....	65
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	66
3.1 Transesterificação enzimática .....	66
3.2 Transesterificação ácida .....	70
3.3 Comparação dos processos de geração de biodiesel .....	73
3.4 Análise do Biodiesel .....	74
4 CONCLUSÕES .....	75
5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
<b>5 CONCLUSÕES INTEGRADAS .....</b>	<b>78</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
<b>8 ANEXOS .....</b>	<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Considerando a expectativa de consumo atual, o tempo estimado para a exaustão das reservas mundiais de petróleo está entre 40 e 50 anos. Este fato é uma das razões que justificam as atuais corridas econômica e tecnológica para a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis de energia. Outra importante razão reside nos atuais movimentos mundiais, políticos e sociais, cada vez mais exigentes em conservação ambiental, focados na preservação e qualidade da vida humana no planeta (CÂMARA, 2006; QUINTELLA *et al.*, 2009). A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima de derivados de petróleo, principalmente por veículos automotores. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância, como no caso do biodiesel (NASCIMENTO *et al.*, 2001; FACCIO, 2004; VAN GERPEN, 2005; PASQUALETTO e BARBOSA, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2007; MARQUES *et al.*, 2008; VASUDEVAN e BRIGGS, 2008; SUAREZ *et al.*, 2009; DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

As fontes alternativas de combustíveis desenvolvidas em todo o mundo incluem, principalmente, o biodiesel, álcool, biomassa, biogás e combustíveis sintéticos. Entre eles, o biodiesel pode ser usado diretamente, não sendo necessário novas estações de reabastecimento e nenhuma modificação nos motores (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000). O biodiesel é renovável, biodegradável, menos tóxico e mais seguro para o armazenamento e manuseamento pelo fato de possuir maior ponto de fulgor, tem excelente lubricidade e possui poder calorífico semelhante ao diesel (REVELLAME *et al.*, 2010; XUE *et al.*, 2006; KNOTHE, 2005). A sua combustão é mais limpa do que o diesel mineral, uma vez que contém oxigênio e reduz a maior parte das emissões (CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub> e particulados) (EPA, 2010).

Quimicamente, o biodiesel é um mono-álquil éster de ácido graxo, conhecido como éster de ácidos graxos, que é produzido por meio de esterificação e/ou transesterificação de várias fontes lipídicas na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (KNOTHE, 2005; LIU & ZAO, 2007; REVELLAME *et al.*, 2010; VYAS *et al.*, 2010). As vantagens da utilização do biodiesel são limitadas pelo seu custo, que é aproximadamente duas vezes maior do que a do diesel mineral. Este custo ainda se mantém devido ao fato de que 75-85% do seu custo total está relacionado com as matérias-primas, como óleos vegetais (HAAS & FOGLIA, 2005; MONDALLA *et al.*, 2009; REVELLAME *et al.*, 2010). Em virtude disso,

triglicerídeos residuais podem constituir uma matéria-prima alternativa para processos industriais de geração de biocombustíveis, em função do baixo custo e pela sua sustentabilidade, ao minimizar o potencial de poluir o meio ambiente. Óleos e graxas residuais (OGR), como o óleo residual de fritura, ácidos graxos, espuma de caixas de gordura e esgoto sanitário, enquanto matérias primas para a geração de biodiesel podem contribuir, significativamente, para a redução dos custos de produção, além de caracterizar-se o processo como um tratamento sanitário (RODRIGUES, 2011). Esta utilização tem sido estudada e defendida, ênfase crescente para a geração de biodiesel, a partir de óleos e graxas residuais do saneamento ambiental (SAIFUDDIN e CHUA, 2006).

Dados reportados na literatura comprovam a viabilidade técnica da utilização de resíduos industriais e residenciais para produção de biodiesel (KULKARNI *et al.*, 2006; LEBEDEVAS e VAICEKAUSKAS, 2006; LIN *et al.*, 2007). Além disso, o processo de purificação do biodiesel feito a partir de matérias-primas residuais ácidas é mais fácil, pois o subproduto da reação é água (LUCENA, 2008).

Dentre os processos de produção de biodiesel, a alcoólise alcalina com metanol é o processo mais usado comercialmente. Entretanto, apesar do baixo custo dos catalisadores químicos homogêneos, essa rota de produção apresenta algumas desvantagens como a não recuperação e reutilização do catalisador, difícil recuperação do glicerol, um grande gasto energético e a permanência da dependência do petróleo ao se utilizar metanol (ISO *et al.*, 2001; AL-ZUHAIR *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006; AL-ZUHAIR, 2007). Os métodos que usam a catálise alcalina para a produção de biodiesel podem limitar a disponibilidade desse combustível, pois a transesterificação alcalina exige que o óleo vegetal seja isento de umidade e de ácidos graxos livres (não podendo exceder 1% AGL), uma vez que a base pode reagir com os ácidos graxos, formando sabão e água, o que dificulta a separação e purificação do biodiesel (DOSSAT *et al.*, 1999; SHIEH *et al.*, 2003; LUCENA, 2008).

Para evitar as desvantagens dos processos envolvendo catalisadores alcalinos, a esterificação catalisada por ácido é uma alternativa, mesmo tendo uma taxa de reação mais lenta, pois os ácidos são capazes de catalisar tanto triglicerídeos como ácidos graxos livres, conseguindo bons níveis de conversão segundo a literatura (CANAKÇI e VAN GERPEN, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2011). Outra alternativa são os processos enzimáticos usando lipases, que ao contrário

dos processos convencionais que usam catálise alcalina, as rotas biocatalíticas permitem conduzir a transesterificação de uma grande variedade de óleos na presença de impurezas ácidas, tais como o uso de matérias-primas com baixo valor agregado (elevado teor de ácidos graxos livres).

As lipases têm sido largamente reportadas na literatura como catalisadores efetivos para a reação de transesterificação de óleos e esta rota tem atraído bastante atenção devido à obtenção de biodiesel com elevada pureza, sendo a separação da glicerina mais simples comparando com os métodos convencionais devido à ausência de subprodutos saponificados e dos resíduos aquosos contendo glicerina e álcool oriundos das lavagens para remover os sabões.

Finalmente e de forma geral, as principais abordagens em relação a produção de biodiesel em escala industrial envolvem a catálise básica convencional utilizando óleos vegetais refinados. Desta forma, este trabalho se justifica pela possibilidade de obtenção de um biocombustível proveniente do aproveitamento de resíduos oleosos do saneamento a fim de minimizar os problemas gerados pela sua disposição no ambiente, como também de diminuir os custos de produção do biodiesel, viabilizando uma maior inserção deste biocombustível na matriz energética nacional.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a geração de biodiesel a partir de óleos e graxas provenientes dos resíduos oleosos do saneamento ambiental

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar resíduos oleosos do saneamento quanto a suas características físico-químicas visando à conversão em biocombustíveis
- Extrair óleos e graxas dos resíduos oleosos do saneamento e avaliá-los quanto a sua composição em ácidos graxos
- Comparar processos de geração de biodiesel utilizando catálise ácida e enzimática a partir de resíduos oleosos provenientes do saneamento ambiental

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será dado enfoque aos principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se pela definição de biodiesel, descrição das matérias-primas e dos métodos de obtenção desse biocombustível, dando ênfase aos resíduos oleosos do saneamento e a alcoólise ácida e enzimática, objetos de estudo desta dissertação.

#### 3.1 BIODIESEL

A Agência Nacional do Petróleo do Brasil define, através da portaria 225 de setembro de 2003, biodiesel como o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam a especificações determinadas para evitar danos aos motores.

O biodiesel é obtido através da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, com um álcool na presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são um éster (o biodiesel) e glicerol. No caso da utilização de insumos ácidos, como efluentes graxos, a reação é de esterificação e não há formação de glicerol, mas de água simultaneamente ao éster. Em ambos processos, os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, conforme demonstram as experiências realizadas em diversos países (COSTA NETO *et al.*, 2000; ANP, 2010).

A utilização de biodiesel como combustível aparece como alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (ENCINAR *et al.*, 1999; CANAKCI, VAN GERPEN, 2001), sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (NASCIMENTO, COSTA NETO, MAZZUCO, 2001; KNOTHE, 2002). Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia (NASCIMENTO, COSTA NETO, MAZZUCO, 2001). O biodiesel é perfeitamente miscível ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou em misturas sem que qualquer adaptação nos motores seja necessária (PARENTE, 2003).

Entre as características favoráveis apresentadas por este biocombustível, se comparado ao diesel de petróleo, citam-se: a) é derivado de fontes renováveis, vegetais ou animais, e sua combustão não contribui para aumentos significativos dos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub>, causadores do efeito estufa; b) pode ser de produção caseira, possibilitando a redução da

importação petróleo, c) é biodegradável e sem toxicidade ambiental; d) seus produtos de combustão facultam a redução dos níveis de particulados e fumaça escura, monóxido de carbono, óxidos de enxofre (contem baixíssimos níveis, < 0,001%, de enxofre residual), hidrocarbonetos, e sob as mesmas condições, óxidos de nitrogênio (FUKUDA, KONDO e NODA, 2001; MACEDO e MACEDO, 2004; TORRES, CHIRINOS e SANTOS, 2006); e) alto número de cetano; teor médio de oxigênio e maior ponto de fulgor, conferindo excelentes propriedades combustíveis, e ; f) adapta-se ao motor diesel sem a necessidade de modificações mecânicas (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005; SAAD, 2005; TORRES, CHIRINOS e SANTOS, 2006; MARQUES *et.al.*, 2008).

Além disso, os ésteres de ácidos graxos não contribuem com a formação do “smog” fotoquímico, fenômeno que é caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como o ozônio e o nitrato de peroxiacetileno, a partir de nitrogênio e hidrocarbonetos, na presença de energia solar. Este aspecto positivo dos ésteres de ácidos graxos, pode ser explicado pelo fato de que estes compostos não apresentam nitrogênio em suas estruturas. Convém ressaltar que o biodiesel também não apresenta enxofre, e desta forma, também não contribui com fenômenos de acidificação das precipitações (WUST, 2005).

Em 2004, foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. A lei nº 11.097/2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Nesta, definem-se B2, B5, B10, B20, B50 e B75 respectivamente, como a mistura de 2%, 5%, 10%, 20%, 50% e 75% de biodiesel ao óleo diesel. A partir de 1º de janeiro de 2010, passou a ser obrigatória a mistura de 5% de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil, exceto óleo diesel marítimo. Para os atuais dados de mercado, a nova mistura deverá gerar economia de divisas da ordem de US\$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel. Segundo estudo realizado pela ANP, cada litro da nova mistura diminui em 3% a emissão de CO<sub>2</sub>, além de reduzir também a emissão de material particulado (ANP, 2010).

Apesar de todos os benefícios que estão atrelados ao biodiesel, a sua produção apresenta alguns obstáculos, o que o torna menos viável economicamente quando comparado com o diesel de petróleo (FERRARI, 2005). Vários são os fatores que influenciam o custo de produção do biodiesel, sendo os principais: (i) a rota tecnológica de produção; (ii) o tipo de matéria-prima (óleos vegetais e gorduras animais); (iii) tipo de álcool transesterificante; entre

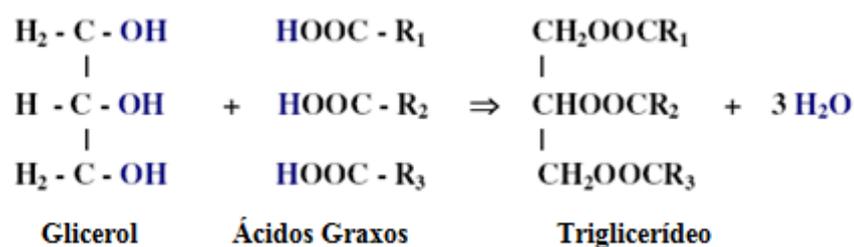
outros. Em termos mundiais, Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009) atribuíram à matéria-prima a responsabilidade variável de 70 a 88% do preço final do biodiesel. No Brasil, apesar de difícil a obtenção de planilhas de custo de produção fidedignos, dada a diversidade de matérias-primas, estima-se que cerca de 80% do custo estão relacionados à matéria-prima processada, enquanto os outros 20% distribuem-se entre o álcool (etílico ou metílico), o catalisador (químico básico ou ácido) e os custos da administração (ANP, 2010).

## 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS

### 3.2.1 Óleos e Gorduras: composição e propriedades

Óleos e gorduras são compostos hidrofóbicos, pertencentes à classe química dos lipídios, de origem animal, vegetal ou microbiana. Apresentam-se no estado líquido (óleos) ou em estado semi-líquido, pastoso ou sólido (gorduras), em condições de temperatura ambiente. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais, são insolúveis em água (hidrofóbicas) e menos densas que esta, porém, solúveis em diferentes solventes orgânicos, tais como éter sulfúrico, éter de petróleo, benzol, clorofórmio, acetona e sulfeto de carbono (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes (GRAMPONE, 1993). De acordo com Regitano-D'Arce (2006), na união entre uma molécula de glicerol, que é um álcool trivalente, com três moléculas de ácidos graxos, iguais ou não entre si, ocorrerá uma reação de esterificação, isto é, o grupo carboxila terminal de cada ácido graxo se ligará a um dos carbonos do glicerol, ocorrendo a formação de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de água (Figura 1):



**Figura 1** - Reação de esterificação de uma molécula de glicerol com três ácidos graxos (R1, R2 e R3) resultando na formação de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de água.

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas ou pastosas à temperatura ambiente, devido principalmente a sua constituição em ácidos graxos saturados (FENNEMA, 2000; MORETTO, FETT e GONZAGA, 2002). Na tabela 1, apresenta-se a composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais e de algumas gorduras animais classificados pelo número de átomos de carbono e pelo número de ligações duplas. Por exemplo, um ácido graxo C18:1, contém 18 átomos de carbono e uma ligação dupla na sua estrutura.

**Tabela 1.** Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos.

Óleo ou gordura	Composição em ácidos graxos (% m/m)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7-12	1.5-5	64-86	4-15	0.5-1	<1.5	2-4	1-2
Banha	<0.5	<1.5	24-30	12-18	36-52	10-12	<1	<0.5	-	-
Coco	41-46	18-21	9-12	2-4	5-9	0.5-3	vest.	vest.	vest.	-
Colza	vest.	vest.	2-4	1-2	52-66	17-25	8-11	0.5-1	0.5-2.0	0.5
Girassol	vest.	vest.	5.5-8	2.5-6.5	14-34	55-73	<0.4	<0.5	0.5-1.0	<0.5
Milho	vest.	vest.	9-12	1-3	25-35	40-60	<1	<0.5	<0.5	<0.5
Palma	vest.	1-2	41-46	4-6.5	37-42	8-12	<0.5	<0.5	-	-
Sebo	vest.	2-4	23-29	20-35	26-45	2-6	<1	<0.5	vest.	-
Semente de algodão	vest.	0.5-2.0	21-27	2-3	14-21	45-58	<0.2	<0.5	vest.	vest.
Soja	-	<0.5	8-12	3-5	18-25	49-57	6-11	<0.5	vest.	-

vest. – vestígios

Fonte: ULLMANN (1992).

De forma geral, as matérias-primas potencialmente produtoras de biodiesel podem apresentar diferentes relações entre os compostos glicerídicos e não-glicerídicos, assim como, os ácidos graxos constituintes podem ter menor ou maior número de carbonos, nenhuma, uma ou mais duplas ligações (insaturações). Assim sendo, a qualidade do biodiesel obtido apresenta relação direta com a natureza e a qualidade da matéria-prima, como também com as condições em que esta foi produzida e processada (MORETTO e FETT, 1989). Em relação aos tipos de matérias-primas, podemos classificá-las em três tipos:

1. Óleos vegetais: líquido à temperatura ambiente como os óleos de algodão, amendoim, babaçu, canola, dendê, girassol, mamona e, principalmente, soja.

2. Gorduras animais: pastosas ou sólidas à temperatura ambiente como o sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e óleo de mocotó.

3. Óleos e gorduras residuais: muitas matérias-primas relacionadas ao meio urbano como óleos residuais originários de cozinhas domésticas e industriais (óleo de fritura); gordura sobrenadante (escuma) de esgoto; óleos residuais de processamentos industriais.

### 3.2.2 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas, obtidas pela prensagem ou por extração das sementes de oleaginosas, constituídos, principalmente, por triglicerídeos com pequenas quantidades de mono e diglicerídeos, além de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis, água e outras impurezas que afetam a reação de transesterificação quando se usa catalisador básico ou ácido, dificultando a separação do glicerol (co-produto). Eles são líquidos a temperatura ambiente, altamente viscosos, com baixa volatilidade, caráter poliinsaturado e combustão incompleta, o que inviabiliza o seu uso direto nos motores (MA e HANNA, 1999; RAMOS *et al.*, 2003; FELIZARDO *et al.*, 2006).

Entre os vários tipos de óleos vegetais utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, podemos citar a soja, o amendoim, o girassol e a mamona. Dentre estas, a soja dispõe de uma oferta muito grande, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa (FERRARI, 2005). Apesar da grande capacidade de produção de óleos vegetais, Pimentel (1996) relatou restrições à expansão do emprego das principais oleaginosas cultivadas, como matéria prima para a produção de biocombustíveis, assim justificadas: concorrência no uso do solo e água com culturas alimentares e para outros fins técnicos; possíveis impactos ambientais resultantes de uma produção agrícola intensiva de culturas energéticas (erosão, contaminação do solo e água com resíduos de adubos, herbicidas e pesticidas) e; altos custos de produção, quando comparados aos custos atuais vigentes para produção de combustíveis fósseis (diesel e óleo combustível). Suarez *et al.* (2009) afirmaram que uma questão que permeia a utilização de biomassa para produzir combustível é o dilema entre a segurança alimentar e a segurança energética.

### 3.2.3 Gorduras Animais

Essa matéria-prima é geralmente mais barata que os óleos refinados porque, ao invés de um produto primário, representam um subproduto da agroindústria animal, e porque a demanda por este produto é menor do que a maioria dos óleos vegetais mais comuns. Além do elevado teor de ácidos graxos saturados, elas possuem ponto de fusão relativamente alto, uma propriedade que, a baixas temperaturas, pode levar a precipitação e a um baixo desempenho do motor. Do lado positivo, o biodiesel derivado de gorduras animais, devido ao seu alto teor de ésteres de ácidos graxos saturados, geralmente apresenta número de cetano superior ao observado em biodiesel de óleo vegetal (KNOTHE *et al.*, 2006).

### 3.2.4 Resíduos Oleosos do Saneamento

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, apresentam-se como matérias-primas de grande interesse devido ao elevado potencial de oferta e baixo preço (HOLANDA, 2004). A reciclagem destes tipos de resíduos, muitos dos quais não têm um fim comercial, vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque representam “matérias-primas” de baixo custo, mas, principalmente, porque a presença de tais resíduos são ambientalmente impactantes, restando superar tecnologicamente as maiores limitações à sua utilização, que é a organização de sistemas eficientes de coleta e purificação (COSTA NETO *et al.*, 2000; OLIVEIRA e ROSA, 2003; OLIVEIRA, 2004; FELIZARDO *et al.*, 2006; PASQUALETTO e BARBOSA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2008; SUAREZ *et al.*, 2009; LA ROVERE *et al.*, 2010).

As principais fontes de geração de lipídeos são indústrias de óleos comestíveis, sorvetes, laticínios, curtumes, matadouros e os efluentes domésticos e de restaurantes, principalmente de “fast food”. Alguns valores de concentração de lipídeos, nesses efluentes, são mostrados na tabela 2.

**Tabela 2:** Fontes de lipídeos e suas concentrações em águas residuárias

<b>Tipos de efluentes</b>	<b>Concentração de lipídeos (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Doméstico	40 – 100
Matadouros e avícolas	Acima de 500
Laticínios	4.680
Restaurantes	98
Ind. Extração de Óleos (Azeite de Oliva	16.000
Fábrica de Sorvetes	845

Fonte: Mendes et al. (2005).

Em se tratando de efluentes originados de atividades industriais, os teores de óleos e graxas presentes nas águas residuais são variáveis, por exemplo: 200 a 4.680 mg.L<sup>-1</sup> para as indústrias de laticínios e, 500 a 16000 mg.L<sup>-1</sup> para as indústrias de extração de óleos vegetais. 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 (MENDES *et al.*, 2005).

Em relação aos esgotos sanitários (domésticos), de acordo com Metcalf e Eddy (2003), os teores de óleos e gorduras normalmente observados encontram-se na faixa de 55 a 170mg.L<sup>-1</sup>, com valor médio de 110 mg.L<sup>-1</sup>. Observam ainda, estes autores, que a quantidade limite de óleos e graxas em águas residuárias, lançadas em cursos d'água, deve representar de 15 a 20 mg.L<sup>-1</sup> no valor da demanda química de oxigênio (DQO). Neste tipo de águas residuárias, os teores de óleos e graxas compreendem o somatório do quantitativo de óleos, graxas, ceras e ácidos graxos, provenientes de resíduos alimentares como a manteiga, margarina, gorduras de origem vegetal e animal, óleos vegetais, além da matéria oleosa devido à presença de lubrificantes utilizados nos estabelecimentos industriais, principalmente refeitórios industriais, lanchonetes e restaurantes (JORDÃO e PESSOA, 2005).

Os compostos gordurosos, em geral, não são desejáveis nas unidades de transporte e de tratamento dos esgotos, pois aderem às paredes das tubulações e provocam entupimentos, produzindo odores desagradáveis, além de diminuir as seções úteis; formam espuma, camada de matéria flutuante de compostos gordurosos, que poderá vir a comprometer o funcionamento das unidades subsequentes de uma estação de tratamento de esgoto, como também, interferir e inibir a vida biológica e ocasionar problemas de manutenção (JORDÃO & PESSÔA, 2005).

Segundo a APHA (1999), uma quantidade excessiva de óleos e graxas presente em um efluente de tratamento primário pode interferir no tratamento biológico, promovendo a formação de um filme sobre a superfície líquida, impedindo a entrada de luz e dificultando a aeração. No tratamento das águas residuárias, os óleos e graxas costumam ser resistentes à digestão anaeróbica, causando acúmulo de espumas nos digestores, provocando odores desagradáveis, e, quando em quantidade elevada, impossibilita a utilização do lodo como fertilizante.

