

XII-040 – COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE TILÁPIA USADO COMO MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL E NAS ÁGUAS DE LAVAGEM OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO

Erika de Almeida Sampaio Braga⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutora em Engenharia Civil e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Marisete Dantas de Aquino⁽²⁾

Arislete Dantas de Aquino⁽³⁾

Fernando Pedro Dias⁽⁴⁾

Endereço⁽¹⁾: Rua Humberto Monte, 176 – Campus do Pici - Fortaleza – CE - CEP: 30310-760 - Brasil - Tel: (31) 225-9518 - e-mail: andreierika@yahoo.com.br

RESUMO

É importante a busca por fontes renováveis de biocombustíveis produzidos por matérias-primas de origem animal e vegetal, mas também é importante que se pesquise mais sobre a composição dos efluentes que serão gerados no processo produtivo, pois os compostos residuais formados se não forem quantificados para se fazer um tratamento adequado antes do lançamento em corpos receptores, esses efluentes poderão ocasionar impactos ambientais. Como a composição desses efluentes são compostos orgânicos constituídos de ácidos graxos, que são compostos de difícil degradação, torna-se importante a identificação e quantificação desses ácidos graxos. Nesse estudo observou-se que as águas de lavagem geradas na purificação do biodiesel usando como matéria-prima o óleo extraído das vísceras de tilápia, foram extraídos do biodiesel produzido na ordem inversa pelas águas de lavagem, efluentes gerados na etapa de purificação. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa seguindo-se os procedimentos descritos no Adolfo Lutz, 2005.

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos, Biodiesel, Águas de Lavagem.

INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis derivados de fontes renováveis surgem como necessidade de atender aos crescentes consumos dos combustíveis derivados do petróleo, que tendem a serem esgotados. O biodiesel pode ser produzido usando como matéria-prima óleos vegetais ou gorduras animais. (MORETTO; FETT, 1989). Em locais onde existem grandes criações de peixes como a tilápia, o óleo extraído das vísceras desse peixe, que são descartadas como resíduo em corpos hídricos, pode ser usado para a produção de biodiesel, evitando assim impactos ambientais. (HOLANDA, 2006).

Para a produção do biodiesel, emprega-se a matéria-prima animal ou vegetal, um álcool, o hidróxido de sódio, resultando dessa reação química, o biodiesel e a glicerina. (KNOTHE, 2006).

O biodiesel é separado da glicerina e passa por uma etapa de purificação com água, de onde é gerado um efluente, chamado de água de lavagem, que têm em sua composição compostos orgânicos tais como, ácidos graxos (tri-, di- e monoglicerídeos), traços de metanol, traços do catalisador (hidróxido de sódio), cátions metálicos (sódio), sais orgânicos e substâncias hidrossolúveis. O óleo extraído das vísceras de tilápias e as águas de lavagem são compostos orgânicos constituídos de ácidos graxos. (GOLDANI *et al.*, 2008).

Segundo a pesquisa realizada por Dias (2009), dos ácidos graxos que fazem parte da composição do óleo extraído de vísceras de tilápia, o ácido oléico (C18:1) tem o maior percentual (37,2%). No presente trabalho, foi observado que o ácido oleico tem o menor percentual (7,1%).

De acordo com a Legislação Federal a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Legislação Estadual a Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará, os efluentes só podem ser lançados em corpos

receptores, quando tratados e desde que os parâmetros selecionados como padrão de qualidade, estejam de acordo com os valores permitidos.

Então, com base nesse contexto, esse trabalho teve com objetivo a caracterização do efluente, as águas de lavagem, provenientes da etapa de purificação do biodiesel, estudando os ácidos graxos que compõem esse óleo, pelo fator de o óleo ser um composto com elevado potencial poluidor.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório (LABCAJU), da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), que possui atualmente uma usina de produção de biodiesel em batelada.

