

PROPRIEDADES QUÍMICAS E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE CRAMBE (*CRAMBE ABYSSINICA*) CULTIVADO COM LODO DE ESGOTO E ECOGESSOS: UMA ANÁLISE VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alexandre Sylvio Vieira da Costa¹
Isabela Reis Queiroz¹

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

DOI: 10.47168/rbe.v28i1.596

RESUMO

A substituição dos combustíveis fósseis por fontes energéticas renováveis é uma demanda mundial ligada a crescente preocupação com a mitigação dos impactos ambientais. Neste contexto o biodiesel surge como opção. A transesterificação dos óleos vegetais ou gordura animal com álcool é a forma mais usual de produção desse combustível. Desta forma, a caracterização do óleo é de extrema importância para se obter um biodiesel de qualidade. Diante do contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de óleo produzido pelo *Crambe abyssinica*, cultivado com substratos contendo resíduos ambientais, e caracterizá-lo por meio da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e do índice de acidez. O experimento foi composto por amostras de óleo de 12 tratamentos associados a variações de adubação nos substratos. As amostras foram obtidas por meio da extração sólido-líquido do óleo das sementes, utilizando o equipamento Soxhlet de extração contínua. O teor máximo de óleo atingiu 26%, o índice de acidez está dentro das especificações para produção de biodiesel e o perfil cromatográfico apontou predominância de ácidos graxos insaturados demonstrando o potencial do óleo de crambe para produção de biodiesel.

Palavras-chave: *Crambe abyssinica*; Caracterização; Ácidos graxos; Biocombustíveis.

ABSTRACT

The replacement of fossil fuels with renewable energy sources is a worldwide demand linked to the growing concern with mitigation of environmental impacts. In this context, biodiesel appears as an option. The transesterification of vegetable oils or animal fat with alcohol is the most common production process of this fuel. The characterization of the oil is extremely important to obtain a quality biodiesel. Given the context, the objective of this work was to evaluate the oil content produced by *Crambe abyssinica*, cultivated with substrates containing environmental residues, and to characterize it through gas chromatography coupled to mass spectrometry and acidity index. The experiment consisted of oil samples from 12 treatments linked to substrate fertilization variations. Samples were obtained by solid-liquid extraction of oil from seeds using continuous extraction Soxhlet equipment. The maximum oil content reached 26%, the acidity index is within the specifications for biodiesel production, and the chromatographic profile indicated predominance of unsaturated fatty acids. This work ratified the potential of crambe oil for biodiesel production.

Keywords: *Crambe abyssinica*; Description; Fatty acids; Biofuel.

1. INTRODUÇÃO

A evolução econômica e tecnológica da humanidade está diretamente ligada à fonte de energia que lhe provém a sustentação. Atualmente essas fontes ainda são, na sua maioria, fósseis, tais como: petróleo, gás natural, carvão mineral, xisto, entre outros. A utilização destas formas de energia teve sua ascensão a partir da revolução industrial e, segundo o relatório da Organização de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), a demanda mundial de petróleo ultrapassou 100 milhões de barris diários em 2019 (FERREIRA, 2019). Estimativas apontam que as reservas mundiais de petróleo e gás natural durarão ao menos entre 50 e 67 anos (AIE, 2010). Dois fatores que podem dar relativa sobrevida ao combustível fóssil são a melhora das tecnologias de extração e descoberta de novas reservas.

Segundo o EIA (2020), do total da energia consumida no planeta, mais de 85% é originada de fontes não renováveis, como o petróleo, o carvão e o gás natural. Entre as economias mais desenvolvidas o Brasil tem destaque pela elevada utilização das fontes renováveis em sua matriz energética, como a hidroeletricidade, biomassa, energia solar e eólica. Isso tem explicação no clima tropical, na extensão territorial e características edafoclimáticas do país. A crescente diversificação das fontes de energia tem gerado uma grande gama de estudos que visam

contribuir com as questões energéticas globais (ABDALLA et al., 2008; TOLMASQUIM, 2012).

A utilização de biodiesel como combustível pode gerar benefícios ambientais, sociais e econômicos para o país, pois provêm de fontes renováveis, reduzindo as emissões que potencializam o efeito estufa (URQUIAGA et al., 2005).