Nas estações de tratamento de efluentes oleosos, a elevada concentração de triacilgliceróis necessita inicialmente ser hidrolisada para, em seguida, ser transformada em fonte de carbono para as bactérias e, posteriormente, ser convertido em biomassa (lodo ativado) (MENDES *et al.*, 2005). A hidrólise de triacilgliceróis libera ácidos graxos de cadeia longa e glicerol. Quando esses ácidos graxos de cadeia longa estão em excesso, ocorre a adsorção deles na superfície do lodo, dificultando o transporte de substratos solúveis para os microrganismos, bem como a formação de grânulos de lodo nos reatores (MASSE, KENNEDY e CHOU, 2001; MASSE *et al.*, 2002). Nas caixas de gordura, o acúmulo da espuma provoca redução do volume útil dos reatores envolvidos e tende a comprometer o desempenho do tratamento biológico, uma vez que a espuma contém material de degradação biológica difícil e lenta (CHERNICHARO, 1997).

Os principais componentes de óleos e gorduras residuais são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono, di ou triacilglicerídeos. A presença de triacilgliceróis e AGL é bastante similar, constituindo, aproximadamente, em 80% de ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico. Dentre esses, o ácido graxo mais abundante é o ácido oleico (C18:1) (MENDES *et al.*, 2005). Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa. Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam enormemente em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo (SUAREZ *et al.*, 2009).

#### **3.2.4.1 Escumas de caixas de gorduras**

Caixas de gordura são dispositivos utilizados no tratamento preliminar de efluentes com o intuito de remover óleos e graxas desses efluentes. Os óleos e graxas que se acumulam ao longo do tempo nas caixas de gordura são comumente denominados escumas (CHERNICHARO, 1997). Além dos óleos e graxas, as escumas geradas em tratamento de esgoto consistem de materiais flutuantes compostos por sabões, resíduos de alimentos, cascas de vegetais e frutas, cabelo, papel, algodão, pontas de cigarros e materiais similares. Especificamente, os resíduos na caixa de gordura se encontram emulsificados devido ao uso de detergentes, que agem como tensoativos, formando uma película protetora na superfície das gotículas, e das próprias condições físicas e químicas existentes na caixa, tais como reações químicas e biológicas, temperatura, pH que favorecem a emulsificação.

Vários trabalhos têm sido reportados na literatura a respeito da grande quantidade de material lipídico nas caixas de gordura. Santos *et al.* (2012) avaliando a composição química de escumas de caixas de gordura residenciais e comerciais encontrou teores de óleos e graxas máximos de 68% e 76% respectivamente. Veiga (2003) estudando a biodegradação de gordura em efluente de um laticínio, caracterizou uma caixa de gordura industrial e obteve 55% de óleos e graxas. Semionato *et al.* (2005) estudando caixas de gordura em uma estação de tratamento de efluentes (ETE) encontrou valores de óleos e graxas próximos dos 20%. Com a separação dos óleos e graxas por desemulsificação obtêm-se gorduras que podem ser reutilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel (SOUZA, 2003).

#### **3.2.4.2 Lodos de fossas e tanques sépticos (LFTS)**

Tanque séptico é definido pela NBR 7229 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1993) como unidade cilíndrica ou prismática retangular de fluxo horizontal para tratamento de esgotos por processos de sedimentação, flotação e digestão. O que diferencia uma fossa de um tanque séptico é que a fossa séptica é utilizada apenas para disposição final dos esgotos.

Na superfície do tanque, fica acumulada a espuma, formada a partir de sólidos flotáveis, como óleos e graxas, enquanto o lodo sedimenta no fundo do tanque, compreendendo de 20 a 50% do volume total do tanque séptico quando esgotado. Um tanque séptico usualmente retém de 60 a 70% dos sólidos e óleos e graxas que passam pelo sistema (USEPA, 1999).

O lodo de esgoto apresenta-se tipicamente com 98% de água. Dos sólidos contidos, 70 a 80% são matéria orgânica incluindo óleos e graxas, podendo ser encontradas quantidades apreciáveis de contaminantes, refletindo as características do esgoto bruto do qual ele foi derivado (SEWAGE, 1989).

Em se tratando de produção de lodo, a NBR 7229 de 1993 estima a taxa de produção de lodo fresco (Lf) em até  $1,0 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$  para esgoto tipicamente doméstico. Sendo que as unidades de tratamento UASB ou tanque séptico seguido de filtro anaeróbio geram 0,07 a  $0,1 \text{ m}^3.\text{hab}^{-1}.\text{ano}^{-1}$  de lodo (JORDÃO e PESSOA, 2005).

A fração lipídica do lodo de esgoto sanitário é originada da adsorção direta de lipídeos de águas residuárias domésticas e industriais pelo lodo e ou dos fosfolipídeos constituintes da membrana celular dos microrganismos que compõem o lodo, seus metabólitos e por produtos da lise celular. Assume-se que as células microbianas que constituem o lodo, apresentam cerca de 2% de fósforo em peso seco (com 50% de fósforo na membrana celular), o que leva a estimativas da massa passivos de serem utilizados como matéria prima de ésteres de ácidos graxos (NELSON & COX, 2005).

A quantidade de lodo de esgoto deverá aumentar no futuro, devido à crescente urbanização e industrialização e a sua disposição em aterros sanitários além de gerar problemas associados a saúde humana envolve a perda de energia química devido ao seu não reaproveitamento. A utilização de lodo como fertilizante é restrito em muitos países do mundo, devido ao mau cheiro, a presença de metais pesados, substâncias tóxicas e produtos químicos farmacêuticos, enquanto que as emissões provenientes de incineração contêm metais pesados e dioxinas (ANGERBAUER *et al.*, 2008; KARGBO 2010).

### 3.2.5 Aproveitamento dos Resíduos Oleosos para a obtenção de biodiesel

Pesquisas têm indicado, recentemente, que os lipídeos contidos no lodo de esgoto constituem matéria prima potencial para a produção de biodiesel, com a literatura indicando um conteúdo de, aproximadamente, 20% de óleos e graxas solúveis em éter, que podem ser convertidos em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (DUFRECHE *et al.*, 2007). Estes autores concluíram que a integração de processos de extração de lipídeos em 50% das estações de tratamento de esgoto sanitário nos Estados Unidos, e a transesterificação dos lipídeos extraídos, poderia levar à produção de aproximadamente 1,8 bilhões de galões de biodiesel, que representava, na ocasião, em torno de 0,5% da demanda anual de diesel de petróleo naquele país. Além da possibilidade de redução do preço do biodiesel, pela praticamente inexistência de custo da matéria prima, tem-se a possibilidade de ajudar na solução de problemas ambientais relativos ao tratamento e à disposição do lodo.

WUST (2004) caracterizou resíduos oleosos emulsificados provenientes de caixas de gordura de restaurantes, com especial atenção à composição em ácidos graxos, teor de umidade e ácidos graxos livres. Uma das principais características destes resíduos é a existência de um elevado teor de ácidos graxos livres, resultantes da degradação da molécula do triglicerídeo. Foi estudada a transesterificação com catálise básica e ácida e, esterificação com catálise ácida. Os procedimentos baseados em reações com catálise básica não apresentaram bons resultados e por este motivo foram explorados os procedimentos baseados em reações com catálise ácida. Estas reações foram avaliadas utilizando-se diferentes condições de temperatura e pressão e os rendimentos líquidos estimados foram próximos a 80%.

Sivakumar *et al.* (2011) obtiveram rendimentos próximos de 97% utilizando metanol e hidróxido de potássio na reação de transesterificação, tendo como matéria prima óleos e graxas provenientes de efluente de laticínios em Tamil Nadu na Índia.

Em Singapura Aitao *et al.* (2012) estudaram a produção de biodiesel a partir de resíduos oleosos de caixas de gordura por meio da esterificação e transesterificação utilizando cepas produtoras de lipases intracelulares de *Serratia marcescens* que foram clonadas e expressas em *E. coli* num sistema isento de solvente tendo o metanol como álcool esterificante e obtiveram um rendimento de 97% de biodiesel.

No Canadá Muhammad & Rohani (2011), analisaram a extração de lipídeos e a produção de biodiesel a partir de águas residuárias e obtiveram 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. Mondala *et al.* (2009) pesquisaram o potencial de utilização dos lodos primário e secundário produzidos na estação de tratamento de esgoto sanitário de Tuscaloosa, nos Estados Unidos e obtiveram um rendimento de 10% de ésteres metílicos de ácidos graxos por peso seco de lodo, utilizando o processo de transesterificação com metanol e catálise ácida com ácido sulfúrico.

Revellame *et al.* (2010), estudaram a produção de biodiesel por transesterificação ácida com  $H_2SO_4$  a partir de lodos ativados e encontraram valores próximos de 4% de rendimento de biodiesel por peso seco de lodo. Boocock *et al.* (1992) avaliando tipos de solventes para a extração de óleos e graxas provenientes de lodos de esgotos com vistas a produção de biocombustíveis, encontraram 18% de lipídeos por peso seco de lodo, dos quais 65% eram formados por ácidos graxos livres, 7% de glicerídeos e 28% de materiais não saponificáveis, indicando uma matéria-prima potencial para a produção de biodiesel.

No Brasil, Oliveira e colaboradores (2008) analisaram a sustentabilidade da utilização de diferentes fontes alternativas para a geração industrial de energia. Utilizando indicadores de natureza tecnológica, operacional, econômica, social e ambiental, e concluíram pela priorização dos resíduos oleosos para a geração de biodiesel. Alguns dados obtidos encontram-se apresentados na tabela 3.

**Tabela 3** - Dados obtidos em relação à sustentabilidade da utilização de resíduos oleosos para a produção de biodiesel no Brasil.

OGR/Álcool	Investimento (R\$/L)	Custos OM (R\$/L)	Kg CO <sub>2</sub> Eq/L	Número de empregos	Produção (milhões de litros/ano)
Óleo usado + metanol	0,076	0,410	- 1,294	1000	10
Escuma + metanol	0,106	0,120	- 1,294	100	50
Gordura + metanol	0,076	0,570	- 1,294	500	250
Graxa + metanol	0,091	0,250	- 1,294	700	150
Óleo usado + etanol	0,076	0,420	- 1,380	1130	10
Escuma + etanol	0,106	0,130	- 1,380	752	50
Gordura + etanol	0,076	0,580	- 1,380	3761	250
Graxa + etanol	0,091	0,260	- 1,380	2657	150

OGR = óleos e graxas residuais. OM = operacionais e manutenção.

Fonte: adaptado de Oliveira et al. (2008).

Nota: dados adaptados pelo autor.

De acordo com dados do Programa de Eficiência Energética em Saneamento Ambiental (PROCEL SANEAR, 2004), do Ministério de Minas e Energia, o setor de saneamento utiliza 2,3% do total de energia elétrica consumida no país. Isso equivale a 7,0 TWh/ano. Nos sistemas de saneamento, a energia elétrica 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 (MME, 2005).

Desta forma, os investimentos para a exploração da interface tecnológica entre saneamento ambiental e geração de energia limpa vêm sendo estimulados na atualidade, visando à adaptação das ETEs já existentes e a adequação dos novos projetos a serem instalados, de forma a garantir, a própria estação de tratamento, o aproveitamento energético dos seus efluentes. O Brasil tem potencial para a geração de 220 milhões de litros de biodiesel ao ano – cálculo que toma como base o tratamento de apenas 42% do esgoto gerado no País, a um custo de, aproximadamente, R\$ 0,80.L-1 e, rendimento de 85 mL.L-1 de esgoto (OLIVEIRA *et al.*,2008).

Oliveira (2004), empregando a técnica de Análise de Multicritério, avaliou o potencial energético do lixo e da obtenção de biodiesel a partir de insumos residuais dentre eles do lodo

gerado em estações de tratamento de efluentes. Este trabalho originou uma patente e uma empresa incubada pela COPPE/RJ, visando a produção de biodiesel a partir de óleos e graxas residuais do lodo de esgoto doméstico.

### 3.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A utilização de combustíveis de origem vegetal em motores diesel é bastante atrativa, tendo em vista o aspecto ambiental e por ser oriundo de uma fonte renovável de energia (ROBLES- MEDINA *et al.*, 2009). No entanto, apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático, principalmente pela sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel de petróleo), baixa volatilidade, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, obstrução dos filtros e dos sistemas de injeção, comprometendo a durabilidade do motor (TASHTOUSH; AL-WIDYAN;AL-SHYOUKH, 2003) e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) obtida pela decomposição térmica do glicerol (SCHUWAB *et al.*, 1988).

Para superar esses problemas diversos processos para modificações dos óleos vegetais e gorduras animais são apresentados na literatura. Os processos mais citados são: a pirólise ou craqueamento térmico, a micro-emulsificação e a transesterificação, sendo este último o mais utilizado para a produção de biodiesel. Outro processo de obtenção de biodiesel bastante estudado é a reação de esterificação que é aplicado em matérias-primas residuais que exibem elevada acidez livre, tais como óleos de fritura e efluentes graxos (CANAKCI e GERPEN, 2001).

A seguir são mostrados os dois processos de obtenção de biodiesel explorados neste trabalho, a esterificação e a transesterificação.

#### 3.3.1 Esterificação

A reação de esterificação é um processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila (-OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila (-OR), ou seja, os ácidos

carboxílicos reagem com alcoóis para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácidos fortes (SOLOMOS & FRYHLE, 2002). Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de grande interesse comercial principalmente nas áreas de solvente, essências, herbicidas e mais recentemente na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de elevada concentração de ácidos graxos livres (BARCZA, 2007).

A esterificação aplicada para a produção de biodiesel trata-se de uma reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água, conforme é apresentado na figura 2 (SOLOMOS & FRYHLE, 2002).



**Figura 2:** Reação de esterificação (Solomos & Fryhle, 2002).

Na reação de esterificação, um ácido graxo reage com um álcool, a elevadas temperaturas, e é auxiliada por um catalisador ácido, geralmente ácido sulfúrico, fornecendo, além dos ésteres alquílicos, água como subproduto. Esse processo de obtenção de biodiesel é, normalmente, muito utilizado industrialmente como uma etapa de pré-tratamento para matérias-primas de elevada acidez livre, geralmente óleos residuais, efluentes graxos e matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos na sua composição, como por exemplo, óleo de babaçu (MARCHETTI *et al.*, 2007)

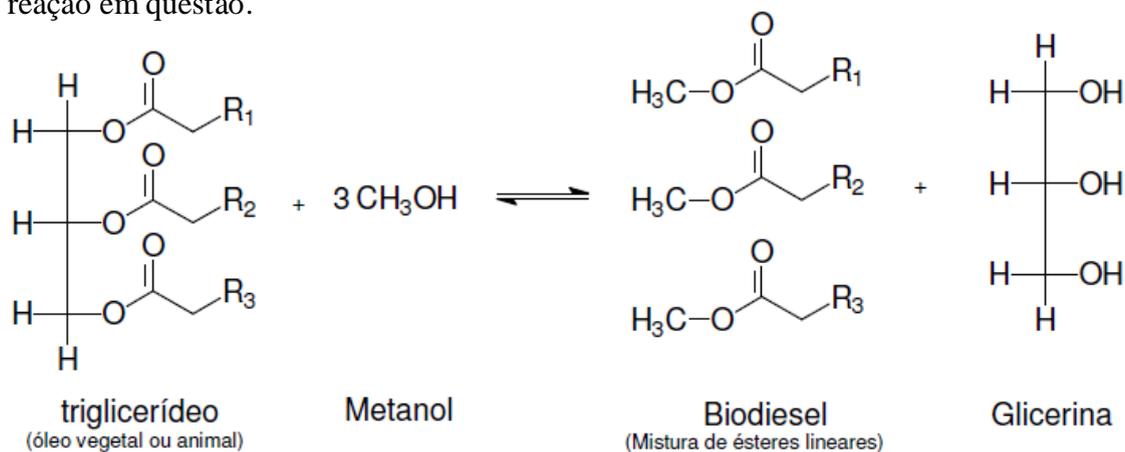
No entanto, quimicamente, a reação de esterificação exige elevadas concentrações de álcool para se alcançar conversões significativas. Vários pesquisadores do processo informam que a mínima razão molar de álcool/ácido graxo necessária deve ser de pelo menos 9:1, ou seja, um excesso estequiométrico de 800%, uma vez que a relação estequiométrica entre o ácido graxo e o álcool é de 1:1. Esse problema deve-se principalmente pela água formada ao longo da reação, pois desativa o catalisador ( $\text{H}^+$ ) presente no meio, favorecendo a reação inversa de hidrólise. Entretanto, essa reação de esterificação também pode ser catalisada enzimaticamente. Dados da literatura comprovam a viabilidade do uso de lipases na

esterificação de matérias-primas de elevada acidez livre em proporções estequiométricas e em condições brandas de temperatura (KULKARNI *et al.*, 2006).

Muitas variáveis podem afetar a velocidade da reação de esterificação de ácidos graxos, tais como a temperatura, concentração de catalisador e a concentração de reagentes (RONNBACK *et al.*, 1997). A taxa de mistura é importante no processo, normalmente, é indicado que a velocidade de agitação do sistema reacional fique compreendido entre 100 a 600 rpm (ZHENG *et al.*, 2006).

### 3.3.2 Transesterificação

A rota mais convencional para transformar triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) em combustível é a transesterificação, que envolve a reação dos óleos vegetais e/ou gorduras animais com mono-álcoois de cadeia curta em presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), dando origem a monoésteres de ácidos graxos (MA e HANNA, 1999; MEHER *et al.*, 2006). Na reação de transesterificação, uma molécula de triacilglicerídeo reage com três moléculas de um álcool (metanol ou etanol), formando três moléculas de um éster linear e uma molécula de glicerol (VAN GERPEN, 2005). A figura 3 apresenta a reação em questão.



**Figura 3:** Reação geral de transesterificação (Van Gerpen, 2005).

A taxa de reação é limitada pela intensidade da mistura dos reagentes, já que os óleos e/ou gorduras não são miscíveis com a solução de álcool/catalisador. A taxa de conversão aumenta à medida que o regime de mistura aumenta, principalmente nos minutos iniciais da reação de transesterificação (MA e HANNA, 1999). Além disso, o rendimento dessa reação depende de diversos fatores, tais como:

- A razão molar entre o óleo e o álcool, pois como a reação de transesterificação é reversível, geralmente ela é feita com excesso de álcool para favorecer a formação dos ésteres alquílicos (MA e HANNA, 1999; URIOSTE, 2004; SAAD, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007). Na catálise enzimática, no entanto, alguns autores alcançaram boas conversões na proporção estequiométrica, uma vez que o excesso de álcool pode provocar a inativação da enzima (SAMUKAWA *et al.*, 2000; KOSE *et al.*, 2002, OLIVEIRA *et al.*, 2004).
- A temperatura também é outro fator importante que varia em função dos tipos de óleo e do catalisador. A metanólise alcalina, por exemplo, ocorre entre 20 a 35°C (URIOSTE, 2004). Em relação a catálise enzimática, dependendo da fonte da enzima e do suporte na qual ela foi imobilizada, temperaturas elevadas podem desnaturá-la.
- O tipo de catalisador. Os catalisadores possíveis são os ácidos ( $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ ), as bases (KOH, NaOH) ou as enzimas (lipases). A catálise alcalina é muito mais rápida do que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos residuais com elevado teor de água e de ácidos graxos livres, a catálise ácida é mais indicada (esterificação) (MA e HANNA, 1999; URIOSTE, 2004);
- A concentração de ácidos graxos livres e de água nos óleos quando a reação é catalisada por catalisador básico (NaOH). O conteúdo de água e de ácidos graxos livres nos reagentes deve ser baixo, pois a reação inversa de hidrólise pode ser favorecida e podem ser formados sabões no processo, o que aumenta a viscosidade final do produto, dificulta a separação do glicerol e diminui o rendimento em ésteres (MA e HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001; URIOSTE, 2004; MARCHETTI *et al.*, 2007);

Os alcoóis preferencialmente usados na transesterificação são álcoois de cadeia curta tais como o metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. Os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol, principalmente pelo seu baixo custo, suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica) e grande disponibilidade na Europa, Japão e Estados Unidos (MA e HANNA, 1999; URIOSTE, 2004; LU *et al.*, 2007; MARCHETTI *et al.*, 2007;). Devido à elevada hidrofiliabilidade do metanol, ao se utilizar esse álcool, as reações enzimáticas devem ser efetuadas em meio com solvente orgânico. Outra desvantagem do metanol é que quando usado em excesso pode inativar a enzima (AL-ZUHAIR *et al.*, 2006).

Apesar de várias metodologias descritas na literatura para a obtenção do biodiesel destacarem o uso do metanol, no Brasil é cada vez mais estimulado a sua substituição pelo etanol, pois é um dos maiores produtores de álcool etílico, com uma tecnologia de produção bem estabelecida, grande capacidade industrial, com plantas instaladas em todo o país e este é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol (PARENTE, 2003; FACCIO, 2004; LIMA *et al.*, 2007).

Além disso, apesar de o etanol ser menos reativo do que o metanol, ele tem a vantagem de ser menos tóxico e de evitar a adição de solvente orgânico em reações enzimáticas, o que viabiliza o processo de obtenção de biodiesel com redução de custos com solventes e com consumo de energia (URIOSTE, 2004). Ao se usar o etanol de origem vegetal, a emissão de dióxido de carbono decorrente da combustão do biodiesel é reabsorvida na íntegra pela fotossíntese, durante o crescimento das próximas safras das biomassas das quais se produz o álcool e o óleo, ou seja, o etanol é mais ambientalmente correto do que o metanol (AKOH *et al.*, 2007).

Além de matéria-prima mais barata e sustentável, para que o biodiesel seja economicamente competitivo, é imprescindível que no seu processo químico de síntese sejam utilizados catalisadores de baixo custo. Os métodos reacionais na obtenção de biodiesel por transesterificação englobam os químicos (básicos ou ácidos) e os enzimáticos. Para a catálise química, básica ou ácida, são utilizados vários catalisadores, com vantagens e desvantagens no processo, que podem ser observadas na tabela 4.