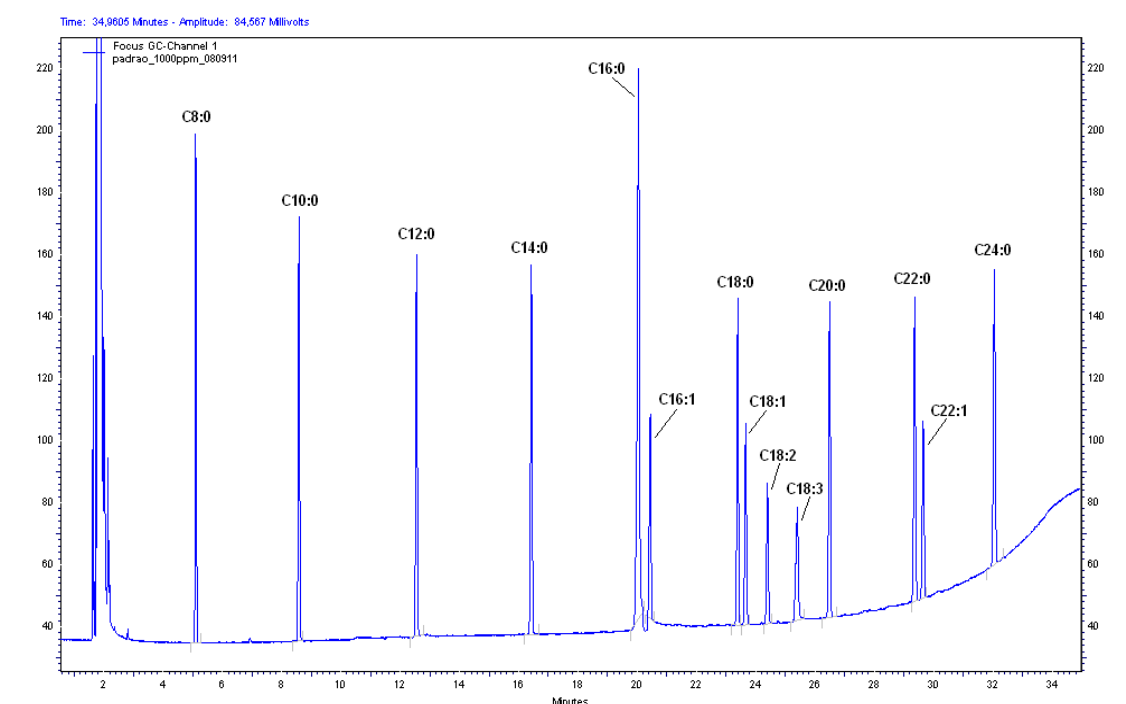
Para a obtenção das amostras, as águas de lavagem, foram realizadas reações de transesterificação em escala de bancada de laboratório para o posterior processo de purificação, a lavagem aquosa. As reações foram realizadas utilizando óleo extraído de vísceras de tilápia, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador e metanol (CH₃OH) como agente transesterificante.

Após a separação das fases biodiesel e glicerina, o biodiesel foi submetido a três lavagens consecutivas com água destilada, com a finalidade de remover as impurezas. As amostras da terceira e última lavagem, foram submetidas a etapa de extração dos óleos e graxas. Para a determinação total de óleos e graxas foi utilizado o método de partição gravimétrico (APHA, 2005).

Depois da etapa de extração dos óleos e graxas, o resíduo que ficou depois da evaporação do solvente foi pesado para determinar a quantidade de óleos e graxas e posterior identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem por CG/FID – 344/IV (IAL, 2005).

A quantificação dos ácidos graxos foi obtida pelo método de normalização com fator de correção (Lutz, 2005), os quais são utilizados para converter as áreas dos picos em percentagens de massa dos componentes. Os fatores de conversão (K') foram calculados com a ajuda de um cromatograma obtido da análise da mistura de padrões de ésteres metílicos (FAME MIX C8-C24, Sigma) de composição conhecida, mostrado na figura 1, nas mesmas condições da análise das amostras.