**Tabela 4:** Vantagens e desvantagens de diferentes catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Álcalinos	NaOH, KOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Alta atividade catalítica</li> <li>•Baixo custo</li> <li>•Cinéticas favoráveis</li> <li>•Operacional simples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Baixa tolerância a AGL</li> <li>•Condições anídricas</li> <li>•Saponificação</li> <li>•Formação de emulsão</li> <li>•Mais água para a purificação</li> <li>•Descartável</li> </ul>
Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Esterificação e transesterificação, simultaneas</li> <li>•Evitam a saponificação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Corrosão de equipamentos</li> <li>•Mais resíduos de neutralização</li> <li>•Dificuldade para reciclagem</li> <li>•Maior temperatura reacional</li> <li>•Longo tempo reacional</li> <li>•Fraca atividade catalítica</li> </ul>
Enzimáticos	Lipases	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Evitam a saponificação</li> <li>•Não poluentes</li> <li>•Facilitam a purificação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Alto custo</li> <li>•Sofrem desnaturação</li> </ul>

AGL = ácidos graxos livres.

Fonte: Leung et al. (2010).

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada, pelo elevado rendimento e rapidez do processo reacional, o emprego de catalisadores básicos, como hidróxidos alcalinos NaOH ou KOH exige que a matéria prima apresente baixa acidez (menor do que 1mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões (VAN GERPEN, 2005). São considerados inconvenientes desta rota catalisadora a dificuldade na recuperação do glicerol, a dificuldade de reuso do catalisador alcalino que permanece no meio, a necessidade de tratamento posterior dos efluentes alcalinos, a natureza fortemente energética do processo, a interferência dos ácidos graxos livres e a presença de água na reação que conduzem quase sempre a perdas no rendimento da mistura de ésteres (BAN *et al.*, 2001 e 2002; DALLA-VECCHIA, 2004).

Como os resíduos oleosos do saneamento apresentam geralmente altos índices de acidez livre, foi estudado neste trabalho somente a catálise ácida e enzimática.

### 3.3.2.1 Transesterificação Ácida

Os ácidos utilizados para transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico e ácidos sulfônicos orgânicos. Ácidos de Lewis também têm sido usados como alternativa a ácidos de Brønsted (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; HOYDONCKX *et al.*, 2004). Embora a catálise ácida seja mais lenta que a alcalina, ela tem a vantagem de catalisar ácidos graxos livres, como é o

caso de óleos já processados, como os utilizados para frituras e óleos e graxas residuais. A esterificação dos ácidos graxos livres aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol, além da não formação de sabão provocada pela catálise alcalina (BONDIOLI, 2004; VICENTE *et al.*, 2004).

Por outro lado, catalisadores ácidos, como o  $H_2SO_4$ , recomendados para utilização no caso de matérias primas ácidas, requerem a ausência de água, caso contrário também determinam saponificação, gerando subprodutos indesejáveis, com menores rendimentos, maior lentidão reacional, necessidade de elevadas temperaturas para a reação, além do que, devido a ação corrosiva, implicam na necessidade de utilização de equipamentos específicos (FACCIO, 2004).

Marchetti *et al.* (2007) afirmaram que este tipo de catalisador proporciona um rendimento elevado em ésteres, mas precisa de temperaturas de reação e pressões mais elevadas, a reação é muito lenta, necessitando de quase sempre mais do que um dia para terminar.

Camacho *et al.* (2005) estudaram o efeito de vários tipos de catalisadores homogêneos na esterificação de ácido graxo de palma, dentre eles, o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico, verificando que o sulfúrico foi o catalisador mais eficiente no processo, pois apresentou conversões superiores, uma vez que o mesmo é anidro e o ácido fosfórico possui elevada quantidade de água na sua composição.

Bondioli (2004) afirmou que resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas.

### **3.3.2.2 Transesterificação Enzimática**

A transesterificação enzimática também denominada de biocatálise enzimática é hoje um dos campos mais promissores dentro das novas tecnologias para síntese de compostos de alto valor agregado, visto que a natureza quiral das enzimas resulta na formação de produtos de maneira altamente estereo e régioseletiva em condições neutras e aquosas, apresentando ainda possibilidade de desenvolvimento de elevado número de ciclos catalíticos. Além disso, os

biocatalisadores permitem a biotransformação de compostos polifuncionalizados e sensíveis em condições amenas, ao contrário das variantes químicas correspondentes que exigem condições reacionais severas (GOLDBECK, 2008, OLIVEIRA e MANTOVANI, 2009).

De uma forma geral, as desvantagens de se utilizar catalisadores químicos podem ser superadas pelo emprego de biocatalisadores para a síntese de ésteres. Foi observado que a catálise enzimática sintetiza especificamente ésteres alquílicos, permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a transesterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas no processo, com rendimentos de no mínimo 90%, tornando-se uma ótima alternativa.

As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores acelerando a velocidade das reações nos processos biológicos. Quimicamente as enzimas são macromoléculas de alta massa molecular (entre 62 a 2500 resíduos de aminoácidos) formadas por subunidades de aminoácidos, unidos por ligações peptídicas. Os resíduos de aminoácidos formam ligações covalentes entre si, pelo grupo amino de um aminoácido com o grupamento carboxílico de outro aminoácido, constituindo cadeias polipeptídicas extensas, que assumem um arranjo espacial e estrutural complexo (VOET, 1995). As enzimas são altamente versáteis na catálise de vários tipos de reações que ocorrem sob condições brandas, normalmente à temperatura ambiente e em pH próximo da neutralidade. As velocidades de algumas reações catalisadas por enzimas podem chegar a  $10^{12}$  vezes maiores do que as não catalisadas. Uma enzima geralmente catalisa uma única reação química ou um conjunto de reações intimamente ligadas e o grau de especificidade para o substrato é normalmente alto. A velocidade de uma reação enzimática é influenciada pela concentração do substrato, pH e concentração da enzima (NELSON & COX, 2004).

A União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB – International Union of Biochemistry and Molecular Biology), classificam as enzimas de acordo a tabela 5:

**Tabela 5:** Classe de enzimas e suas aplicações em processos

Classe de enzimas	Subclasses mais utilizadas	Reações mais comuns	Aplicação
Hidrolases	Esterases, lipases, amidases (proteases e acilases, fosfatases e epóxido hidrolases)	Hidrólise e formação de ésteres, amidas, fosfato e hidrólise de epóxidos	60%
Oxidorrredutases	Desidrogenases, mono e dioxigenases, peroxidases	Oxidadação e redução de alcoóis, epoxidação, hidroxilação de alcenos e alcanos	25%
Transferases	Quinases	Fosforilação (dependente de ATP)	5%
Ligases	Aldolases, transaldolases, glicosidases, transaminases	Reação aldólica, formação de ligação glicosídica, formação de ésteres sulfato e ligação C-N	1%
Liases	Carboxiliasas, amônia-liases, hidroliasas	Adição e eliminação em ligações como C=C, C=O, C=N	5%
Isomerases	Racemases, epimerases	Isomerizações como racemização, epimerização, rearranjos	1%

Fonte: Oliveira e Mantovani (2009)

As enzimas lipolíticas ou lipases (E.C.3.1.1.3) são glicerol éster hidrolases capazes de hidrolisar triacilgliceróis (principais componentes de óleos e gorduras) liberando ácidos graxos livres, glicerol, mono e diacilgliceróis, atuando na interface óleo-água, onde ocorre um aumento da atividade da enzima. Essas enzimas também catalisam reações de esterificação e transesterificação quando presentes em meios aquo-restritos (JAEGER *et al.*, 1994; JAEGER e REETZ, 1998; JAEGER e EGGERT, 2002; SHIMADA *et al.*, 2002).

As lipases são comumente encontradas na natureza, em tecidos animais, vegetais e microbianos, sendo produzida, preferencialmente, por fermentação usando várias espécies de microrganismos, tais como os fungos *Aspergillus mucor*, *Rhizopus penicillium*, *Geotrichum sp*, por leveduras de *Tulopsis sp* e *Candida sp* e bactérias como *Pseudomonas sp*, *Achromobacter sp* e *Staphylococcus sp*. Em função do baixo rendimento do processo fermentativo, as lipases microbianas apresentam alto custo de produção e purificação quando comparado com outras hidrolases, como proteases e carboxilases. Entretanto, os recentes avanços nos estudos de biologia molecular tem permitido aos fabricantes de enzimas

colocarem no mercado lipases microbianas com atividade elevada, a um custo bem mais acessível. Atualmente, lipases microbianas são produzidas por diversas indústrias, como Novozymes, Amano, Gist Brocades, entre outras. Castro *et al.* (2004) publicou um trabalho sobre a disponibilidade comercial de lipases e listou enzimas de 34 diferentes fontes, incluindo 18 a partir de fungos e 7 de bactérias.

As vantagens de se utilizar lipases para a produção de biodiesel são: habilidade de se trabalhar em diferentes meios, tanto na presença de solventes hidrofílicos quanto hidrofóbicos; são enzimas versáteis e robustas; muitas lipases mostram considerável atividade para catalisar reação de transesterificação com alcoóis de cadeia longa ou ramificada, o que é difícil de se usar catalisadores alcalinos; se a enzima for imobilizada, poderá ser reutilizada (GHALY *et al.*, 2010).

A utilização de lipases em biocatálise ambiental vem ao encontro da forte tendência dos governos de intensificar as restrições à poluição ambiental. As técnicas de tratamento enzimático tem despertado mais atenção devido a regulações ambientais mais rigorosas e por serem consideradas tecnologia limpa e amigável (GANDHI, 1997; JUNG, CAMMAROTA e FREIRE, 2002).

Vários autores estudaram a produção de biodiesel utilizando catálise enzimática empregando lipases imobilizadas. Luo *et al.* (2006) selecionaram uma bactéria psicrófila (*Pseudomonas fluorescens*) produtora de lipase (estirpe B68) a partir de amostras de solo de China. Esta lipase psicrófila (lipB68) foi imobilizada em tecido de celulose e teve sua atividade avaliada na produção de biodiesel por transesterificação e obteve um rendimento de 92% com um tempo reacional de 12 h e temperatura ótima de 20°C.

A alcoólise do óleo de girassol com as lipases de *Pseudomonas fluorescens* (livre), *Mucor miehei* e *Candida sp*, foi investigada por Mittelbach, (1990) com o propósito de otimizar condições para obtenção de ésteres metílicos e etílicos. Nesse estudo, foi verificada a eficiência da alcoólise com metanol, etanol, n-propanol, n-butanol e n-pentanol, em diferentes condições. Foi também investigada a importância da presença do solvente e da adição de água na reação e o melhor rendimento (99%) foi obtido na reação de transesterificação com a lipase de *Pseudomonas sp* com etanol, à 45°C.

Lima *et al.*, (2011) encontraram rendimento máximo de 100% de biodiesel produzido por etanólise de óleo de babaçu utilizando lipases de *Pseudomonas fluorescens* (LPF) imobilizadas em sílica por adsorção hidrofóbica. A reação foi realizada a 40°C, razão molar óleo: etanol de 1:7, e 10% (m/m) de biocatalisador. Além disso, quando estas lipases foram imobilizadas em poliestireno aromático comercial, um rendimento de 98,7% foi atingido após 48 horas. Estes resultados mostram o grande potencial do biocatalisador sílica-octil-LPF na alcoólise de óleo de babaçu, a fim de produzir o biodiesel.

Li *et al.* (2009) utilizaram uma lipase imobilizada de *Penicillium expansum* para catalisar a produção de ésteres metílicos a partir de óleo usado, com alto teor de ácido graxo livre. Eles relataram um rendimento de 92,8% em 7 h, utilizando sílica gel para se controlar a atividade da água em excesso.

Um das lipases mais empregadas em estudos para a produção de biodiesel é a lipase da *Candida antarctica*. Essa lipase de origem microbiana é muito usada em reações para produção de alcoóis secundários enantiomericamente puros e em transformações de ácidos carboxílicos (KIRK & CHRISTENSEN, 2002). A lipase *Candida antarctica* é comercializada da forma imobilizada em resina acrílica, com o nome comercial Novozym 435.

Novozym 435 foi usada pela primeira vez por Nelson *et al.* (1996) na transesterificação de sebo com teor elevado de ácidos graxos livres para produzir biodiesel. Foi observado que a Novozym 435 teve atividade enzimática elevada quando o álcool secundário (2-butanol) foi usado num sistema isento de solvente. Nesse experimento foi obtido um rendimento de 96,4% nas condições de reação que se seguem: 0,34 molar de sebo, temperatura de 45°C, razão molar álcool/sebo de 3:1, velocidade de agitação 200 rpm e tempo reacional de 16 h.

A lipase de *Candida antarctica* mostrou boa atividade na transesterificação do óleo de soja com metanol (97% de rendimento) (MITTELBALCH, 1990). Porém, Rodrigues *et al.* (2008) mostrou que com o aumento da cadeia do álcool, o rendimento diminui proporcionalmente. Watanabe (2001) utilizaram óleo residual e lipase de *Candida antarctica* imobilizada numa coluna e com proporções variadas de metanol, observando que a atividade da enzima permanece inalterada por 100 dias de reação.

Pinotti *et al.* (2012), avaliaram a transesterificação de óleos e graxas provenientes de uma caixa de gordura de uma indústria de alimentos utilizando enzimas imobilizadas comerciais em meio reacional com 24h e variando concentração de enzima (5 e 7,5 e 10% w/w), temperatura (30, 40 e 50°C) e obtiveram rendimentos acima de 90% para as 3 enzimas estudadas, *C.antarctica* com 94%, *Thermomyces lanuginosa* com 92% e *M. miehei* com 94%.

A produção de biodiesel a partir de sebo bovino e de óleos de colza, oliva e soja foi investigada por Nelson *et al.* (1996) utilizando as enzimas imobilizadas de *Mucor miehei* (Lipozyme RM), *Candida antarctica* (435), *Geotrichum candidum*, *Pseudomonas cepacia* e *Rhizopus delemar* na forma livre. A reação com metanol, etanol, propanol e isobutanol foi realizada por 5 horas, nas temperaturas entre 35 e 55°C. Rendimentos de biodiesel com óleo de soja e colza apresentaram resultados satisfatórios, que variaram de 3 a 99% de acordo enzima utilizada e condições experimentais avaliadas.

### 3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a literatura, os resíduos oleosos do saneamento, objeto de interesse dessa dissertação, apresenta quantidades apreciáveis de óleos e graxas que podem ser aproveitados para a produção de biocombustíveis. Esse tipo de matéria-prima apresenta características químicas que na maioria das vezes impedem a catálise alcalina tradicional para a produção de ésteres (biodiesel). Dados nesta revisão mostraram que a catálise ácida com ácido sulfúrico e a catálise enzimática utilizando lipases comerciais tem sido utilizadas na transesterificação de matérias-primas residuais com elevados níveis de ácidos graxos livres e tem apresentado resultados promissores. Um estudo mais aprofundado desses resíduos e de suas características físico-químicas, bem como da sua composição em ácidos graxos, se faz necessário a fim de conhecer melhor o resíduo e viabilizar o seu aproveitamento. O estudo das variáveis de processo de geração de biodiesel é interessante a fim de determinar condições ótimas para a produção de biodiesel a partir destes resíduos.

#### **4 ARTIGOS**

Os dois artigos elaborados a partir da obtenção dos resultados e de acordo com os objetivos específicos são descritos a seguir:

**Artigo I :** Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando à conversão em biocombustíveis

**Artigo II:** Estudo da geração de biodiesel com catálise ácida e enzimática a partir de resíduos oleosos provenientes do saneamento ambiental

## 4.1 ARTIGO I

### **Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis**

JP OLIVEIRA, PWP ANTUNES, TZ MORDENTE, LM PINOTTI, ST CASSINI

#### **RESUMO**

A maior barreira para a produção de biodiesel é o seu custo em relação ao diesel mineral. No entanto, existem grandes quantidades de resíduos oleosos potencialmente disponíveis para a produção de biodiesel, como é o caso de caixas de gordura de restaurantes, indústrias e de estações de tratamento de efluentes, que apresentam elevados teores de óleos e graxas a custo zero, podendo ser utilizados como matéria prima para produção de biocombustíveis. O objetivo deste trabalho foi caracterizar quatro tipos de resíduos oleosos do saneamento (Caixa de gordura de um Restaurante Universitário, Caixa de gordura de uma Indústria de Alimentos, Caixa de gordura de uma Estação de Tratamento de Efluentes e de Lodos de Fossas e Tanques Sépticos), e as propriedades físico-químicas dos óleos e graxas extraídos visando conversão em biodiesel. Os resíduos estudados apresentaram teores elevados de óleos e graxas, variando de 9,5% m/m para Lodos de Fossas e Tanques Sépticos até 87% m/m encontrados em uma caixa de gordura industrial, demonstrando que estes resíduos podem ser aproveitados para a produção de biocombustíveis. O material graxo extraído apresentou altos teores de umidade e índices de saponificação, bem como elevados teores de ácidos graxos livres, resultantes da degradação da molécula do triglicerídeo. Pelo perfil cromatográfico foi possível observar uma grande heterogeneidade dos ácidos graxos contidos na amostra, havendo predominância do ácido palmítico, oleico, linoleico e linolênico conforme também foi verificado por outros autores que estudaram óleos e graxas residuais. Em virtude dos elevados teores de ácidos graxos livres destas matérias-primas residuais, a catálise ácida e enzimática seriam alternativas promissoras, visto que catalisam tanto ácidos graxos livres como mono, di ou triglicerídeos.

**Palavras Chave:** Resíduos Oleosos do Saneamento, Caixa de Gordura, Lodos de Fossa e Tanques Sépticos, Óleos e Graxas, Perfil Cromatográfico.

## ABSTRACT

The biggest barrier to the production of biodiesel is its cost compared to mineral diesel. However, there are large quantities of oily residues potentially available for biodiesel production, as in the case of grease restaurants, industries and sewage treatment plants, which show high levels of oils and greases at no cost and can be used as feedstock for biofuel production. The aim of this study was to characterize four types of oily waste sanitation (Box of fat a University Restaurant, a box of fat Food Industry, a box of fat Station Wastewater Treatment and Sludge Pit and Septic Tanks) and the physicochemical properties of oils and greases extracted aiming conversion into biodiesel. The residues studied showed high levels of oil and grease, ranging from 9.5% m / m for Sludge Pit and Septic Tanks up to 87% m / m found in a grease trap industrial, demonstrating that these residues can be leveraged for production of fatty material extracted biocombustíveis. O had higher moisture contents and saponification, as well as high levels of free fatty acids, resulting from the degradation of the triglyceride molecule. By chromatographic profile was possible to observe a large heterogeneity of fatty acids in the sample, and the predominance of palmitic, oleic, linoleic and linolenic acids as was also observed by other authors who studied waste oils and greases. Given the high levels of free fatty acids of these raw materials waste, acid and enzymatic catalysis would be promising alternatives, since free fatty acids catalyze both as mono, di and triglycerides.

**Keywords:** Oily Waste Sanitation, Grease Trap, Slurries of Septic Tanks, Oils and Greases, Chromatographic Profile.

## 1. INTRODUÇÃO

Estabelecimentos alimentares, domésticos e comerciais geram grandes volumes de efluentes que contêm quantidades significativas de óleos e graxas residuais (OGR). Antes de entrar nos sistemas de coleta e tratamento, os óleos e graxas presentes nos efluentes devem ser retirados, principalmente devido à sua propensão para bloquear as linhas de esgoto municipais e perturbar o funcionamento eficaz do processo de tratamento a jusante (MONTEFRIO *et al.*, 2010). O tratamento de águas residuárias domésticas é dificultado pela grande quantidade de óleos e gorduras nelas despejados. A água usada na cozinha, por exemplo, traz grande quantidade destes produtos provenientes principalmente da limpeza dos utensílios, que, segundo Souza (2003) representam 50% dos compostos orgânicos em suspensão presente nas águas residuárias domésticas. Estas gorduras, são ésteres de alto peso molecular, formados a partir de ácidos graxos superiores (C12 - C22) e glicerol (SOUZA, 2003). A baixa solubilidade em água dessas longas cadeias carbônicas prejudicam o tratamento e provocam entupimentos nas tubulações por incrustações, dificultando o tratamento biológico (aeróbio/anaeróbio) nas ETE's (Estações de Tratamento de Efluentes), além de constituírem grandes fontes de contaminação do solo e dos recursos hídricos, quando dispostos diretamente.

Uma das alternativas de minimizar o acúmulo do material lipídico no efluente são as caixas de gordura, que são dispositivos utilizados no tratamento preliminar para promover a remoção de óleos e graxas desses efluentes. O material graxo que se acumula ao longo do tempo nas caixas de gordura é comumente denominado espuma (CHERNICHARO, 1997). Escumas geradas em tratamento de esgoto consistem de materiais flutuantes compostos por graxa, óleos e gorduras, sabões, resíduos de comida, cascas de vegetais e frutas, cabelo, papel, algodão, pontas de cigarros e materiais similares. Devido aos elevados teores de óleos e graxas, as escumas retiradas de caixas de gordura apresentam potencial de serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel.

Além da espuma de caixas de gordura, 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 um conteúdo de, aproximadamente, 20% de óleos e graxas solúveis em éter, que podem ser convertidos em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (DUFRECHE *et al.*, 2007). Estes 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.

Em se tratando de efluentes originados de atividades industriais, os teores de óleos e graxas presentes nas águas residuárias são variáveis, por exemplo: para as indústrias de laticínios os teores podem variar de 200 a 4000 mg.L<sup>-1</sup>. Já para as indústrias de extração de óleos vegetais de 500 a 16000 mg.L<sup>-1</sup>. 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 (MENDES *et al.*, 2005). Na tabela 1 abaixo é apresentado alguns valores típicos de óleos e graxas de efluentes encontrados por alguns pesquisadores.

**Tabela 1.** Valores de O&G (mg/L) de alguns tipos de efluentes e os autores.

Tipo de efluente	O& G (mg/L)	Referência
Restaurante	98	Dharmisthiti & Kuhasuntisook (1998)
Laticínios	4680	Leal (2000)
Fábrica de batata frita	102 - 200	El-Gohary & Nasr (1999)
Fábrica de sorvete	845	Hawkes <i>et al.</i> (1995)
Esgoto sanitário	55 – 170	Von Sperling (1996)
Esgoto sanitário	50 – 150	Metcalf & Eddy (1991)
Esgoto sanitário	40 - 100	Espinosa & Stephenson (1996)
Indústria têxtil	9000 - 50000	Rinzema <i>et al.</i> (1993)
Indústria têxtil	5970 - 11110	Ang & Himawan (1994)

A utilização de resíduos tem sido estudada e defendida, com crescente ênfase para a geração de biodiesel, a partir de óleos e graxas residuais do saneamento ambiental (SAIFUDDIN e CHUA, 2006). Óleos e graxas residuais, como o óleo residual de fritura, ácidos graxos, 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 (RODRIGUES, 2011).

Wust (2004) caracterizou resíduos oleosos emulsificados, com especial atenção à composição em ácidos graxos, teor de umidade e ácidos graxos livres, bem como o aproveitamento destes resíduos para a produção de biodiesel. Estas reações foram avaliadas utilizando-se diferentes condições de temperatura e pressão e os rendimentos líquidos observados foram estimados como próximos a 80%. Mondala *et al.* (2009) pesquisaram o potencial de utilização dos lodos primário e secundário produzidos na estação de tratamento de esgoto sanitário de Tuscaloosa, nos Estados Unidos e obtiveram um rendimento de 10% de ésteres metílicos (biodiesel) de ácidos graxos por peso seco de lodo, utilizando o processo de transesterificação com metanol e catálise com ácido sulfúrico. Muhammad & Rohani (2011) analisaram a extração de lipídeos e a produção de biodiesel a partir de águas residuárias e obtiveram 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.

Dado o exposto, verifica-se que os triglicerídeos residuais podem constituir-se matéria prima para processos industriais, como a 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.

## 2. METODOLOGIA

Neste trabalho, para caracterização, extração e análise das propriedades físico-químicas dos óleos e graxas extraídos, foram utilizados quatro tipos de resíduos oleosos do saneamento ambiental. Os resíduos estudados foram: Escuma da Caixa de Gordura de uma Indústria de Alimentos (ECG-IND) de um município da Grande Vitória; Escuma da Caixa de Gordura do Restaurante Universitário (ECG-RU) da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES; Escuma 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 feitas mensalmente por um período de 5 meses, totalizando 5 coletas para cada resíduo.

### 2.1 Procedimento de coleta das amostras

Foi utilizado um becker plástico de 1000 mL para coletar a espuma das caixas de gordura e as amostras dos tanques sépticos foram coletadas com auxílio de um caminhão limpa-fossa. Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro fechados de 1000 mL cada, conforme NBR 10004 de 2004 e imediatamente conduzidas ao Laboratório de Saneamento da UFES, onde foram homogeneizadas e retiradas as alíquotas necessárias para se proceder cada análise. Na figura 1 é apresentado os 4 tipos de resíduos avaliados neste trabalho.



**Figura 1.** Escuma da caixa de gordura Industrial (a); Escuma da Caixa de Gordura do Restaurante Universitário (b); Escuma da Caixa de Gordura da ETE (c); Coleta sendo realizada de Lodo de Tanque Séptico com auxílio de caminhão limpa-fossa (d).

### 2.2 Caracterização físico-química dos resíduos

As amostras foram processadas em triplicata e a caracterização quantitativa e qualitativa foram realizadas segundo as metodologias do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> (APHA - 1998), conforme apresentado na tabela 2.

**Tabela 2** – Parâmetros avaliados para a caracterização das amostras.

Parâmetros	Unidade	Método	Número do método	Referência
pH	-	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup>	APHA, 1998
DQO*	mg.L <sup>-1</sup>	Colorimétrico por refluxo fechado	5220 D	APHA, 1998
Fósforo total*	mg.L <sup>-1</sup>	Colorimétrico	4500-P E	APHA, 1998
Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)*	mg.L <sup>-1</sup>	Macro-Kjedahl	4500-Norg B	APHA, 1998
Óleos e graxas*	mg.L <sup>-1</sup>	Extração Soxhlet	5520 D	APHA, 1998
Sólidos totais*	mg.L <sup>-1</sup>	Gravimétrico	2540 B	APHA, 1998
Sólidos totais fixos e voláteis*	mg/L	Gravimétrico	2540 E	APHA, 1998

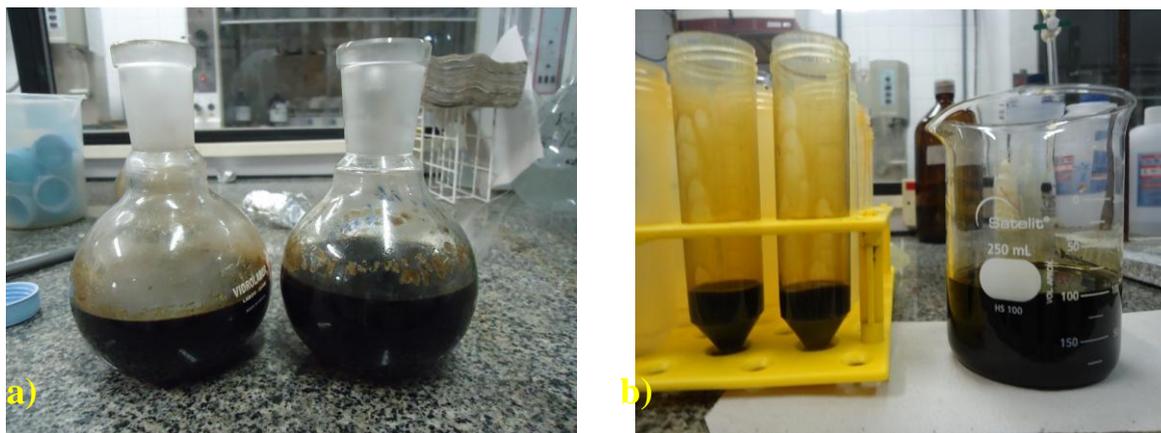
\* Modificações quanto ao método Standard.

As análises de DQO, Fósforo Total e NTK, Óleos e Graxas e Série Sólidos foram realizadas com base no Standard Methods com modificações quanto as diluições, pelo fato de ter amostras tanto líquidas (LTFS) quanto sólidas (Escumas das caixas de gordura). A densidade dos resíduos que se apresentavam na fase sólida foi calculada para uniformizar a unidade (mg/L).

Os dados das análises físico-químicas foram submetidos à análise estatística básica (estatística descritiva) sendo obtidos valores máximos e mínimos, de tendência central (média, mediana) e valores de dispersão (desvio padrão, variância). Optou-se pelo emprego da mediana, devido à alta variabilidade dos dados obtidos.

### 2.3 Extração de óleos e graxas

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, e 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 da água e impurezas. 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 a filtração à vácuo seguido de centrifugação a 3.000 rpm por 5 minutos para a retirada de materiais particulados e eventuais impurezas, conforme figura 2 abaixo.



**Figura 2** - Amostra de óleo de LTFS após extração com n-hexano (a) e amostra recuperada após filtração a vácuo e centrifugação (b).

## 2.4 Caracterização físico-química dos óleos e graxas

Para caracterização físico-química dos óleos e graxas, seguiu-se as normas analíticas descritas pela American Oil Chemists Society (AOCS) e pela American Society for Testing and Materials (ASTM). Os parâmetros avaliados foram: Índice de Acidez, Índice de Saponificação, Densidade, Teor de Umidade e Glicerina Livre e Total.

## 2.5 Composição dos ácidos graxos

A composição química em ácidos graxos dos óleos residuais foi determinada pela detecção e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), após realizar procedimento de saponificação-esterificação segundo metodologia descrita por Costa Filho (2008). Os picos separados pelo gradiente crescente de acetonitrila, sob fluxo de 0,50 mL/min foram comparados com os tempos de retenção dos padrões de referência dos ésteres etílicos (Sigma-Aldrich). 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. 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 x 2,1 mm; 2,6 $\mu$ ; 100 $\text{Å}$ ) à 45°C. As fases móveis utilizaram água MilliQ (A) e acetonitrila (B) como solventes, previamente filtrados em membranas de PTFE (0,45 $\mu$ m; 47 mm, Millipore) e degaseificadas em banho de ultrassom (Limponic®). O volume de injeção foi de 10  $\mu$ L e a detecção realizada por detectores de arranjos de diodos – PDA (SPD-M20A) em comprimento de onda de 210 nm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização Físico-Química dos Resíduos

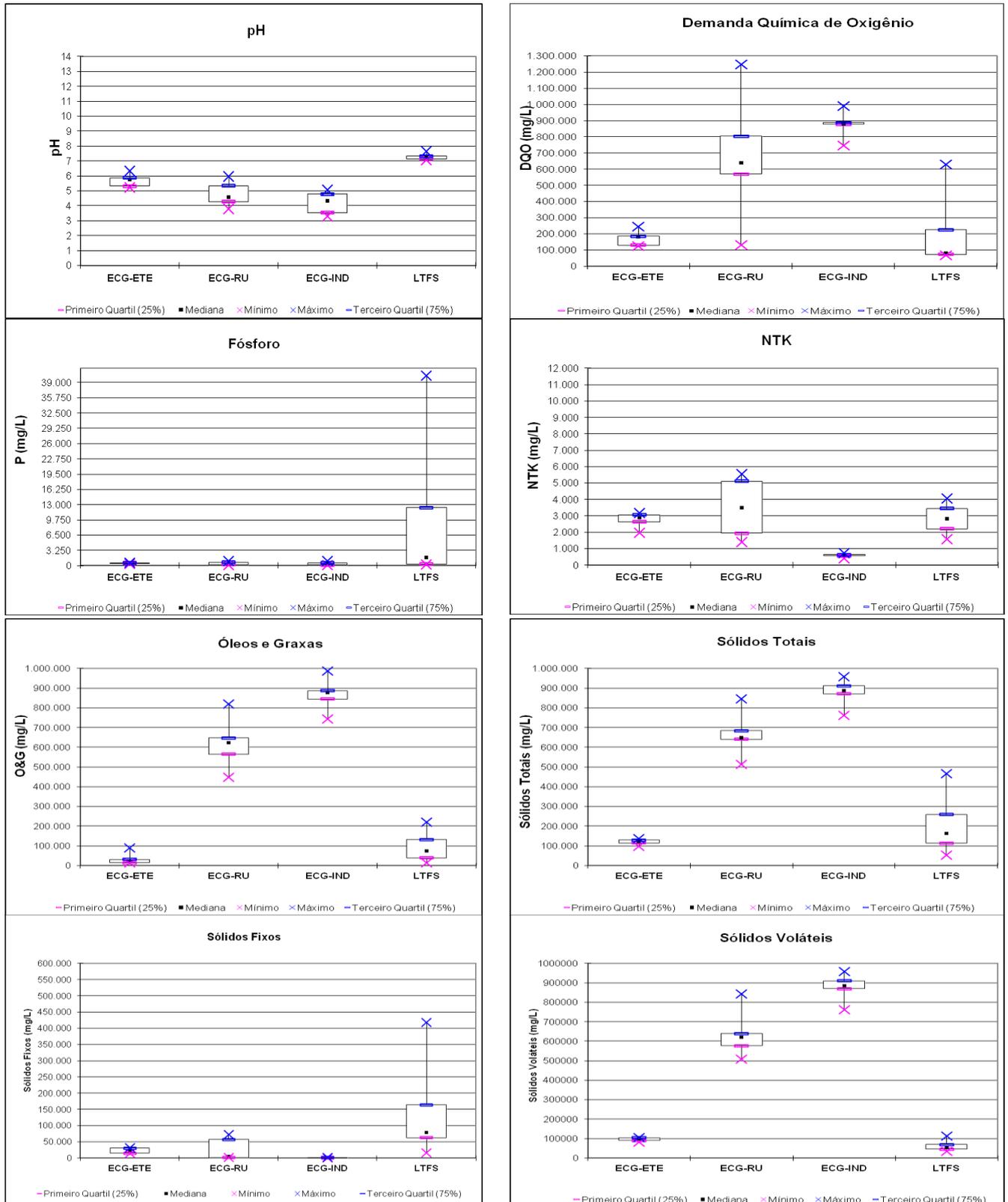
Na Tabela 3, estão apresentadas as médias da caracterização físico-química das escumas de caixa de gordura e do lodo de fossa e tanque sépticos. Na figura 3 é apresentado os resultados em gráficos box plot.

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

Parâmetros	ECG-IND	ECG-RU	ECG-ETE	LTFS
	N = 5	N = 5	N = 5	N = 5
<b>pH</b>	4,20 ± 0,18	4,79 ± 0,18	5,71 ± 0,08	7,28 ± 0,03
<b>DQO (mg/L)</b>	876364 ± 0,10	678743 ± 0,59	173115 ± 0,28	215468 ± 1,28
<b>P Total (mg/L)</b>	466 ± 0,71	505 ± 0,76	551 ± 0,20	11039 ± 1,78
<b>NTK (mg/L)</b>	589 ± 0,19	3510 ± 0,52	2753 ± 0,17	2829 ± 0,38
<b>Óleos e Graxas (mg/L)</b>	868095 ± 0,10	620765 ± 0,22	34256 ± 0,91	96315 ± 0,94
<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>	877895 ± 0,08	666808 ± 0,18	119394 ± 0,13	210803 ± 0,85
<b>Sólidos Fixos (mg/L)</b>	1382 ± 0,37	27638 ± 1,25	23037 ± 0,35	147919 ± 1,23
<b>Sólidos Voláteis (mg/L)</b>	876513 ± 0,08	638081 ± 0,20	96357 ± 0,10	62884 ± 0,54
<b>Relação SV/ST</b>	0,99 ± 0,00	0,95 ± 0,06	0,81 ± 0,06	0,45 ± 0,57

O pH das três caixas de gordura avaliadas neste trabalho apresentaram valores de pH ácido, sendo 4,20 para a espuma da caixa de gordura industrial, 4,79 para a espuma da caixa de gordura do RU e 5,71 para espuma da caixa de gordura da ETE. Veiga (2003) estudando uma caixa de gordura de laticínios encontrou um pH médio de 4,0 e Semionato (2006) avaliando uma caixa de gordura de estação de tratamento encontrou valores médios de pH em torno de 5,7. Wust (2004) avaliou o aproveitamento de resíduos oleosos de caixa de gordura de um Shopping Center e encontrou valores de pH na faixa de 4,5 a 5,5. O pH é influenciado pelo tipo de material que está sendo despejado na caixa de gordura, e pode indicar o estado do material graxo neste dispositivo, visto que em pH elevado, há o favorecimento da saponificação e emulsificação do material graxo (MENDES *et. al.*, 2005). O lodo de tanque e fossa séptica (LTFS) apresentou valores de pH próximos da neutralidade (7,28) e Tachin *et al.* (2002) encontrou valores semelhantes para este mesmo tipo de resíduo.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentou valores bem elevados (876.364 mg/L para ECG-IND; 678.743 mg/L para ECG-RU; 173.115 mg/L para ECG-ETE e 215.468 mg/L para LTFS) em comparação a outros autores citados na literatura (TACHIN, 2002; SEMIONATO, 2006). Esses resultados podem ser explicados pelo fato de somente a espuma das caixas de gordura foram coletadas, aumentando desta forma a DQO pelos altos teores de óleos e graxas. O período de coleta também pode justificar a alta variabilidade encontrada, como foi mostrado nos gráficos box plot, visto que o cardápio do dia ou o horário de coleta podem influenciar nos teores de matéria orgânica que são despejados no efluente, elevando dessa forma os níveis de DQO.



**Figura 3** - Resultados das análises físico-químicas de pH, DQO, P total, NTK, Óleos e graxas, Sólidos totais, fixos e voláteis em Box Plot dos 4 resíduos avaliados.

A maior concentração de NTK como visto na figura 3, foi encontrada na espuma da caixa de gordura do Restaurante Universitário, este fato provavelmente se deu pela elevada concentração de material orgânico nesse resíduo, como por exemplo restos de alimentos do restaurante que 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 Jordão e Pessoa (2005) para LTFS.

Nas três caixas de gordura estudadas, os resultados de Fósforo Total apresentaram valores médios bem próximos, em torno de 500 mg/L. Estes valores são elevados se comparados a outros resíduos do 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 podem ter elevado os níveis de Fósforo Total no resíduo. No LTFS também foram encontrados valores superiores aos descritos por Jordão e Pessoa (2005) para o mesmo tipo de resíduo. A alta concentração de fósforo total em lodo de esgoto pode ser explicada pela precipitação química do fósforo, visto que esse elemento químico tem afinidade com metais, ou mesmo a sua adsorção nos sólidos presentes.

Os sólidos totais indicam o teor de umidade de cada resíduo, 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 (SOUZA, 2003; WUST, 2004; SEMIONATO, 2006; AQUINO, SILVA E CHERNICHARO, 2006). Na relação SV/ST, notam-se os seguintes valores para as espumas de caixas de gordura, 0,99 para ECG-IND, 0,05 para ECG-RU e 0,81 para ECG-ETE, estes valores indicam uma elevada fração orgânica nesses resíduos. A relação média apresentada pelo LTFS foi de 0,45 e pode ser considerado um lodo estável, 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.

Em relação aos óleos e graxas, a ECG da Indústria de Alimentos obteve os maiores teores, chegando a 868.095 mg/L na caixa de gordura estudada, seguido pelo ECG-RU que apresentou uma média de 620.765 mg/L, LTFS teve 96.315 mg/L e a ECG- ETE com 34.256 mg/L. Semionato (2006) descreveu valores de óleos e graxas superiores aos encontrados nesse trabalho para espuma de ETE e os valores de óleos e graxas na caixa de gordura RU foram semelhantes aos encontrados em caixa de gordura de laticínios descritos por Veiga (2003). Os teores de óleos e graxas em LTFS deste trabalho foram bem maiores do que os dados descritos por Jordão e Pessoa (2005) para o mesmo tipo de resíduo.

Boocock *et al.* (1992) avaliando tipos de solventes para a extração de óleos e graxas provenientes de lodos de esgotos com vistas a produção de biocombustíveis, encontrou 18% de lipídeos por peso seco de lodo, dos quais 65% eram formados por ácidos graxos livres, 7% de glicerídeos e 28% de materiais não saponificáveis, indicando uma matéria-prima potencial para a produção de biodiesel.

Vários trabalhos tem sido reportados na literatura a respeito da grande quantidade de material lipídico nas caixas de gordura. Santos *et al.* (2012) avaliando a composição química de espumas de caixas de gordura residenciais e comerciais na cidade de Aracruz (ES) encontrou teores de óleos e graxas máximos de 68% e 76% respectivamente, indicando um material com potencial para a produção de biocombustíveis. Veiga (2003) estudando a biodegradação de gordura em efluente de um laticínio, caracterizou uma caixa de gordura industrial e obteve

55% de óleos e graxas. Semionato (2006) estudando caixas de gordura em uma estação de tratamento de efluentes (ETE) encontrou valores de óleos e graxas próximos dos 20%.

### 3.2. Extração dos óleos e graxas

Neste trabalho, a extração dos óleos e graxas nos resíduos estudados foi realizada em batelada utilizando um rota-evaporador. O n-hexano foi utilizado como solvente na razão 1:1 solvente/resíduo. 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 tem sido reportada por vários autores e a utilização do rota-evaporador no processo tem a vantagem de recuperar todo o solvente usado no processo de extração. Atualmente, os métodos disponíveis para a extração de lipídios a partir de materiais biológicos utilizam solventes orgânicos (hexano, éter, clorofórmio, tolueno), geralmente em diferentes misturas e proporções. Boocock *et al.*(1992) extraíram 12% p/p de lipídios pelo método de extração soxhlet e 17-18% p/p de lipídios por extração por solvente em ebulição a partir do lodo de esgoto bruto. Eles usaram 300 ml de solvente (clorofórmio ou tolueno) para 50 g de lodo seco e 600 ml de solvente (clorofórmio ou tolueno) para 100 g de lodo seco no método de extração soxhlet e método de extração por ebulição, respectivamente. Eles concluíram que tanto clorofórmio e o tolueno são igualmente eficazes para a extração de lipídios, mas o tolueno possui menor custo e menor impacto ao meio ambiente. Pokoo-Aikins *et al.* (2010) não encontraram diferenças significativas para os diferentes tipos de solventes avaliados (tolueno, hexano, etanol e metanol) para extração de lipídios a partir de lamas de depuração numa proporção 1:5 (resíduo/solvente).

### 3.3. Caracterização Físico-Química dos óleos e graxas

A tabela 4 mostra o resultado da caracterização físico-química dos óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento.

**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±0,2 1	182,6±0,07	151,9±0,18	167,3 ± 0,05
Densidade (25°C) g/cm <sup>3</sup>	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±0,1 3	23,23±0,11	43,44±0,07	9,98 ± 0,10

Como pode ser observado na tabela 4, todos os quatro resíduos apresentaram óleos com elevados índices de acidez, sendo o óleo extraído ECG-RU o que apresentou maior índice com 168,2 mg KOH/g amostra, seguido pelo óleo da ECG-IND com 45,3 mg KOH/g amostra, óleo da ECG-ETE com 37,0 mg KOH/g amostra e óleo de LTFS com 4,9 mg KOH/g

amostra. Essa acidez elevada em todos os óleos e graxas avaliados pode inviabilizar o seu uso 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 de ácidos graxos livres (não podendo exceder 1% AGL), uma vez que a base pode reagir com os ácidos graxos, formando sabão e água, o que dificulta a separação e purificação do biodiesel (DOSSAT *et al.*, 1999; SHIEH *et al.*, 2003; LUCENA, 2008).

Os altos índices de acidez e saponificação indicam um elevado grau de processamento do óleo residual, oxidação e decomposição dos glicerídeos ao longo do tempo. O teor de umidade obtido também foi elevado se comparado a amostras de óleos recém refinados, cujo teor de umidade é inferior a 0,5%. Lee *et al.* (2002) estudaram o aproveitamento de resíduos de restaurantes para a produção de biodiesel e os seus resultados 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. Estes mesmos autores avaliaram a conversão de biodiesel por transesterificação alcalina e relataram que a presença de composto 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.