Figura 1 – Cromatograma da mistura de padrões de ésteres metílicos



Fonte: (Braga, 2014)

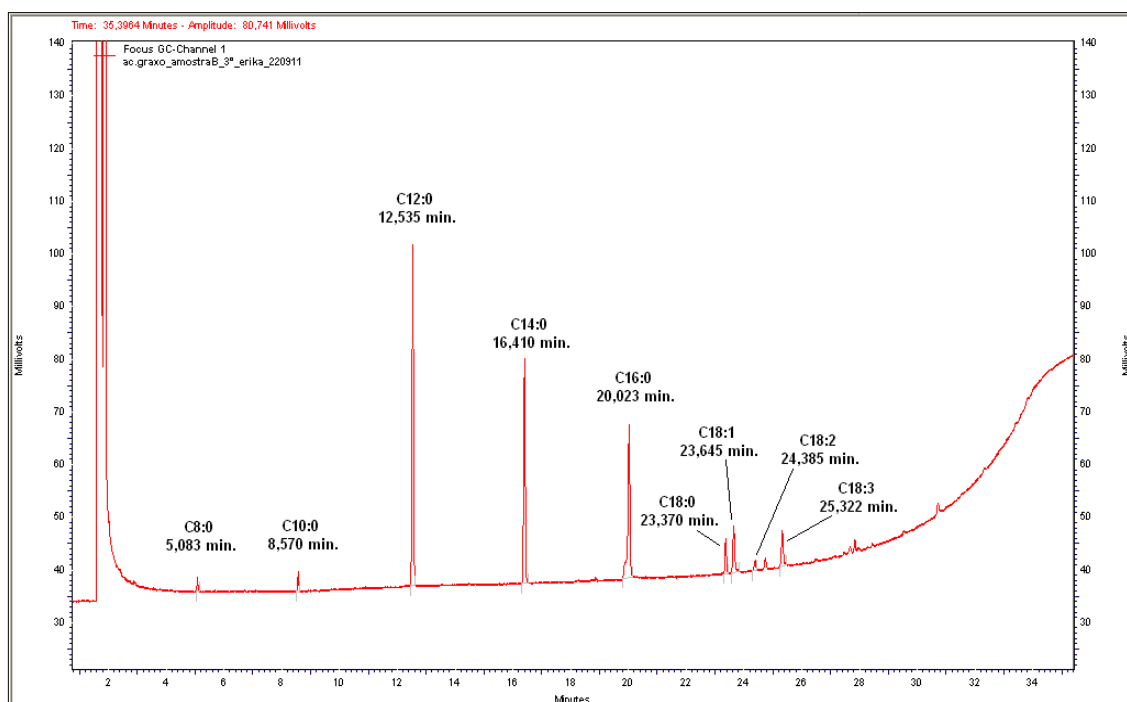
RESULTADOS

A figura 2 mostra o cromatograma identificando os ácidos graxos presentes nas águas de lavagem e, a tabela 1, mostra a quantificação dos ácidos graxos presentes na mistura das terceiras águas de lavagem. Observa-se que o ácido graxo presente em maior quantidade nas águas de lavagem com 34,6 % é o láurico (C12:0), seguindo do mirístico (C14:0) com 24,9%, palmítico (C16:0) com 14,4%, oléico (C18:1) com 7,1%, linolênico (C18:3) com 7,0%, esteárico (C18:0) com 3,2%, e linoléico (C18:2) com 2,2%.

Isto pode ser explicado pelo índice de saponificação (IS), que é o número de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1 g da matéria gordurosa (óleo), que é inversamente proporcional ao peso molecular do glicerídeo. Existe ainda uma relação entre o IS e o hidróxido de sódio (NaOH) também presente nas águas de lavagem. Quanto maior o IS do ácido graxo, maior resistência aos eletrólitos. Ainda: a resistência aos eletrólitos é diretamente proporcional à solubilidade.

Como nas águas de lavagem ocorre a dissociação do NaOH ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$), o ácido graxo láurico, que é o que possui menor peso molecular, menor número de carbono, mas o maior IS, vai ser arrastado mais devagar, enquanto os ácidos graxos com maior número de carbono e menor IS serão arrastados primeiramente.