### 3.4. Caracterização Cromatográfica dos óleos e graxas

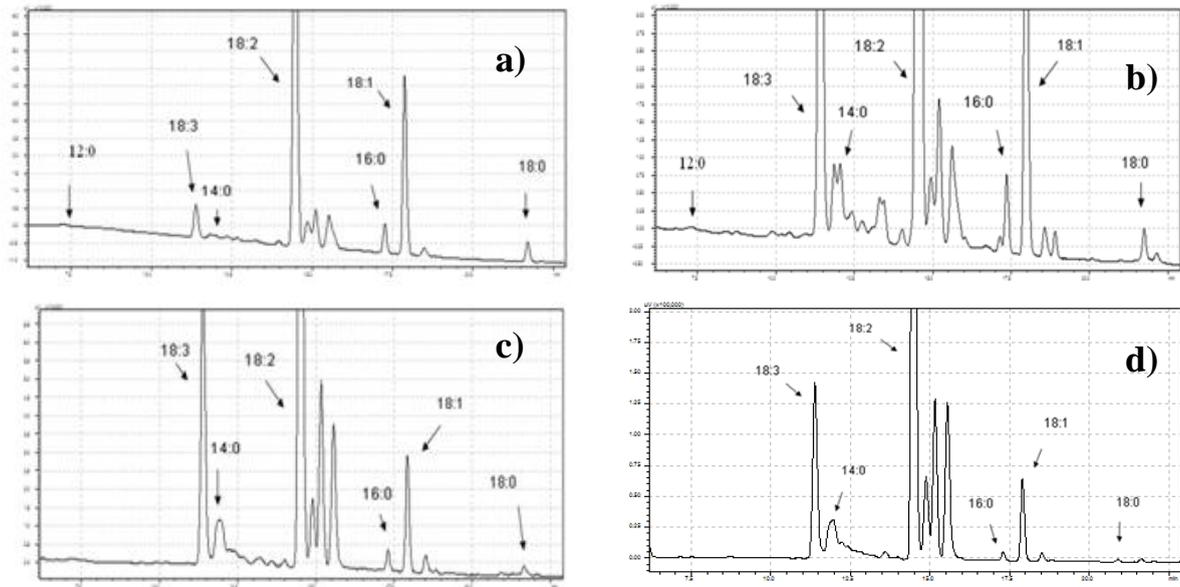
Na tabela 5 estão listados os percentuais de ácidos graxos obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para os óleos e graxas extraídos dos resíduos oleosos do saneamento estudados neste trabalho.

**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

A figura 4 mostra os cromatogramas dos óleos residuais. Observa-se picos bem definidos para o ácido oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3). Entretanto, outros picos foram detectados, registrando a presença de outros ácidos graxos, em menor quantidade, indicando uma grande variabilidade de ácidos graxos contidos nestes resíduos.



**Figura 4** – 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-EET; Óleos e graxas extraídos de LTFS

O perfil cromatográfico dos óleos e graxas de caixa de gordura foram semelhantes aos encontrados por Wust (2004) que avaliou óleos e graxas provenientes de caixas de gordura de um shopping em Blumenau – SC. Os percentuais de ácidos graxos para LTFS estão de acordo com os encontrados por Dufreche *et al.* (2007), que determinou a composição de ácidos graxos em lodo secundário retirado da estação de tratamento de águas residuais municipais nos Estados Unidos. Mondala *et al.* (2009) também encontraram semelhanças da composição de ácidos graxos de lodo primário e secundário analisados por Cromatografia Gasosa.

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, Li *et al.* (2001) afirmou que ácidos graxos podem também provir de origem microbiana a partir de leveduras *Cryptococcus*, *Lipomyces*, *Rhodospiridium*, *Rhodotorula*, *Trichosporon*, e *Yarrowia*, bem como os fungos filamentosos e bactérias que podem atingir 53% do teor de lípidos em sua massa seca, com maior evidência para o aparecimento de ácidos palmítico e oleico.

Esses perfis diversificados 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 (RIBEIRO *et al.*, 2011). Já com relação às insaturações, o ideal para se ter um bom combustível é uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados. De acordo com Knothe *et al.* (1996), altos teores de ácidos graxos saturados geram problemas quando da utilização destes óleos para geração de biocombustíveis 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.

Em relação à utilização de ácidos graxos insaturados para a produção de biodiesel, quanto menos ligações duplas presentes nas moléculas, maior o número de cetano dos

biocombustíveis (o qual, por sua vez, significa uma melhor qualidade da sua combustão). Além do mais, as ligações insaturadas são consideradas mais quimicamente instáveis e em grandes quantidades podem causar alguns inconvenientes no biodiesel quando são armazenados ou transportados de forma indevida, como a oxidação, degradação e polimerização desse biocombustível. Knothe *et al.* (2005) afirmaram que um biodiesel com quantidades elevadas de ésteres derivados de ácidos graxos monoinsaturados apresenta melhores resultados como combustível.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados dos parâmetros físico-químicos de NTK, Fósforo Total e DQO referente às caixas de gordura encontraram-se acima dos valores médios da literatura pertinente. E em relação ao LTFS, os resultados de NTK, Fósforo Total, DQO e Óleos e Graxas para as amostras de Lodo de Fossa e Tanque Sépticos (LTFS) estão acima da média da literatura para este tipo de resíduo.

Os 4 resíduos oleosos caracterizados neste trabalho apresentaram teores elevados de óleos e graxas demonstrando que estes resíduos podem 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 catalise alcalina não é indicada.

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.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANG, H. M.; HIMAWAN, P. Treatment of wool scouring wastewater for grease removal. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 37, p.2117-126, 1994.

AOCS .American Oil Chemists Society. **Official Method Ca-5a-40- Free Fatty Acids**, 2p.1997.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. New York: 20th ed., 1998.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 4, p. 295-304, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10007: **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Annual Book of ASTM, Section 5 – Petroleum products, Lubricants and Fossil Fuels**, 2001.

BOOCOCK, D.G.B., KONAR S.K., LEUNG, A., LY, L.D.. Fuels and chemicals from sewage sludge: The solvent extraction and composition of a lipid from raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71 (11), p. 1283–1289, 1992.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5, Reatores anaeróbios, 1ª edição, DESA-UFMG, Minas Gerais. 1997.

CONAMA 376 – Conselho Nacional de Meio Ambiente, Legislação Ambiental Federal, Resolução nº 357, 2006. Disponível em: <<http://www.166ic.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

COSTA FILHO, E. H. (2008). **Estudo da Produção Enzimática de Biodiesel Utilizando Óleo Residual e Etanol**. Universidade Federal do Espírito Santo, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química)

DHARMSTHITI, S.; KUHASUNTISOOK, B. Lipase from *Pseudomonas aeruginosa* LP602: biochemical properties and application for wastewater treatment. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, vol. 21, p. 75–80, 1998.

DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A. Continuous Enzymatic Transesterification of High Oleic Sunflower Oil in a Packed Bed Reactor: Influence of the Glycerol Production, **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, p. 194-200, 1999.

DUFRECHE, S.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T.; SPARKS, D.; ZAPPI, M., ALLEY, E. Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 84, p. 181–187, 2007.

EL-GOHARY, F. A.; NASR, F. A. Cost-effective pre-treatment of wastewater. **Water Science and Technology**, vol. 39, n. 5, p. 97-103, 1999.

ESPINOSA, L. M.; STEPHENSON, T. Grease biodegradation: is bioaugmentation more effective than natural populations for start-up? **Water Science and Technology**, v. 37, n 5-6, p. 303-308, 1996.

HAWKES, F. R., DONNELLY T., ANDERSON G. K., Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater. **Water Research**, vol. 29, p. 525-533, 1995.

JORDÃO, E.P.; PÊSSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4 ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, 932 p., 2005.

KNOTHE, G. et al. **Technical Aspects of Biodiesel Standards**. INFORM, Vol. 7, n.8, pp. 827–829. 1996.

KNOTHE G, GERPEN JV, KRAHL J. **O Biodiesel Handbook**, Champaign, Illinois, EUA: AOCS Imprensa; 2005.

LEAL, M. C. M. C. R. **Utilização de enzimas hidrolíticas no tratamento de resíduos da indústria de laticínios**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COOPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000. (Dissertação de Mestrado em Ciências)

LEE, K.T.; FOGLIA, T.A.; CHANG, K.S. Production of alkyl esters as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.79, n.2, p.191-195, 2002.

LI, C.Y.; CHENG, C.Y.; CEHN, T.L. Production of *Acinebacter radioresintens* lipase using Tween 80 as the carbon source. **Enzyme and Microbial Technology**, v.29, p. 258-263, 2001.

LUCENA, I. L. **Otimização do Processo de Obtenção de Biodiesel Através da Adsorção de água Formada Durante a Reação de Esterificação**. Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

MENDES, A. A., CASTRO, H. F., PEREIRA, E. B.; FURIGO JÚNIOR, A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305. 2005.

METCALF & EDDY, Inc. "**Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**". McGraw-Hill International Editions, 3rd ed., New York, 1991.

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, v.100, n. 3, p. 1203-1210, 2009.

MONTEFRIO, M.J., XINWEN, T. and OBBARD, J.P. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. **Applied Energy**, v.87, p. 3155-3161, 2010.

MUHAMMAD N. SIDDIQUEE ,SOHRAB ROHANI. Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2241–2251, 2011.

POKOO-AIKINS, G., A. Heath, R. A. MENTZER, M. S. MANNAN, W. J. ROGERS, and M. M. EL- HALWAGI. A Multi-Criteria Approach to Screening Alternatives for Converting Sewage Sludge to Biodiesel. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries In Press**, Accepted Manuscript. 2010.

RIBEIRO, A., CASTRO, F., CARVALHO, J. Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils. **WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities First International Conference**, 2011.

RINZEMA, A.; ALPHENAAR A.; LETTINGA G. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactor, **Process Biochemistry**, vol. 28, p. 527-537, 1993.

RODRIGUES, C. **Seleção de Fungos produtores de lipases a partir de resíduos oleosos derivados do saneamento ambiental**. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2011. (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental).

SAIFUDDIN, N.; CHUA, K.H. Biodegradation of lipid-rich wastewater by combination of microwave irradiation and lipase immobilized on chitosan. **Biotechnology**, v. 5, n. 3, p. 315-323, 2006.

SANTOS, L. G.; MONTARDI, T. A. ; PIN, T. C. ANTUNES, P.W.P.; OLIVEIRA, J.P. CASSINI S.T.A; MARTINS, M.O. Avaliação do perfil de ácidos graxos e caracterização das caixas de gordura da cidade de Aracruz visando a produção de biodiesel. **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2012.

SEMIONATO, S. **Avaliação da atividade lipolítica de bactérias isoladas dos dispositivos de remoção de gordura**. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2006. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

SHIEH, C.J., LIAO, H.F., LEE, C.C. Optimization of Lipase-catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology, **Bioresource Technology**, v. 88, p. 103-106, 2003.

SOUZA, Maria Aparecida. **Desemulsificação e purificação de resíduos gordurosos provenientes de esgotos domésticos**. Blumenau: FURB, 2003. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

TACHIN, M. **Avaliação do Tratamento Integrado de Esgotos Sanitários e de Lodo de Tanque Séptico em um Reator Anaeróbio (RALF)**. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau – SC. 2002. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

VEIGA, A.A. **Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microrganismos em reatores aeróbios em série**. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ, 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente).

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte, 221 p. 1996.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos**. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau – SC, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

## 4.2 ARTIGO II

### Estudo dos processos de geração de biodiesel a partir de resíduos oleosos provenientes do saneamento ambiental

JP OLIVEIRA, TZ MORDENTE, AS ROSSI, LM PINOTTI, ST CASSINI

#### RESUMO

A eminente escassez de petróleo e os impactos ambientais causados pela sua queima levam a busca de fontes de energia alternativas e ecologicamente corretas. Assim, o biodiesel se apresenta como uma fonte energética promissora, pois é um combustível renovável e biodegradável. O biodiesel pode ser rentável se produzido a partir de matérias-primas de baixo custo, como as gorduras animais e óleos residuais, que contém elevados teores de ácidos graxos livres (AGL). A via preferencial para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina, porém quando se usa matérias-primas com teores elevados de AGL, como é o caso de matérias-primas residuais, esta rota pode favorecer a formação de sabão, prejudicar a separação do biodiesel e diminuir o rendimento da reação. No caso de óleos e graxas residuais, a transesterificação enzimática e ácida podem se apresentar como alternativas promissoras, visto que podem catalisar tanto triglicerídeos como ácidos graxos livres. Desta forma, este trabalho teve como objetivo verificar a geração de biodiesel por transesterificação enzimática (lipase comercial de *Candida antarctica*) e por transesterificação ácida com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) utilizando quatro resíduos oleosos do saneamento ambiental (Escuma de Caixa de Gordura de uma Indústria de Alimentos – ECG-IND; Escuma da Caixa de Gordura do Restaurante Universitário da UFES – ECG-RU; Escuma da Caixa de Gordura da Estação de Tratamento de Efluentes da UFES – ECG-ETE e Lodos de Tanques e Fossas Sépticas – LTFS), com o intuito não só de aproveitar esses resíduos para diminuir o custo do biocombustível como também atenuar possíveis impactos negativos ao meio ambiente. Com o auxílio do planejamento experimental fatorial ( $3^2$ ) foram avaliadas as melhores condições de temperatura e razão molar para cada tipo de catalisador utilizado nos resíduos estudados. A melhor conversão (96,5%) foi obtida utilizando a lipase de *Candida antarctica* (5% p/p de óleo / 24 horas) e matéria-prima provenientes da caixa de gordura do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES com temperatura de 50 °C e razão molar 1:9 (óleo:álcool).

**Palavras Chave:** Aproveitamento energético, Catálise enzimática, *Candida antarctica*, Resíduos Oleosos do Saneamento, Caixa de Gordura, Lodos de Fossa e Tanques Sépticos.

## ABSTRACT

The impending oil shortage and the environmental impacts caused by burning lead the search for alternative energy sources and environmentally friendly. Thus, biodiesel is presented as a promising energy source because it is a renewable and biodegradable. Biodiesel can be profitable if produced from raw materials, low cost, such as animal fats and waste oils containing high levels of free fatty acids (FFA). The preferred route for the production of biodiesel transesterification is alkaline, but when using raw materials which contain high levels of FFA, such as waste of raw materials, this route can promote the formation of soap, damage and separation of biodiesel decrease the yield of the reaction. In the case of oil and grease waste, acid and enzymatic transesterification may present as promising alternatives as they can catalyze both triglycerides and free fatty acids. Therefore, this study aimed to verify the generation of biodiesel by transesterification enzyme (lipase from *Candida antarctica*) and by transesterification with sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) using four environmental sanitation oily residues (scum of a Fat Box Industry Food - ECG-IND; scum of the Restaurant Grease Trap University of UFES - ECG-RU; scum of the Grease Trap Treatment Plant Effluent UFES - ECG-ETE and Sludge Tank and Septic Tanks - LTFS), with In order not only to take the waste to reduce the cost of biofuel and to mitigate potential negative impacts to the environment. With the aid of factorial experimental design ( $3^2$ ) were evaluated the best conditions of temperature and molar ratio for each type of catalyst used in the waste studied. The best conversion (96.5%) was obtained using the *Candida antarctica* lipase (5% w / w oil / 24 hours) and raw material from the grease trap's Restaurant Federal University of Espírito Santo - with UFES temperature of 50 ° C and molar ratio 1:9 (oil: alcohol).

**Keywords:** Harnessing energy, enzymatic catalysis, *Candida antarctica*, Oily Waste Sanitation, Grease Trap, Slurries of Septic Tanks.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à iminência do esgotamento das reservas mundiais de petróleo, o constante aumento da demanda por fontes de energia e a necessidade de redução da poluição ambiental, têm-se incentivado pesquisas no sentido de se desenvolver novas fontes de energias renováveis para diversas áreas industriais, visando reduzir ou substituir os combustíveis de origem petrolífera (GAMBA, 2009). Assim, surge o biodiesel como uma alternativa para a substituição de combustíveis a base de petróleo, já que seu uso não requer modificações nos motores a diesel (MA e HANNA *et al.*, 1999). Além disso, esse biocombustível apresenta propriedades similares ou melhores às do combustível derivado do petróleo, como densidade, viscosidade, número de cetano, ponto de fulgor, entre outras (RODRIGUES *et al.*, 2008).

O biodiesel é um combustível ambientalmente correto, definido como um derivado mono - alquil éster de ácidos graxos provenientes de fontes renováveis como óleo vegetal e gordura animal. Esse biocombustível é obtido principalmente através da transesterificação do óleo vegetal com um álcool de cadeia curta (como metanol e etanol) e na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático. Com relação ao álcool, embora o metanol seja mais reativo, a grande disponibilidade de etanol no Brasil torna a rota etílica economicamente viável no nosso país (KNOTHE *et al.*, 2006).

O custo de produção é o principal obstáculo do biodiesel para ser usado como combustível primário. A análise mostra que 75% do custo do biodiesel deve-se a matéria-prima, tais como de óleo de soja, colza, palma, girassol e coco (SINGH e SINGH, 2010; LI *et al.*, 2011). O uso destes óleos podem causar alguns problemas, tais como a concorrência com o mercado de óleo comestível, o que aumenta o custo de óleos refinados e o custo do biodiesel. Além do mais, a plantação em massa de plantas de monoculturas para extração de óleo poderia beneficiar a economia da população rural, mas também afetar negativamente os recursos hídricos e a biodiversidade (RIBEIRO *et al.*, 2011).

Em virtude dos problemas provenientes da utilização de óleos vegetais para a produção de biodiesel, triglicerídeos residuais podem constituir-se matéria prima para processos industriais, como a geração de biocombustíveis, em função do custo baixo ou inexistente e, pela sua retirada ou minimização no ambiente, na qualidade de potenciais poluidores. Esta utilização tem sido estudada e defendida, ênfase crescente para a geração de biodiesel, a partir de óleos e graxas residuais do saneamento ambiental (SAIFUDDIN e CHUA, 2006). Óleos e graxas residuais (OGR), como o óleo residual de fritura, ácidos graxos, espuma de caixas de gordura e esgoto sanitário, enquanto matérias primas para a geração de biodiesel podem contribuir, significativamente, para a redução dos custos de produção, além de caracterizar-se o processo como um tratamento sanitário (RODRIGUES, 2011).

Estas matérias-primas, apesar de terem baixo custo, muitas vezes contêm grandes quantidades de ácidos graxos livres e interferem na reação de transesterificação com catalisadores alcalinos, que é a via preferencial para a produção de biodiesel. A transesterificação alcalina exige que o óleo vegetal seja isento de umidade e de ácidos graxos livres, uma vez que a base pode reagir com os ácidos graxos, formando sabão e água, dificultando a separação e purificação do biodiesel (DOSSAT *et al.*, 1999; SHIEH *et al.*, 2003; LUCENA, 2008). De acordo com Canakçı e Van Gerpen (2001), óleos e graxas não devem conter mais de 1% de AGL para reações com catálise alcalina.

A esterificação catalisada por ácido é uma alternativa, ainda que tenha uma taxa de reação mais lenta do que a catálise por via alcalina, esta rota é capaz de catalisar tanto triglicerídeos como ácidos graxos livres (CANAKÇI e VAN GERPEN, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2011). Wust (2004) utilizou óleos e graxas com altos teores de AGL provenientes de caixas de gordura de um shopping Center em Blumenau-SC para a produção de biodiesel com catálise ácida e os rendimentos líquidos observados foram estimados como próximos a 80% utilizando diferentes condições de temperatura e pressão. No Canadá, Muhammad & Rohani (2011) estudaram a produção de biodiesel com catálise ácida a partir de lipídeos extraídos de lodos primários de uma estação de tratamento de efluentes e obtiveram rendimentos próximos de 60% de ésteres metílicos.

Uma outra alternativa, quando se utiliza matérias-primas com mais de 1% de AGL, é a transesterificação enzimática. Ao contrário dos processos convencionais que usam catálise alcalina, as rotas biocatalíticas permitem conduzir a transesterificação de uma grande variedade de óleos na presença de impurezas ácidas, tais como o uso de matérias-primas com baixo valor agregado (elevado teor de ácidos graxos livres) e também possui fácil recuperação do glicerol. Além disso, a reutilização de enzima imobilizada é possível, minimizando os custos e transformando estes processos economicamente disponíveis (CORRÊA *et al.*, 2011). Diferentes estratégias têm sido utilizadas para melhorar o rendimento das enzimas e para tornar o tempo de reação mais curto possível. As condições ótimas de reação, tais como a temperatura, velocidade de agitação, tipos de álcool, tipos de lipases e meios de suporte variam muito e devem ser otimizadas (BAJAJ *et al.*, 2010). Recentemente, na Singapura Aitao *et al.* (2012) estudaram a produção de biodiesel a partir de resíduos oleosos com altos teores de AGL provenientes de caixas de gordura e encontraram um rendimento de 97% de biodiesel mediante a utilização de um catalisador enzimático (lipase intracelular de *Serratia marcescens*).

Diante do exposto, este trabalho propõe comparar a transesterificação ácida e enzimática de resíduos oleosos do saneamento ambiental para a produção de biodiesel. Com a realização desse trabalho será possível verificar se os resíduos oleosos do saneamento podem ser uma alternativa para a geração de biodiesel através da transesterificação ácida ou enzimática como também encontrar as melhores condições operacionais para se obter maiores rendimentos em biodiesel.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1 Matéria-prima para transesterificação**

As matérias-primas para produção de biodiesel utilizada neste trabalho foram: Escuma da Caixa de Gordura de uma Indústria de Alimentos (ECG-IND) de um município da Grande Vitória; Escuma da Caixa de Gordura do Restaurante Universitário (ECG-RU) da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES; Escuma da Caixa de Gordura da Estação de Tratamento de Efluente (ECG-ETE) da UFES; e Lodos de Tanques e Fossas Sépticas (LTFS) presentes no campus de Goiabeiras da UFES.

Os resíduos foram coletados mediante utilização de um becker plástico de 1000 mL para coletar a escuma das caixas de gordura e as amostras dos tanques sépticos foram coletadas com auxílio de um caminhão limpa-fossa. Todas as amostras foram acondicionadas

em recipientes de vidro fechados de 1000 mL cada, conforme NBR 10007 de 2004 e imediatamente conduzidas ao Laboratório de Saneamento da UFES, onde foram homogeneizadas e retiradas as alíquotas necessárias para se proceder a extração.

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, e 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 da água e impurezas. 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, o óleo extraído foi filtrado sob pressão negativa, antes de ser submetido as reações de transesterificação.

## 2.2 Reações de transesterificação

### 2.2.1 Planejamento Experimental

Neste trabalho foram avaliados dois tipos de catalisadores, ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e enzimático (lipase imobilizada de *Candida antarctica*) numa concentração fixa de 1,5% e 5% p/p em relação a massa do óleo, respectivamente. A concentração fixa dos catalisadores foi fundamentada em dados da revisão da literatura (FREEDMAN *et al.*, 1984; LUCENA, 2008; PINOTTI *et al.*, 2012).

Para verificar o efeito das variáveis sobre a conversão da reação, bem como encontrar as condições que maximizassem a síntese de ésteres, um planejamento experimental fatorial (3<sup>2</sup>) com 3 níveis e 2 variáveis foi realizado. A tabela 1 apresenta os intervalos de estudo das variáveis. Esses intervalos foram definidos de modo a abranger a maioria dos estudos constantes na literatura.

**Tabela 1** - Níveis assumidos pelas variáveis

Variável	Intervalo de Estudo	
	Enzimática	Ácida
Razão Molar	1:3 / 1:6 / 1:9	1:3 / 1:6 / 1:9
Temperatura (°C)	30 / 40 / 50	50 / 60 / 70

Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação à conversão, utilizando como ferramenta o programa computacional STATISTICA versão 7.0. O uso da análise estatística permitiu expressar a conversão do processo em um modelo polinomial, ou seja, a resposta pode ser escrita como função das variáveis. Análise de variância (ANOVA) dos dados também foi realizada e os valores foram considerados significativos quando  $p < 0,05$ . Os valores ótimos das variáveis independentes foram descobertos através da realização de análise tridimensional da superfície de resposta das variáveis independentes e dependentes.

### 2.2.2 Transesterificação enzimática

As reações foram conduzidas em erlenmeyers de 125 mL, onde foi adicionado 10g de óleo filtrado, etanol na razão molar determinada pelo planejamento experimental e a enzima *Candida antarctica* imobilizada na concentração de 5% p/p, baseada na massa de óleo pesada. As reações foram realizadas nas temperaturas de 30, 40 e 50°C em um shaker com aquecimento por 24 horas. Após o final de cada reação, as amostras foram filtradas para separação da enzima. Do meio reacional livre foi retirada uma alíquota para quantificação do biodiesel e posteriormente a mistura foi lavada duas vezes com água, seguido por centrifugação para separação do glicerol e impurezas.

### 2.2.3 Transesterificação ácida

O procedimento de esterificação / transesterificação com catálise ácida está baseado na reação em meio ácido, entre o óleo residual e etanol, para a obtenção de ésteres etílicos de ácidos graxos. O catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A numa concentração fixa de 1,5 % (p/p óleo). As reações foram realizadas em erlenmeyers de 125 mL, contendo 10g do óleo, etanol na proporção molar determinada pelo planejamento experimental e ácido sulfúrico 1,5% p/p em relação ao óleo, nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, sob agitação por 4 horas. Após este período, foi retirada do meio reacional uma alíquota para quantificação do biodiesel e posteriormente a mistura foi lavada duas vezes com água a fim de neutralizar o pH, seguido por centrifugação para separação do glicerol e impurezas.

### 2.2.4 Cálculo da Conversão em Ésteres Etílicos

Para matérias primas com valores elevados do Índice de Acidez, a determinação da conversão em biodiesel foi calculada de acordo com o acompanhamento da redução desse índice. Isto pode ser feito porque à medida que os ésteres vão sendo formados, a quantidade de ácidos graxos livres diminui e, portanto, o índice de acidez decresce. Segundo Lucena (2008), essa metodologia consegue prever bem a conversão em ésteres, obtendo-se valores bem próximos quando comparados aos dados obtidos com a cromatografia gasosa. A equação 1 para determinação do rendimento é mostrada abaixo conforme Costa Filho (2008).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{IA_0 - IA_F}{IA_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde IA<sub>0</sub> é a acidez do óleo e o IA<sub>F</sub> é a acidez final do biodiesel

## 2.3 Análise do biodiesel

Os ésteres obtidos a partir da alcoólise de uma matéria-prima lipídica só podem ser considerados como biodiesel se atenderem a algumas exigências, ou seja, se estiverem dentro das especificações regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Para verificar se o produto obtido estava dentro dessas especificações, foram empregadas várias metodologias analíticas descritas pela American Oil Chemists Society (AOCS) e pela

American Society for Testing and Materials (ASTM), tais como: Índice de Acidez (%), Teor de água (%), densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor e glicerina total (%). Foi aplicado a cromatografia em camada fina para obter a certificação de ésteres etílicos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Transesterificação enzimática

Nas reações de transesterificação via catálise enzimática, utilizando concentração de 5% da lipase *Candida antarctica* comercial e tempo reacional de 24 horas, obtivemos percentuais de conversão nas diferentes razões molares e temperaturas de acordo tabela 2.

**Tabela 2** – Resultados do Planejamento Fatorial  $3^2$  com triplicata do ponto central tendo com variável resposta a conversão obtida após 24 horas de esterificação enzimática dos óleos e graxas residuais.

ENSAIOS	CONDIÇÕES DE REAÇÃO		RENDIMENTO (%)			
	RAZÃO MOLAR (RM)	TEMPERATURA (°C)	<i>ECG-IND</i>	<i>ECG-RU</i>	<i>ECG-ETE</i>	<i>LTFS</i>
1	1:3	30	89,8 ± 0,01	79,7 ± 0,02	62,7 ± 0,01	23,7 ± 0,08
2	1:3	40	73,1 ± 0,01	78,9 ± 0,02	60,7 ± 0,01	24,5 ± 0,08
3	1:3	50	42,9 ± 0,01	95,8 ± 0,02	87,9 ± 0,01	23,6 ± 0,08
4	1:6	30	88,9 ± 0,01	86,3 ± 0,02	84,8 ± 0,01	32,7 ± 0,08
5	1:6	40	82,9 ± 0,01	88,5 ± 0,02	77,6 ± 0,01	33,3 ± 0,08
6	1:6	50	62,9 ± 0,01	96,2 ± 0,02	60,9 ± 0,01	36,7 ± 0,08
7	1:9	30	79,9 ± 0,01	87,3 ± 0,02	86,2 ± 0,01	36,5 ± 0,08
8	1:9	40	81,8 ± 0,01	88,6 ± 0,02	80,4 ± 0,01	38,2 ± 0,08
9	1:9	50	67,4 ± 0,01	96,5 ± 0,02	63,5 ± 0,01	39,2 ± 0,08
10	1:6	40	85,1 ± 0,01	85,2 ± 0,02	78,8 ± 0,01	34,3 ± 0,08
11	1:6	40	84,3 ± 0,01	87,4 ± 0,02	77,9 ± 0,01	38,4 ± 0,08

Como pode ser observado na tabela 2, os maiores rendimentos utilizando a catálise enzimática com *C. antarctica* foram de 89,8% para ECG-IND; 96,5 % para ECG-RU; 87,9% para ECG-ETE e 39,2% para LTFS. Esses resultados mostram que é possível obtermos rendimentos elevados de biodiesel a partir de óleos e graxas residuais com transesterificações enzimáticas.

Para a avaliação numérica da qualidade do ajuste de um modelo, a análise de variância ou ANOVA é o método mais utilizado (BARROS NETO *et al.*, 2003). A tabela 3 mostra a análise de variância (ANOVA) para a variável resposta (conversão) da reação de alcoólise enzimática dos óleos e graxas residuais utilizando a lipase comercial *Candida antarctica* como catalisador.

**Tabela 3** – ANOVA para reação de alcoólise enzimática utilizando a lipase *Candida antarctica*.

<b>ECG-IND</b>	<b>SQ</b>	<b>DF</b>	<b>MEAN SQU</b>	<b>F</b>	<b>P-</b>
(1) Razão Molar (L)	<b>90,482</b>	<b>1</b>	<b>90,482</b>	<b>56,1863</b>	<b>0,000668</b>
Razão Molar (Q)	<b>99,125</b>	<b>1</b>	<b>99,125</b>	<b>61,5536</b>	<b>0,000540</b>
(2) Temperatura [°C] (L)	<b>1215,527</b>	<b>1</b>	<b>1215,527</b>	<b>754,8046</b>	<b>0,000001</b>
Temperatura [°C] (Q)	<b>154,336</b>	<b>1</b>	<b>154,336</b>	<b>95,8379</b>	<b>0,000189</b>
1L by 2L	<b>295,840</b>	<b>1</b>	<b>295,840</b>	<b>183,7075</b>	<b>0,000039</b>
Error	<b>8,052</b>	<b>5</b>	<b>1,610</b>		
Total SS	<b>1953,782</b>	<b>10</b>			
<b>ECG-RU</b>					
(1) Razão Molar (L)	<b>54,0000</b>	<b>1</b>	<b>54,0000</b>	<b>13,09656</b>	<b>0,015237</b>
Razão Molar (Q)	13,4627	1	13,4627	3,26510	0,130582
(2) Temperatura [°C] (L)	<b>206,5067</b>	<b>1</b>	<b>206,5067</b>	<b>50,08384</b>	<b>0,000872</b>
Temperatura [°C] (Q)	<b>68,3627</b>	<b>1</b>	<b>68,3627</b>	<b>16,57994</b>	<b>0,009616</b>
1L by 2L	11,9025	1	11,9025	2,88670	0,150064
Error	20,6161	5	4,1232		
Total SS	363,6964	10			
<b>ECG-ETE</b>					
(1) Razão Molar (L)	58,907	1	58,9067	0,723119	0,433944
Razão Molar (Q)	14,656	1	14,6561	0,179913	0,689078
(2) Temperatura [°C] (L)	76,327	1	76,3267	0,936962	0,377517
Temperatura [°C] (Q)	0,028	1	0,0281	0,000345	0,985908
1L by 2L	<b>573,603</b>	<b>1</b>	<b>573,6025</b>	<b>7,041360</b>	<b>0,045233</b>
Error	407,309	5	81,4619		
Total SS	1132,322	10			
<b>LTFS</b>					
(1) Razão Molar (L)	<b>295,4017</b>	<b>1</b>	<b>295,4017</b>	<b>86,27031</b>	<b>0,000243</b>
Razão Molar (Q)	<b>39,8430</b>	<b>1</b>	<b>39,8430</b>	<b>11,63590</b>	<b>0,019020</b>
(2) Temperatura [°C] (L)	7,2600	1	7,2600	2,12024	0,205137
Temperatura [°C] (Q)	0,9606	1	0,9606	0,28055	0,619009
1L by 2L	1,9600	1	1,9600	0,57241	0,483408
Error	17,1207	5	3,4241		
Total SS	369,2218	10			

A análise de variância para a matéria prima proveniente da ECG-IND revelou que todas as variáveis independentes estão significativamente relacionadas com a percentagem do rendimento da catálise enzimática obtida a partir de *C. antarctica*, ao nível de significância de 0,05. Quando utilizada a matéria-prima proveniente do restaurante Universitário (ECG-RU) foi verificado que o efeito linear e quadrático da temperatura e a razão molar linear sobre o rendimento foi significativa. Em relação ao biodiesel produzido pela matéria-prima ECG-ETE, apenas a interação linear das duas variáveis estudadas foi significativa. Para o resíduo LTFS foram significativas apenas a razão molar linear e quadrática.

Considerando os coeficientes de regressão linear obtidos, intervalo de confiança de 95% e quatro casas decimais, foi possível escrever o modelo matemático de primeira ordem correspondente a variável resposta (conversão) de acordo com as equações abaixo:

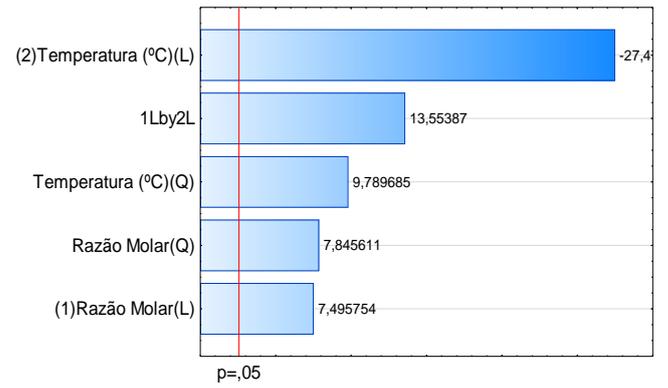
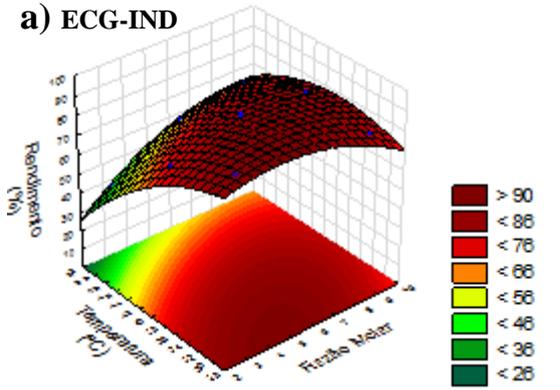
$$\begin{aligned} \text{ECG-IND} \quad C_{(\%)} &= 74,5684 + 7,7667R + 6,2553R^2 - 28,4667T + 7,8053T^2 + 17,2000RT \\ \text{ECG-RU} \quad C_{(\%)} &= 88,7733 + 6,0000R + 11,7333T - 4,5800T^2 \\ \text{ECG-ETE} \quad C_{(\%)} &= 74,6727 - 23,9500RT \\ \text{LTFS} \quad C_{(\%)} &= 32,3267 + 14,0333R + 4,1300R^2 \end{aligned}$$

Onde:  $C_{(\%)}$  é a conversão em biodiesel dada em percentual,  $R$  é a razão molar e  $T$  é a temperatura em °C.

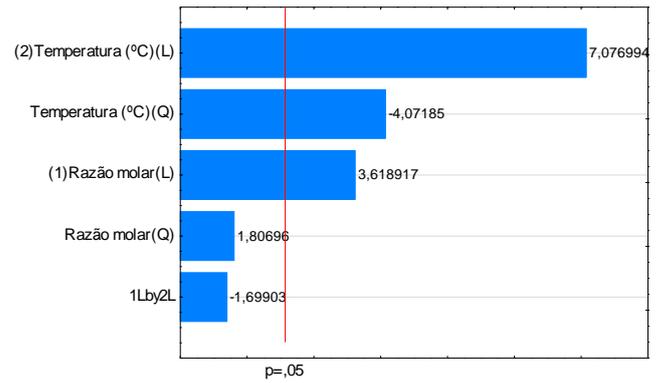
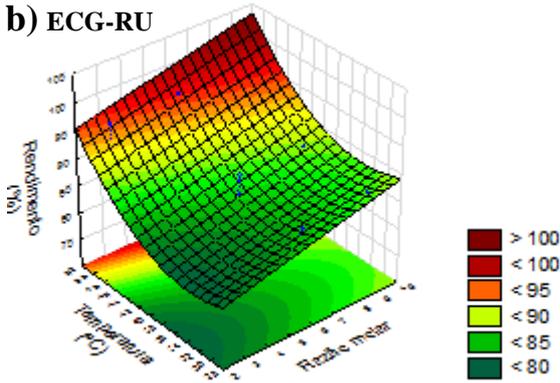
As análises das conversões do biodiesel com os quatro tipos de matérias-primas são dados com os gráficos de resposta de superfície na figura 1 abaixo. Esse tipo de gráfico tem como principal objetivo a otimização das respostas. Na reação utilizando o ECG-RU é possível observar que a taxa de conversão é mais alta à medida que a temperatura e razão molar são aumentadas. Já na reação com ECG-ETE os níveis de temperatura e razão molar estudadas não afetam a conversão de ésteres. A transesterificação usando o óleos de LTFS apresentaram rendimentos muito baixos e somente a razão molar influenciou na formação do biodiesel.

O diagrama de Pareto também é apresentado a fim de permitir uma fácil visualização e identificação das variáveis e interações que afetam a conversão de biodiesel ( $p < 0,05$ ).

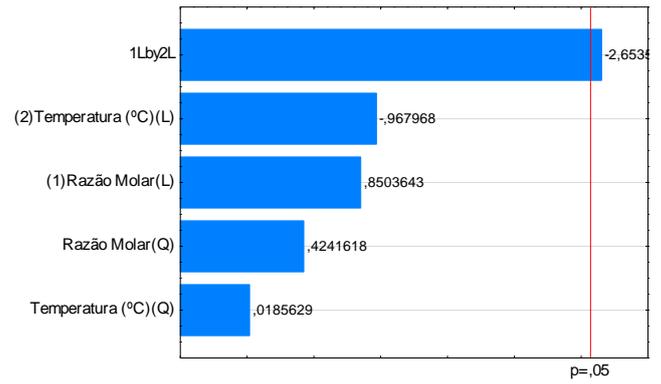
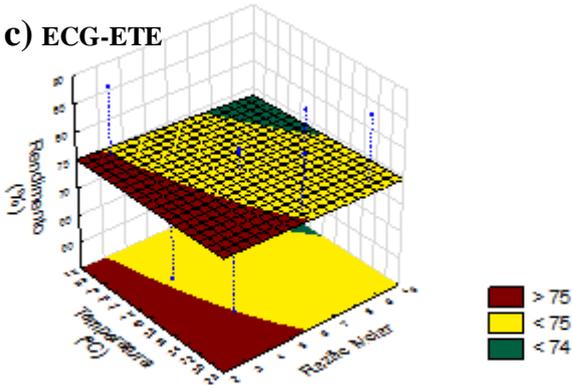
a) ECG-IND



b) ECG-RU



c) ECG-ETE



d) LTFS

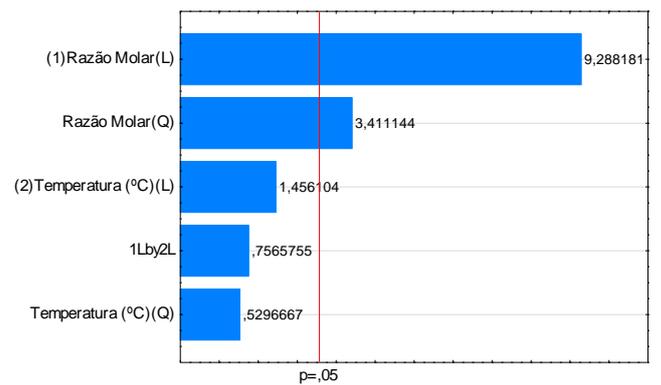
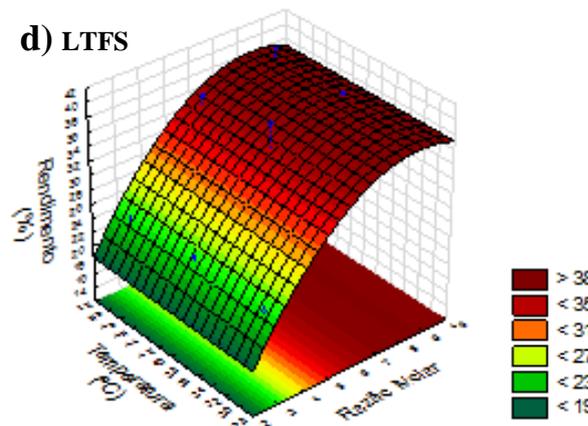


Figura 1: Rendimento de biodiesel obtido com catálise enzimática (*Candida antarctica*) com os óleos e graxas residuais avaliando diferentes condições de transesterificação. a) ECG-IND; b) ECG-RU; c) ECG-ETE e LTFS

### 3.2 Transesterificação ácida

Nas reações de transesterificação via catálise ácida, utilizando concentração de 1,5% de  $H_2SO_4$  e tempo reacional de 4 horas, obtivemos percentuais de conversão nas diferentes razões molares e temperaturas de acordo tabela 4.

**Tabela 4:** Resultados do Planejamento Fatorial  $3^2$  com triplicata do ponto central tendo com variável resposta a conversão obtida após 4 horas de esterificação ácida dos óleos e graxas residuais

ENSAIOS	CONDIÇÕES DE REAÇÃO		RENDIMENTO (%)			
	RAZÃO MOLAR	TEMPERATURA (°C)	<i>ECG-IND</i>	<i>ECG-RU</i>	<i>ECG-ETE</i>	<i>LTFS</i>
1	1:3	50	79,9±0,01	66,1±0,01	84,6±0,02	68,6±0,03
2	1:3	60	85,4±0,01	67,6±0,01	85,5±0,02	69,9±0,03
3	1:3	70	86,5±0,01	53,1±0,01	88,8±0,02	68,6±0,03
4	1:6	50	88,9±0,01	82,3±0,01	86,0±0,02	68,2±0,03
5	1:6	60	91,9±0,01	83,2±0,01	88,1±0,02	72,1±0,03
6	1:6	70	89,2±0,01	93,8±0,01	87,9±0,02	71,7±0,03
7	1:9	50	92,2±0,01	87,2±0,01	89,5±0,02	69,2±0,03
8	1:9	60	91,4±0,01	81,9±0,01	91,5±0,02	74,9±0,03
9	1:9	70	88,5±0,01	95,3±0,01	92,1±0,02	72,1±0,03
10	1:6	60	92,2±0,01	82,9±0,01	91,3±0,02	69,9±0,03
11	1:6	60	93,4±0,01	89,8±0,01	90,9±0,02	70,5±0,03

Na tabela 4 é mostrado o resultado das conversões em ésteres utilizando os óleos e graxas residuais com a catálise ácida com ácido sulfúrico. Podemos observar que o maior rendimento com este tipo de catálise foi de 95,3% com temperatura de 70°C e razão molar de 1:9 (óleo:álcool) utilizando óleos e graxas da ECG-RU. Para a ECG-IND o maior rendimento foi de 93,4% a 60°C e razão molar de 1:6. Para ECG-ETE o maior rendimento apresentado foi de 92,1% a 70°C e razão molar 1:9 e os óleos e graxas de LTFS apresentaram os menores rendimentos em biodiesel dos resíduos avaliados, tendo como rendimento máximo 74,9% a 60°C e razão molar 1:9. A análise de variância (ANOVA) é descrita na tabela 5 abaixo.