Figura 2 – Cromatograma dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem



Fonte: Braga (2014)

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos verificados na mistura das 3^a águas de lavagem na produção do biodiesel de vísceras de tilápia

Ácidos Graxos	Tempo (min)	% (m/m)
C8:0 (caprylic acid)	5.1	1.3
C10:0 (capric acid)	8.5	1.8
C12:0 (lauric acid)	12.5	34.6
C14:0 (myristic acid)	16.4	24.9
C16:0 (palmitic acid)	20.0	14.4
C16:1 (palmitoleic acid)	20.4	0.0
C18:0 (stearic acid)	23.3	3.2
C18:1 (oleic acid)	23.6	7.1
C18:2 (linoleic acid)	24.3	2.2
C18:3 (linolenic acid)	25.4	7.0
C20:0 (arachidic acid)	26.4	0.0
C22:0 (behenic acid)	29.3	0.0
C22:1 (erucic acid)	29.6	0.0
C24:0 (lignoceric acid)	32.0	0.0
ΣSaturados		80.2
ΣInsaturados		16.3
Total		96.5

Fonte: Braga (2014)

Um fato interessante observado foi que a composição dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem é inversa à composição dos ácidos graxos presentes no óleo de tilápia, ou seja, o ácido graxo de maior percentual no óleo, conforme pesquisa realizada por Dias (2009) que encontrou os resultados mostrados na tabela 2 para a composição em ácidos graxos do óleo extraído de vísceras de tilápia e, dentre os ácidos graxos que fazem parte da composição desse óleo, o ácido oléico (C18:1) tem o maior percentual (37,2%). Enquanto nas águas de lavagem, o ácido oleico é o ácido graxo de menor percentual, o que pode ser confirmado pela comparação dos resultados mostrados nas tabelas de 1 e 2.

Tabela 2 – Resultados da composição em ácidos graxos de óleo de vísceras de tilápia

Ácidos graxos	%	Massa molecular (g/mol)	Massa TG (g/mol)	Massa molecular média (g/mol)
Láurico (C12:0)	0,97	200	689	6,869
Mirístico (14:0)	3,57	228	773	28,38
Palmítico (C16:0)	28,6	256	857	251,9
Palmitoleico(C16:1)	4,89	254	851	42,77
Estearico (C18:0)	5,76	284	941	55,71
Oléico (C18:1)	37,2	282	935	357,5
Linoléico (C18:2)	12,2	280	929	116,5
Linolênico (C18:3)	1,79	278	923	16,98
Araquídico (C20:0)	0,77	312	1025	8,112
Behênico (C22:0)	0,28	340	1109	3,192
Erúico (C22:1)	0,65	338	1103	7,368
Lignocérico (C24:0)	0,6	368	1193	7,356
Total	97,3	-	-	902,6

Fonte: Dias (2009)

CONCLUSÕES

Pelo menos com relação a composição dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem, efluente gerado no processo de produção do biodiesel usando como matéria-prima o óleo extraído das vísceras de tilápia, pode-se concluir que são extraídos pela lavagem com água na etapa de purificação na ordem inversa do óleo, indicando que essa água de lavagem pode ser melhor estudada, buscando-se tratamentos adequados, para que os efluentes quando lançados em corpos receptores tenham concentrações mais baixas desses ácidos graxos que compõem o óleo, evitando possíveis impactos ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. 181 th edition. American Public Health Association. Washington, DC.
2. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 01 nov. 2013.
3. CEARÁ. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. **Diário Oficial do Estado [do] Ceará**, Poder Executivo, Fortaleza, 1 out. 2002. n. 187, p. 32-34. Disponível em: <<http://imagens.seplag.ce.gov.br/pdf/20021001/do20021001p01.pdf>>. Acesso em: 1 nov. 2013.
4. DIAS, F. P. 2009. Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
5. HOLANDA, A. 2006. Biodiesel e Inclusão Social. Brasília. Câmara dos Deputados, (Série Cadernos de Altos Estudos, 01). P. 13-60.
6. Instituto Adolfo Lutz. (2005) Normas Analíticas de Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico Químicos para Análise de Alimentos. Brasília, 1018 p.
7. KNOTHE, G. *et al.* **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
8. MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 2. ed. Florianópolis: UFSC, 1989.
9. GOLDANI, E. *et al.* Tratamento físico-químico de efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel. In: SIMPÓSIO ESTADUAL DE AGROERNEGIA, 2.; REUNIÃO TÉCNICA ANUAL DE AGROENERGIA, 2., 2008, Porto Alegre. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008. p. 1-5. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/agroenergia_2008/Agroener/trabalhos/outros/Eduardo_Goldani.pdf>. Acesso em: 22 out. 2013.