Considerando os coeficientes de regressão linear obtidos num intervalo de confiança de 95%, foi possível escrever o modelo matemático de primeira ordem correspondente a variável resposta (conversão) de acordo equações abaixo:

$$\text{ECG-IND} \quad C_{(\%)} = 88,3631 + 6,7667R + 3,1395R^2 + 2,4894T^2 - 5,1500RT$$

$$\text{ECG-RU} \quad C_{(\%)} = 78,9333 + 25,8667R + 11,2000R^2$$

$$\text{ECG-ETE} \quad C_{(\%)} = 88,7454 + 4,733R$$

$$\text{LTFS} \quad C_{(\%)} = 70,5181 + 3,0333R$$

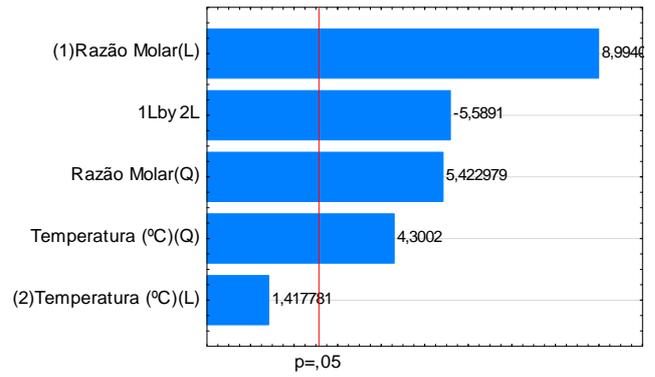
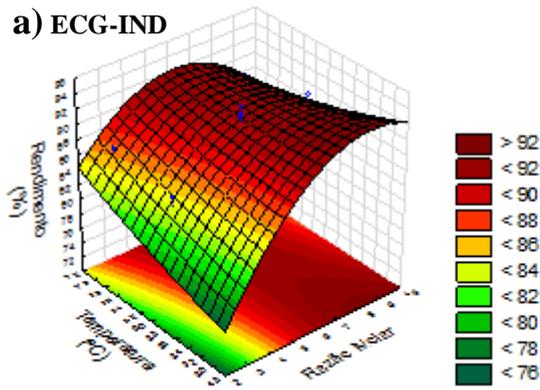
Onde:  $C_{(\%)}$  é a conversão em biodiesel dada em percentual,  $R$  é a razão molar e  $T$  é a temperatura em °C.

**Tabela 5** – ANOVA para reação de alcoólise ácida utilizando o ácido sulfúrico como catalisador.

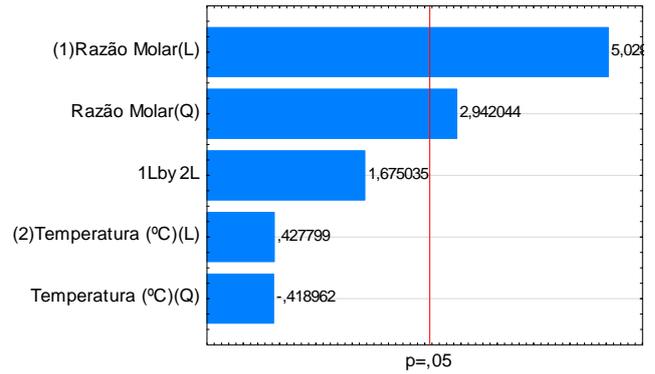
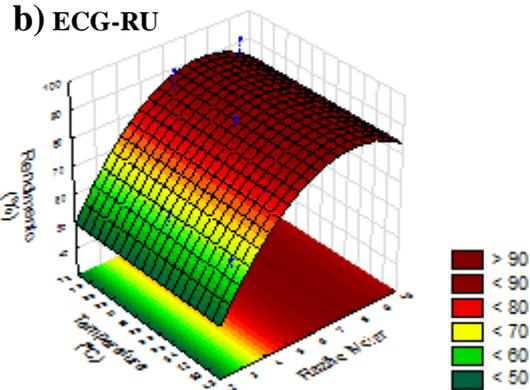
<b>ECG-IND</b>	<b>SQ</b>	<b>DF</b>	<b>MEAN SQU</b>	<b>F</b>	<b>P-</b>
(1) Razão Molar (L)	<b>68,6817</b>	<b>1</b>	<b>68,68167</b>	<b>80,89295</b>	<b>0,000284</b>
Razão Molar (Q)	<b>24,9693</b>	<b>1</b>	<b>24,96928</b>	<b>29,40871</b>	<b>0,002888</b>
(2) Temperatura [°C] (L)	1,7067	1	1,70667	2,01010	0,215452
Temperatura [°C] (Q)	<b>15,7003</b>	<b>1</b>	<b>15,70028</b>	<b>18,49172</b>	<b>0,007714</b>
1L by 2L	<b>26,5225</b>	<b>1</b>	<b>26,52250</b>	<b>31,23808</b>	<b>0,002530</b>
Error	4,2452	5	0,84904		
Total SS	156,3073	10			
<b>ECG-RU</b>					
(1) Razão Molar (L)	<b>1003,627</b>	<b>1</b>	<b>1003,627</b>	<b>25,29968</b>	<b>0,004001</b>
Razão Molar (Q)	<b>343,364</b>	<b>1</b>	<b>343,364</b>	<b>8,65562</b>	<b>0,032180</b>
(2) Temperatura [°C] (L)	7,260	1	7,260	0,18301	0,686597
Temperatura [°C] (Q)	6,963	1	6,963	0,17553	0,692633
1L by 2L	111,302	1	111,302	2,80574	0,154779
Error	198,348	5	39,670		
Total SS	1669,609	10			
<b>ECG-ETE</b>					
(1) Razão Molar (L)	<b>33,60667</b>	<b>1</b>	<b>33,60667</b>	<b>10,95794</b>	<b>0,021234</b>
Razão Molar (Q)	0,09095	1	0,09095	0,02965	0,870029
(2) Temperatura [°C] (L)	12,61500	1	12,61500	4,11330	0,098346
Temperatura [°C] (Q)	4,68928	1	4,68928	1,52901	0,271174
1L by 2L	0,64000	1	0,64000	0,20868	0,666963
Error	15,33439	5	3,06688		
Total SS	66,96727	10			
<b>LTFS</b>					
(1) Razão Molar (L)	<b>13,80167</b>	<b>1</b>	<b>13,80167</b>	<b>7,543232</b>	<b>0,040478</b>
Razão Molar (Q)	0,82612	1	0,82612	0,451513	0,531410
(2) Temperatura [°C] (L)	6,82667	1	6,82667	3,731081	0,111262
Temperatura [°C] (Q)	8,94379	1	8,94379	4,888184	0,078014
1L by 2L	2,10250	1	2,10250	1,149111	0,332726
Error	9,14838	5	1,82968		
Total SS	40,83636	10			

Para a matéria prima proveniente da ECG-IND a análise de variância mostrou que a razão molar linear e quadrática, a temperatura quadrática e a interação linear entre as variáveis estão significativamente relacionadas com a percentagem do rendimento da catálise ácida, ao nível de significância de 0,05. Para as reações que foram avaliadas usando óleos e graxas provenientes da ECG-RU foi verificado que somente a razão molar linear e quadrática foram significativas. As catálises envolvendo a matéria-prima dos outros resíduos (ECG-ETE e LTFS) apenas a razão molar linear foi significativa. A partir destes resultados foram obtidos os gráficos de superfície de resposta e o diagrama de Pareto, conforme segue abaixo.

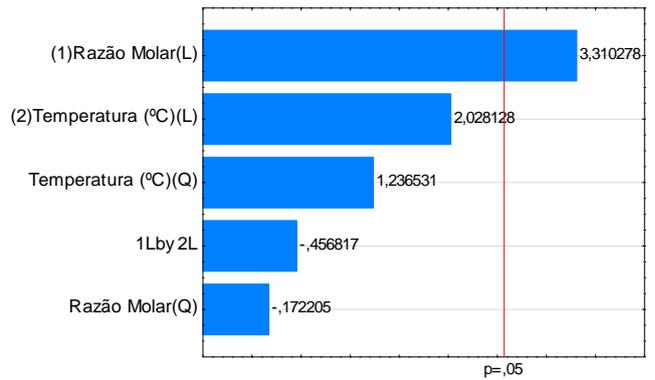
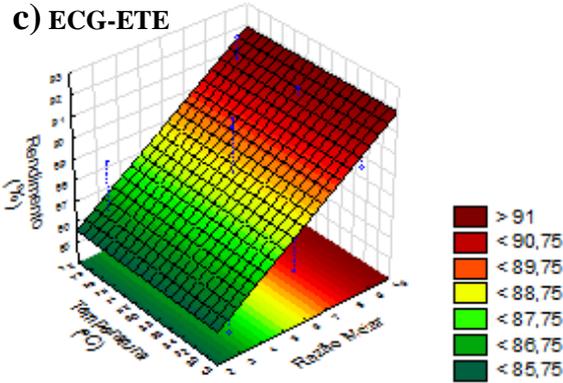
## a) ECG-IND



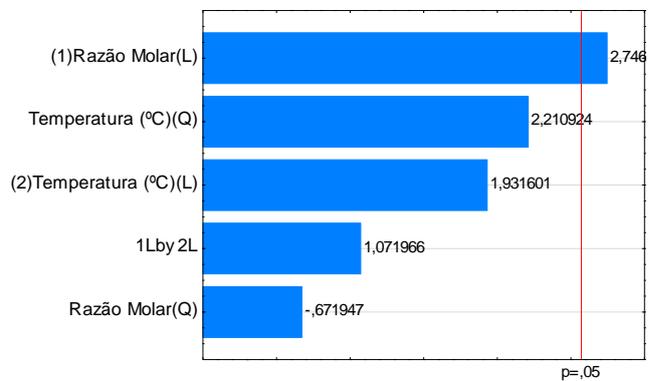
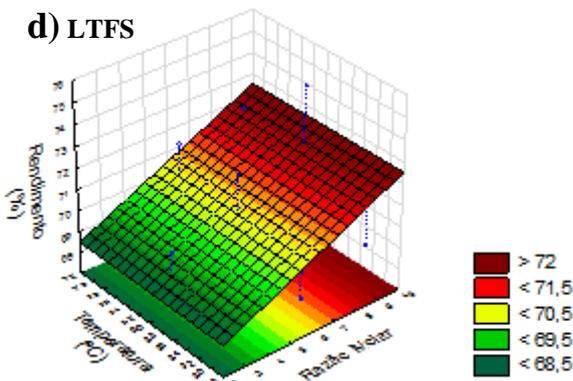
## b) ECG-RU



## c) ECG-ETE



## d) LTFS



**Figura 2:** Rendimento de biodiesel obtido com catálise ácida ( $H_2SO_4$ ) com os óleos e graxas residuais avaliando diferentes condições de transesterificação. a) ECG-IND; b) ECG-RU; c) ECG-ETE e LTFS

### 3.3 Comparação dos processos de geração de biodiesel

Na tabela 6 abaixo é possível observar os valores ótimos avaliados para cada tipo de matéria prima estudada em função do catalisador utilizado

**Tabela 6** - Valores ótimos para conversão em ésteres etílicos para cada resíduo avaliado em função do tipo de catálise.

Parâmetro	Valores Ótimos							
	ECG-FC		ECG-RU		ECG-ETE		LTFS	
Tipo de catálise	A	E	A	E	A	E	A	E
Temperatura (°C)	40	30	70	50	70	50	60	50
Razão Molar	1:6	1:3	1:9	1:9	1:9	1:3	1:9	1:9
Rendimento (%)	93,4	89,8	95,3	96,5	92,1	87,9	74,9	39,2

A - Catálise ácida

E - Catálise enzimática

Nota-se que os rendimentos ficaram quase todos acima ou próximos dos 90%, com exceção do biodiesel feito com óleos e graxas provenientes de Lodos de Tanques e Fossas Sépticas. Esse resíduo apresentou baixas conversões nas duas catálises avaliadas quando comparada aos outros resíduos. Várias são as explicações para este baixo rendimento tais como: teor elevado de umidade que pode ter influenciado negativamente na esterificação, presença de material lipídico não transesterificável ou mesmo inativação da enzima por substâncias presentes no material graxo.

No geral, os resíduos oleosos provenientes das caixas de gordura apresentaram resultados promissores com as duas catálises avaliadas, mas é válido destacar que os resultados da catálise enzimática apresentaram rendimentos elevados em menor temperatura e com menores quantidades de álcool. Isso é um fator importante porque influencia diretamente no custo de produção do biodiesel. Além disso, a catálise biológica apresenta a obtenção de um produto mais puro e de fácil recuperação do biocatalisador, sendo possível a sua reutilização. A catálise ácida por sua vez, teve a vantagem de obter altos rendimentos em menor tempo (4h) de reação em relação a catálise biológica (24h) e de apresentar menor custo. Bondioli (2004) afirmou que resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas.

Os resultados com a catálise ácida para produção de biodiesel a partir dos resíduos oleosos do saneamento estudados neste trabalho foram superiores aos descritos na literatura para vários autores. Wust (2004) a partir de resíduos gordurosos desemulsificados de caixas de gordura de um Shopping Center em Blumenau (SC) obteve um rendimento máximo de 80% de biodiesel tendo como catalisador o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). No Canadá, Muhammad & Rohani (2011), estudaram a catálise ácida para produção de biodiesel a partir de óleos e graxas provenientes lodos primários e secundários e obtiveram rendimentos de 41,25 e 38,94% (p/p lodo seco), respectivamente, mediante a utilização de zeólitas naturais para remoção de água formada durante o processo de esterificação.

Outros autores também estudaram a produção de biodiesel a partir de lodo de esgoto tendo como catalisador o ácido sulfúrico, Mondala *et al.* (2009) em Tuscaloosa nos Estados

Unidos obtiveram um rendimento de 10% de ésteres metílicos e Revellame *et al.* (2010) encontraram valores próximos dos 4% de biodiesel por peso seco de lodo.

Em relação a catálise biológica, os resultados são bem próximos aos encontrados na literatura para produção de biodiesel a partir de resíduos oleosos. Pinotti *et al.* (2012) avaliaram a transesterificação de óleos e graxas provenientes de uma caixa de gordura de uma indústria de alimentos utilizando enzimas imobilizadas comerciais em meio reacional com 24h e variando concentração de enzima (5 e 7,5 e 10% p/p óleo), temperatura (30,40 e 50°C) e obtiveram rendimentos acima de 90% para as 3 enzimas estudadas, *Candida antarctica* com 94%, *Thermomyces lanuginosa* com 92% e *Mucor miehei* com 94%.

Aitao *et al.*, (2012) e Jinyong *et al.*, (2012) também avaliaram a produção de biodiesel proveniente de material graxo de caixas de gordura em Singapura e obtiveram conversões próximas dos 97% utilizando cepas produtoras de lipases intracelulares clonadas e expressas em *E. coli* num sistema isento de solvente, tendo o metanol como álcool esterificante.

### 3.4 Análise do Biodiesel

Como o interesse dessa dissertação foi a obtenção de ésteres etílicos a partir de uma matéria-prima residual, e diante dos bons resultados conseguidos com a esterificação do óleo proveniente da ECG-RU, utilizando a lipase *Candida antarctica* como catalisador, a Tabela 7 apresenta a caracterização dos ésteres produzidos pela reação de alcoólise dos óleos e graxas de ECG-RU utilizando a catalise enzimática, na condição de maior temperatura (50°C) e maior razão molar óleo:álcool (1:9).

**Tabela 7** – Caracterização físico-química dos ésteres etílicos

<b>Propriedades</b>	<b>Ésteres etílicos</b>	<b>Limite ANP</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,9	0,50
Densidade a 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	878	850-900
Viscosidade Cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	5,96	3,0-6,0
Ponto de Fulgor (°C)	193,7	> 100
Teor de Umidade (%)	0,03	0,05
Glicerina Livre (%)	0,016	0,02
Glicerina Total (%)	0,22	0,25

Com base nos limites permitidos pela resolução 7 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) para biodiesel puro (B100), percebe-se que o único parâmetro que não ficou dentro da especificação foi o índice de acidez. Esta acidez acima do limite máximo pode ser explicada pelo restante do material graxo que não foi esterificado, ou seja, pela presença de ácidos graxos livres. É esperado que uma maior quantidade de lavagens durante a purificação do biodiesel diminua o índice de acidez, visto que os AGL são arrastados para a fase aquosa por causa da polaridade.

#### 4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os resíduos oleosos do saneamento ambiental avaliados neste trabalho, com exceção do LTFS apresentaram altas conversões de biodiesel pelas rotas catalíticas estudadas, indicando que estes resíduos podem ser aproveitados para a produção de biocombustíveis, visto que são dispostos em grandes quantidades nos centros urbanos e constituem um problema ambiental. Os óleos e graxas provenientes de Lodos de Tanques e Fossas Sépticas apresentaram níveis de rendimento inferiores aos outros resíduos, atingindo 39,2 % para catálise enzimática e 74,9% para catálise ácida com ácido sulfúrico. A melhor conversão encontrada foi de 96,5% utilizando o material lipídico proveniente da caixa de gordura do Restaurante Universitário catalisado com a lipase imobilizada *Candida antarctica* com temperatura ótima de 50°C e razão molar 1:9 (óleo:álcool).

O emprego do planejamento experimental fatorial mostrou-se eficiente no estudo das variáveis que influenciam a conversão da reação e na catálise ácida, a análise estatística indicou que a temperatura só foi significativa para a produção de biodiesel com matéria prima derivada da ECG-IND. Já a razão molar foi significativa para todas as reações de síntese de ésteres com resíduos oleosos do saneamento utilizando catalisador ácido. A temperatura e razão molar foram significativas para reações de produção de biodiesel utilizando catálise enzimática no material lipídico das caixas de gordura do Restaurante Universitário e da Indústria Alimentícia. Para a produção de biodiesel proveniente de resíduos oleosos da ETE somente a interação das variáveis avaliadas foi significativa. Para a produção de biodiesel envolvendo o uso de óleos e graxas de Lodos de Tanques e Fossas sépticas somente a razão molar influenciou nos níveis de conversões tanto para a catálise ácida como para a catálise enzimática.

O biodiesel produzido apresentou qualidade exigida pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis para todos os parâmetros avaliados, com exceção do índice de acidez. A diminuição da acidez pode ser reduzida mediante o aumento do número de lavagens durante a purificação.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS –ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2010.
- AITAO LI, THAO P.N. NGO, JINYONG YAN, KAIYUAN TIAN, ZHI LI. Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 725–729, 2012.
- 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.

BAJAJ A., LOHAN P., JHA P. N., MEHROTRA R. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. **J. Mol. Catal. B: Enzym**, v.62, n.1, p. 9-14,2010.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Top. Catal.**, v. 27, p. 77, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas, SP, Editora daUnicamp, 2003.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001

CORRÊA I. N. S., SOUZA S. L., CATRAN M., BERNARDES O. L., PORTILHO M. F., LANGONE, M. A. P. (2011). Enzymatic Biodiesel Synthesis Using a Byproduct Obtained from Palm Oil Refining. **Enzyme Res.** 814507. 2011.

COSTA FILHO, E. H. (2008). **Estudo da Produção Enzimática de Biodiesel Utilizando Óleo Residual e Etanol**. Universidade Federal do Espírito Santo, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química)

DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A. Continuous Enzymatic Transesterification of High Oleic Sunflower Oil in a Packed Bed Reactor: Influence of the Glycerol Production, **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, p. 194-200, 1999.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/particlepollution>. Acesso em 30 de agosto de 2010.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **JAACS**, v. 61, p.1638-1643, 1984.

GAMBA, M. **Produção de Biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009. (Dissertação de Mestrado em Química)

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: a review, **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

JINYONG YAN, AITAO LI, YI XU, THAO P.N. NGO, SZECHAO PHUA, ZHI LI. Efficient production of biodiesel from waste grease: One-pot esterification and transesterification with tandem lipases. **Bioresource Technology**. v. 123, p. 332–337, 2012.

KNOTHE G. **What is biodiesel? in The Biodiesel Handbook**, 1st edn, ed. by KnotheG, KrahlJ and Van Gerpen JH. AOCS Press,Champaign, IL, pp 1–3, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

LI Q., ZHENG L., CAI H., GARZA E., YU Z., ZHOU S. From organic waste to biodiesel: Black soldier fly, *Hermetia illucens*, makes it feasible. **Fuel**, v. 90, p. 1545-1548, 2011.

LUCENA, I. L. **Otimização do Processo de Obtenção de Biodiesel Através da Adsorção de água Formada Durante a Reação de Esterificação**. Universidade Federal do Ceará, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, v.100, n. 3, p. 1203-1210, 2009.

MUHAMMAD N. SIDDIQUEE ,SOHRAB ROHANI. Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge. **Fuel Processing Technology**, v.92, p. 2241–2251, 2011.

PINOTTI, L.M.; BENEVIDES, L.C.; SALOMÃO, S.B.;LIRA, T.S.; OLIVEIRA, J.P.; CASSINI, S.T.A. Biodiesel production from oily residues containing high free fatty acids. **Fourth International Symposium on Energy from Biomass and Waste**, Venice, 2012.

REVELLAME E, HERNANDEZ R, FRENCH W, HOLMES W, ALLEY E. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification **J Chem Technol Biotechnol**; v.85, p.614–620, 2010.

RIBEIRO, A., CASTRO, F., CARVALHO, J. Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils. **WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities First International Conference**. 2011.

RODRIGUES, R. C.; VOLPATO, G.; WADA, K.; AYUB, M. A. Z. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 85, p. 925-930, 2008.

RODRIGUES, C. **Seleção de Fungos produtores de lipases a partir de resíduos oleosos derivados do saneamento ambiental**. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2011. (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental)

SAIFUDDIN, N.; CHUA, K.H. Biodegradation of lipid-rich wastewater by combination of microwave irradiation and lipase immobilized on chitosan. **Biotechnology**, v. 5, n. 3, p. 315-323, 2006.

SHIEH, C.J., LIAO, H.F., LEE, C.C. Optimization of Lipase-catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology, **Bioresource Technology**, v. 88, p. 103-106, 2003.

SINGH S.P. and SINGH D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renew Sust Energy Rev**, v. 14, p. 200-216, 2010.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos**. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau – SC, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

## 5. CONCLUSÕES INTEGRADAS

Tendo por base os resultados apresentados e discutidos nesta dissertação, uma conclusão que se pode chegar é que os resíduos avaliados nesta pesquisa possuem elevados teores de óleos e graxas e tem potencial promissor para a produção de biocombustíveis, visto que estão dispostos em grandes quantidades nos centros urbanos e a sua permanência no ambiente é tida como um grande problema ambiental.

Os óleos e graxas provenientes desses resíduos apresentaram valores de acidez e índice de saponificação elevados, o que pode ser explicado pelo alto grau de processamento, oxidação e decomposição da molécula do triglicerídeo. Devido aos elevados índices de acidez que estes materiais apresentam, a transesterificação alcalina não é indicada. A umidade apresentada também foi elevada e deve ser levada em conta na escolha do catalisador para geração de biodiesel. A composição em ácidos graxos variou bastante, com uma leve predominância de ácidos graxos saturados e monoinsaturados que podem gerar um biodiesel com ótimos resultados como combustível.

Em relação a produção de biodiesel, é possível afirmar que os três tipos de resíduos provenientes de caixas de gordura apresentaram altos níveis de conversões, próximos dos 90% ou mais, o que pode indicar a viabilidade da utilização destes resíduos para a produção de biocombustíveis.

Os óleos e graxas provenientes de Lodos de Tanques e Fossas Sépticas apresentaram níveis de rendimento inferiores aos outros resíduos, atingindo 39,2 % para catálise enzimática e 74,9% para catálise ácida com ácido sulfúrico. Esse rendimento baixo pode ter sido explicado por uma possível inativação da enzima, visto que o material lipídico por ser originado de esgoto sanitário, possui fontes diversas de lipídeos e material graxo que podem ocasionar a inativação ou diminuição da atividade enzimática. Outro fator que pode justificar as baixas conversões para LTFS é o fato desses óleos apresentarem um alto teor de água que pode inibir a reação de esterificação ou o fato dessa matéria-prima apresentar em sua composição óleos que não são esterificáveis, como por exemplo óleos minerais. Novas pesquisas são necessárias a fim de aumentar o nível de conversão em biodiesel para o material lipídico deste tipo de resíduo.

As duas catálises avaliadas (ácida e enzimática) se mostraram promissoras para transesterificação de matérias-primas de elevada acidez, visto que apresentaram rendimentos equivalentes ou superiores aos descritos na literatura.

O biodiesel produzido se enquadrou nos limites especificados pela legislação, com exceção apenas da acidez que pode ser reduzida mediante o aumento do número de lavagens durante a purificação.

Os resultados desta dissertação indicam a possibilidade do uso de lipases em reações de alcóolise de óleos e graxas residuais com alto teor de ácidos graxos livres objetivando a produção de biodiesel. Com isso, é possível o uso de matérias primas de baixo valor agregado é o caso dos resíduos oleosos do saneamento, que, além de diminuir o preço final deste biocombustível, pode contribuir para a redução da poluição ambiental, tanto por produzir um combustível ambientalmente correto como por dar um destino mais nobre a um produto sem serventia que é despejado nos efluentes muitas vezes sem nenhum tratamento.

## 6. RECOMENDAÇÕES

Este trabalho mostrou o potencial do uso de resíduos oleosos do saneamento para a produção de biodiesel por catálise ácida com ácido sulfúrico e enzimática com uma lipase comercial de *Candida antarctica*. A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnicas e econômicas para aplicação em escala industrial. Sendo assim, segue sugestões para trabalhos futuros:

- (i) Reproduzir novos experimentos avaliando outros níveis ou variáveis de processo a fim de conseguir taxas mais elevadas de conversão em ésteres.
- (ii) Avaliar novas fontes de lipases a fim de diminuir o custo dos catalisadores;
- (iii) Aplicar as condições operacionais em uma planta piloto de produção de biodiesel;
- (iv) Fazer um levantamento de taxas de geração desses resíduos a fim de quantificar o potencial em óleos e graxas para produção de biodiesel;
- (v) Avaliar a influência dos parâmetros reacionais sobre os aspectos econômicos, com o intuito de verificar a viabilidade do processo em escala industrial;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS –ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural Biocombustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2010.

AITAO LI, THAO P.N. NGO, JINYONG YAN, KAIYUAN TIAN, ZHI LI. Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 725–729, 2012.

AKOH, C.C; CHANG, S.; LEE, G.; SHAW, J. Enzymatic approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 8995- 9005, 2007.

AL-ZUHAIR, S., JAYARAMAN, K.V., KRISHNAN, S., CHAN, W. The Effect of Fatty Acid Concentration and Water Content on the Production of Biodiesel by Lipase, **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 212-217, 2006.

AL-ZUHAIR, S., LING, F.W., JUN, L.S. Proposed Kinetic Mechanism of Production of Biodiesel from Palm Oil Using Lipase, **Process Biochemistry**, v. 42, p. 951-960, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20<sup>th</sup> ed., 1999.

ANGERBAUER, C., M. SIEBENHOFER, M. MITTELBACH AND G.M. GUEBITZ,. Conversion of sewage sludge into lipids by *Lipomyces starkeyi* for biodiesel production. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 3051-3056, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7229: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos**. Rio de Janeiro, 1993.

BAN, K.; KAIEDA, M.; MATSUMOTO, T.; KONDO, A.; FUKUDA, H. Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 8, n. 1, p. 39–43, 2001.

BAN, K.; HAMA, S; NISHIZUKA, K.; KAIEDA, M.; MATSUMOTO, T.; KONDO, A.;NODA, H.; FUKUDA, H. Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 17, n. 3-5, p. 157–165, 2002.

BARCZA, M.V.; Processos unitários orgânicos: Esterificação, Disponível em : <<http://www.dequi.fuenquil.br/~barcza/Esterificacão.pdf>> Acesso em: Jan. 2012.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Top. Catal.**, v. 27, p. 77, 2004.

BOOCOCK, D.G.B., KONAR S.K., LEUNG, A., LY, L.D.. Fuels and chemicals from sewage sludge: The solvent extraction and composition of a lipid from raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71 (11), p. 1283–1289, 1992.

CÂMARA, G.M.S. Biodiesel Brasil – Estado Atual da Arte. 2006. Disponível em: <[http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel\\_brasil.pdf](http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf)>. Acesso em: 27 jan. 2010.

CAMACHO, L.; CARVALHO, L.G.; BRITO, P.P; SANTOS, R.T.P; ARANDA, D.A.G. Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador, 2005.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CASTRO, H. F. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Reatores Anaeróbios**, v. 5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 1997.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776- 792, 2009.

DALLA-VECCHIA, R. **Imobilização de lipases em materiais poliméricos: aplicações na síntese de ésteres**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2004. (Tese de doutorado em Química).

DOSSAT, V., COMBES, D., MARTY, A. Continuous Enzymatic Transesterification of High Oleic Sunflower Oil in a Packed Bed Reactor: Influence of the Glycerol Production, **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, p. 194-200, 1999.

DUFRECHE, S.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T.; SPARKS, D.; ZAPPI, M., ALLEY, E. Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 2, p. 181–187, 2007.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513-522, 2007.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/particlepollution>. Acesso em 30 de agosto de 2010.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais**. Erechim: Universidade Regional Integral do Alto Uruguai e das Missões - URI, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos).

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487-494, 2006.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2<sup>a</sup>.ed. Zaragoza: Acríbia, 2000.

FERRARI, R.A., OLIVEIRA, V.S., SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GANDHI, N.N. Application of lipases. **Journal of American Oil Chemists' Society** , v. 74, p. 621-634, 1997.

GHALY, A.E.; DAVE, D.; BROOKS, M.S.; BUDGE, S. Production of biodiesel by enzymatic transesterification: review. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v. 6, n. 2, p. 54-76, 2010.

GOLDBECK, R. **Triagem, produção e avaliação da atividade da enzima lipase a partir de leveduras silvestres**. Universidade de Campinas - UNICAMP, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos).

GRAMPONE, M. A. Propriedades dos óleos vegetais modificados por hidrogenação, interesterificação e fracionamento. **Óleos & Grãos**, v. 15, p. 5-9, 1993.

HAAS, M.J., AND FOGLIA, T.A., 2005. "Alternate feedstocks and technologies for biodiesel production. In *The biodiesel handbook*. (Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J. eds)", **AOCS Press Urbana**, Il, pp. 42-61.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**, Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 200p, 2004.

HOYDONCKX, H. E. Esterification and transesterification of renewable chemicals. Centre for Surface Chemistry and Catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 27, 2004.

ISO, M., CHEN, B., EGUCHI, M., KUDO, T., SURESTHA, S. Production of Biodiesel Fuel From Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase, **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, p. 53-58, 2001.

JAEGER, K.-E.; RANSAC, S.; DIJKSTRA, B. W.; COLSON, C.; VAN HEUVEL, M.; MISSET, O. Bacterial lipases. **FEMS Microbiology Review**, v. 151, n.1, p. 29-63, 1994.

JAEGER, K-E.; REETZ, M.T. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. **Trends Biotechnology**, v. 16, n. 9, p. 396–403, 1998.

JAEGER, K-E.; EGGERT, T. Lipases for biotechnology. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 13, n. 4, p. 390-397, 2002.

JORDÃO, E.P.; PÊSSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4 ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, 932 p., 2005.

JUNG, F.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G. Impact of enzymatic pré-hydrolysis on batch activated sludge systems dealing with oily waste waters. **Biotechnology Letters**, v. 24, n. 21, p. 1797-1802, 2002.

KARGBO, **Energy Fuels**, 24, 2791-2794. Philadelphia, Pennsylvania, 2010.

KIRK O, CHRISTENSEN MW. Lipases from *Candida antarctica*: unique biocatalysts from a unique origin. **Org Process Res Dev**; v. 6, p. 446, 2002.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, p. 847-854, 2002

KNOTHE G, What is biodiesel? in *The Biodiesel Handbook*, 1st edn, ed. by Knothe G, KrahlJ and Van Gerpen JH. **AOCS Press, Champaign, IL**, p. 1–3, 2005.

KNOTHE, G., GERPEN, J.V., KRAHL, J., RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**, Edgard Blügher, São Paulo, 2006.

KOSE, O., TUTER, M., AKSOY, H.A., Immobilized *Candida antarctica* lipase catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. **Bioresource Technol**, v. 83, p. 125– 129, 2002.

KULKARNI, M.G., DALAI, A.K. Waste Cooking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

LA ROVERE, E.L.; SOARES, J.B.; OLIVEIRA, L.B.; LAURIA, T. Sustainable expansion of electricity sector: sustainability indicators as an instrument to support decision making. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 422- 429, 2010.

LEBEDEVAS, S., VAICEKAUSKAS, A. Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties and Emissions of Harmful Components, **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2274-2280, 2006.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica; **Quim. Nova**, v. 30, p. 600, 2007.

- LIMA, L.N., OLIVEIRA, G.C., RÓS, P.C.M., CASTRO, H.F., TARDIOLI, P.W., GIORDANO, R.L.C. Production of biodiesel by ethanolysis of babassu oil using lipase from *Pseudomonas fluorescens* immobilized on hydrophobic supports. **Symposium on Biotechnology for fuels and chemicals**. Seattle, WA, USA, 2011
- LI, M.-H. ZONG, H. WU. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from *Penicillium expansum*. **Process Biochem.**, v. 44 , p. 685–688, 2009.
- LIN, Y., WU, Y., CHANG, C. Combustion Characteristics of Waste-oil Produced Biodiesel/Diesel Fuel Blends, **Fuel**, v. 86, p. 1772-1780, 2007.
- LIU B and ZHAO Z, Biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous microbial biomass. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 82, p. 775–780, 2007.
- LU, J., NIE, K., XIE, F., WANG, F., TAN, T. Enzymatic Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters From Lard With Immobilized *Candida* sp. 99-125, **Process Biochemistry**, v. 42, p. 1367-1370, 2007
- LUCENA, I. L. **Otimização do Processo de Obtenção de Biodiesel Através da Adsorção de água Formada Durante a Reação de Esterificação**. Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2008. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química)
- LUO, Y.; ZHENG, Y.; JIANG, Z.; MA, Y.; WEI, D.; A novel psychrophilic lipase from *Pseudomonas fluorescens* with unique property in chiral resolution and biodiesel production via transesterification. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 73, p.349-355, 2006.
- MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: a review, **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MACEDO, G. A.; MACEDO, J.A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biociência & Desenvolvimento**, v. 32, p. 38-46, 2004.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, n. 5-6, p. 906-910, 2007.
- MARQUES, M.V.; SILVA, C.F.G.; NACIUK, F.F.; FONTOURA, L.A.M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p. 72-87, 2008.
- MASSE, L., KENNEDY, K.J., CHOU, S.; Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for oil particles in slaughterhouse wastewater. **Bioresource Technology**. v.77, p.145–155, 2001.
- MASSE, L.; MASSE, D.I.; KENNEDY, K.J.; CHOU, S. Neutral fat hydrolysis and longchain fatty acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 79, n. 1, p. 43-52, 2002.

MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248- 268, 2006.

MENDES, A. A., CASTRO, H. F., PEREIRA, E. B.; FURIGO JÚNIOR, A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305. 2005.

METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Programa de Eficiência Energética em Saneamento Ambiental (PROCEL SANEAR, 2004). Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/> (23.11.2004 a 11.04.2005)>. Acesso em: 18 set. 2010.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n. 7, p.1185-1187, 1988.

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, v.100, n. 3, p. 1203-1210, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

MUHAMMAD N. SIDDIQUEE ,SOHRAB ROHANI. Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge. **Fuel Processing Technology** 92, 2241–2251, 2011.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. Biotransformação de óleos e gorduras. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 19, n.5, p. 28-31, 2001.

NELSON, D.; COX, M. **Principles of biochemistry**. San Francisco: Freeman, 2005

NELSON, L. A .; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, 1191-1195,1996.

OLIVEIRA, L. B.; ROSA, L. P. Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits. **Energy Policy**, v.31, n. 14, p.1481–1491, 2003.

OLIVEIRA, L.B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, 2004. (Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica).

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das Variáveis de Processo na Alcoólise Enzimática de Óleo de Mamona, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 178-182, 2004.

OLIVEIRA, L.B.; ARAUJO, M.S.M.; ROSA, L.P.; BARATA, M.; LA ROVERE, E.L. Analysis of the sustainability of using wastes in the brazilian power industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 3, p. 883-890, 2008.

OLIVEIRA, L.G.; MANTOVANI, S.M. Transformações biológicas: contribuições e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 742-756, 2009.

PARENTE, E.J. DE S. BIODIESEL: **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PASQUALETTO, A.; BARBOSA, G.N. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. In: Congresso Interamericano AIDIS, 31, 2008, Santiago, **Anais**.Santiago: AIDIS, 2008.

PIMENTEL, M.C.B. **Produção de lipases por fungos filamentosos: estudos cinéticos e síntese de ésteres**. Universidade de Campinas-UNICAMP, 1996. (Tese de Doutorado em Química).

PINOTTI, L.M.; BENEVIDES, L.C.; SALOMÃO, S.B.;LIRA, T.S.; OLIVEIRA, J.P.; CASSINI, S.T.A. Biodiesel production from oily residues containing high free fatty acids. **Fourth International Symposium on Energy from Biomass and Waste**, Veneza, 2012

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMOS, L.P., KUCEK, K.T., DOMINGOS, A.K., WILHEIM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil, **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Ed. 31, p. 28-37, 2003.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. A química dos lipídeos: fundamentos para a geração de biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. (coord.). **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ. P.181-191. 2006.

REVELLAME E, HERNANDEZ R, FRENCH W, HOLMES W, ALLEY E. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification **J Chem Technol Biotechnol**, v. 85, p.614–20, 2010.

RIBEIRO, A., CASTRO, F., CARVALHO, J. Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils. **WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities First International Conference**, 2011.

ROBLES-MEDINA, A., GONZALEZ-MORENO, P. A., ESTEBAN-CERDAN, L., MOLINA-GRIMA, E. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 398-408, 2009.

RODRIGUES, C. **Seleção de Fungos produtores de lipases a partir de resíduos oleosos derivados do saneamento ambiental**. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, 2011. (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental).

RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI, A.; HAARIO, H.; LEHTONEN, J.; SUNDQVIST, A.; TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, v.52, n.19, p.3369- 3381, 1997.

SAAD, E. B. **Etanólise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos**. Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, 2005. (Dissertação de Mestrado em Química).

SAIFUDDIN, N.; CHUA, K.H. Biodegradation of lipid-rich wastewater by combination of microwave irradiation and lipase immobilized on chitosan. **Biotechnology**, v. 5, n. 3, p. 315-323, 2006.

SAMUKAWA, T., KAIEDA, M., MATSUMOTO, T., BAN, K., KONDO, A., SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, p. 199, 1998.

SANTOS, L. G.; MONTARDI, T. A. ; PIN, T. C. ANTUNES, P.W.P.; OLIVEIRA, J. P. CASSINI S.T.A; MARTINS, M.O. Avaliação do perfil de ácidos graxos e caracterização das caixas de gordura da cidade de Aracruz visando a produção de biodiesel. **XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2012.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 65, n. 11, p. 1781-1785, 1988.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.

SEMIONATO, S. **Avaliação da atividade lipolítica de bactérias isoladas dos dispositivos de remoção de gordura**. Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Vitória, 2006. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

SEWAGE SLUDGE DISPOSAL. *Journal of the Institution of Water Environmental Management*, v.3, p.208-211, 1989

SHIEH, C.J., LIAO, H.F., LEE, C.C. Optimization of Lipase-catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology, **Bioresource Technology**, v. 88, p. 103-106, 2003.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SAMUKAWA, T.; SUGIHARA, A.; NODA, H.; FUKUDA, H.; TOMINAGA, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 76, n. 7 , p. 789-793, 1999.

SHIMADA, Y., NODA, H., FUKUDA, H. Pretreatment of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Biodiesel Production from Plant Oil, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90, p. 180-183, 2000.

SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A., TOMINAGA, Y., Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 17, n. 3-5, p. 133-142, 2002.

Shivakumar, P. Srinivasa Pai, B.R. Shrinivasa Rao. Artificial Neural Network based prediction of performance and emission characteristics of a variable compression ratio CI engine using WCO as a biodiesel at different injection timings. **Appl. Energy**, v. 88, p. 2344–2354, 2011.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. (7a Ed). **Química Orgânica** - v. 2. Rio de Janeiro-RJ: Editora LCT, 2002.

SOUZA, Maria Aparecida. **Desemulsificação e purificação de resíduos gordurosos provenientes de esgotos domésticos**. Blumenau: FURB, 2003. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R., Triglycerides-based diesel fuels. **Renew Sust. Energ. Rev.**, v. 4 (2), p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P.A.Z; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O.; **Appl. Therm. Eng.**, 23, 285, 2003.

TORRES, E.A., CHIRINOS, H.D., SANTOS, D.C., Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**, v. 16, n. 1, p. 89-95, 2006.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, *Fatty Acids*, Vol. A10, 1992.

URIOSTE, D. **Produção de Biodiesel por Catálise Enzimática do Óleo de Babaçu com Álcoois de Cadeia Curta**. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, SP, 2004.(Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

U.S.EPA. **Renewable Fuel Standard Program (RFS2) Regulatory Impact Analysis**. EPA- 420-R-10-006U.S. EPA (2010)

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Biodiesel production – current state of the art and challenges. **Journal of Industrial Microbial Biotechnology**, v. 35, n. 5, p. 421-430, 2008.

VEIGA, A.A. **Biodegradação de gordura em efluente através da adição controlada de enzimas e microrganismos em reatores aeróbios em série**. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ, 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente).

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. **Bioresour. Technol.**, v. 92, p. 297, 2004.

VOET, D.; VOET, J.G. **Biochemistry**. 2ed. New York: Wiley, 1995, p.94.

VYAS AP, VERMA JL, SUBRAHMANYAM N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89(1), p. 1-9, 2010.

WANG, J.; HUANG, Q.; HUANG, F.; WANG, J.; HUANG, Q. Lipase-catalyzed Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Oil Using Ultrasonic Assistant, **Chinese Journal of Biotechnology**, v. 23, p. 1121-1128, 2007.

WATANABE, N.; OTA, Y.; MINODA, Y.; YAMADA, K. Isolation and identification of alkaline lipase producing microorganisms, cultural conditions and some properties of crude enzymes. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 41, p.1353-1358, 1977.

WATANABE, Y.; SHIMADA, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, n. 7, p. 703-707, 2001.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos**. Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental).

XUE F., ZHANG X., LUO H., TAN T. A new method for preparing raw material for biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 41 (7) , p. 1699-1702, 2006.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MC LEAN, D. D. Acid-catalysed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 267-272, 2006.

## **8. ANEXOS**

### **PRODUÇÃO CIENTÍFICA (DURANTE O MESTRADO)**

#### **1 Artigo Internacional**

BIODIESEL PRODUCTION FROM OILY RESIDUES CONTAINING HIGH FREE FATTY ACIDS -International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice 2012

#### **1 Artigo Completo - Nacional**

AVALIAÇÃO DO PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS E CARACTERIZAÇÃO DAS CAIXAS DE GORDURA DA CIDADE DE ARACRUZ VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012.

#### **1 Resumo Expandido – Regional**

USO DO SULFATO DE ALUMÍNIO COMO AGENTE COAGULANTE NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO VISANDO À EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA SÍNTESE DE BIODIESEL – Simpósio de Engenharia Ambiental – Vitória-ES, 2010.

#### **1 Resumo Internacional**

ENZYMATIC TRANSESTERIFICATION OF WASTE OILS – Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. New Orleans, LA-USA, May 3, 2012.

#### **4 Resumos Nacionais**

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS E GRAXAS PROVENIENTES DE LODOS DE FOSSAS E TANQUES SÉPTICOS VISANDO À CONVERSÃO EM BIODIESEL - Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2012.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS E GRAXAS PROVENIENTES DE CAIXAS DE GORDURA VISANDO À CONVERSÃO EM BIODIESEL – Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2012.

RELAÇÃO IDEAL ÓLEO/EMULSIFICANTE DE UM EFLUENTE SINTÉTICO SIMULANDO EFLUENTE NATURAL VISANDO À EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA SÍNTESE DE BIODIESEL – Simpósio Brasileiro de Química, 2010.

RELAÇÃO ÓTIMA TENSOATIVO/TEMPO DE EMULSIFICAÇÃO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO SIMULANDO EFLUENTE NATURAL VISANDO À EXTRAÇÃO DE ÓLEO PARA SÍNTESE DE BIODIESEL - Simpósio Brasileiro de Química, 2010.