O processo de produção de biodiesel mais utilizado é a transesterificação alcalina, que emprega um álcool (metanol ou etanol) juntamente com óleo ou gordura, formando ésteres e glicerol como produtos dessa reação (VÖLZ et al., 2007; ALVES, 2012). O processo que emprega o metanol é, geralmente, mais utilizado, pois propicia grandes vantagens de ordem técnico operacional e econômica. No entanto, no Brasil haveria uma grande vantagem na utilização de etanol na produção de biodiesel, devido a elevada produção a partir da cana-de-açúcar, tornando o processo de produção do biodiesel mais sustentável (SANTOS; POLEDNA, 2019). Chaves et al. (2020) demonstraram através de modelos computacionais a viabilidade de produção do biodiesel por meio de reação de transesterificação do triglicerídeo utilizando o etanol em substituição ao metanol.

O *Crambe abyssinica* é nativo da Etiópia e foi introduzido no Brasil nos anos 1990. Foi muito utilizado como forrageira e produtor de biomassa para cobertura de solos em áreas de plantio direto (FALASCA et al., 2010). Com o aumento do consumo de biodiesel no país, os agricultores demonstraram interesse em cultivar esta planta devido ao seu potencial para produção de óleos, baixo custo de manejo, ciclo curto, resistência a pragas, possibilidade de colheita mecanizada e utilização como cultura de inverno em entressafas (LAGHETTI et al., 1995).

A semente do crambe apresenta alto teor de ácidos graxos de elevado peso molecular, com predominância do ácido erúico e do ácido oleico (TOEBE, 2010). A predominância do ácido erúico deixa o óleo impróprio para consumo humano, pois é digerível apenas por ruminantes. No entanto, é uma interessante alternativa para a produção de biodiesel devido suas propriedades, como tolerância a temperaturas elevadas e maior degradabilidade em comparação aos seus homólogos derivados de petróleo (ONOVEROLI, 2012, LAZZERI; DE MATTEI, 1997).

Para o óleo derivado do crambe é grande a necessidade de se conhecer suas propriedades físico-químicas, que interferem direta e indiretamente no processo de produção e na qualidade final do biodiesel.

Já o lodo de esgoto, ou biossólido, é o resultado do tratamento dos resíduos líquidos urbanos (domésticos, comerciais e industriais) encaminhados por meio das redes coletoras às estações de tratamento de esgoto (ETEs). Os vários sistemas de tratamento originam lodos

com características físicas e químicas distintas (SANTOS, 2009).

Em relação à fertilidade, o lodo de esgoto típico apresenta em torno de 40% de matéria orgânica, 4% de nitrogênio e 2% de fósforo e demais macro e micronutrientes. É relatado, em muitos casos, o baixo teor de potássio (SIMONETE, 2003).

A aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas, como fertilizante orgânico ou condicionador do solo, avança significativamente no Brasil, seguindo uma tendência mundial e acompanhando a demanda gerada pelo acentuado crescimento no volume de esgoto tratado no país (TSUTIYA, 2001). Além de suas características físico-químicas favoráveis, como grande quantidade de nutrientes e matéria orgânica, a utilização do lodo de esgoto na agricultura tem-se tornado cada vez mais atraente, também, pelos baixos custos e redução dos impactos ambientais (GALDOS et al. 2004).

O gesso agrícola é um subproduto das indústrias de fertilizantes fosfatados e que também é produzido de forma similar em jazidas de gipsitas. (OLIVEIRA et al., 2012). Movimenta-se para as camadas inferiores no solo, disponibilizando nutrientes como o cálcio, magnésio e potássio. Além disso, o maior teor de cálcio dissociado do sulfato promove o deslocamento do alumínio do complexo do solo para a solução, formando compostos não tóxicos às culturas (RAMPIM et al., 2013). O gesso também promove efeitos benéficos nas propriedades físicas do solo, podendo aumentar a infiltração e a capacidade de retenção de água em função da floculação da argila, possibilitando maior estabilidade para os agregados e prevenção do encrostamento superficial (ROSA JUNIOR et al., 2007).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o rendimento, a composição química, e a acidez do óleo de crambe cultivado em solos utilizando resíduos no processo de produção (lodo de esgoto e ecogessos).

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no período de fevereiro a maio de 2017, em casa de vegetação no Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da UFMG, localizado em Montes Claros – MG (latitude 16° 51' 38" S e longitude 44° 55' 00" W). O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é Aw (tropical de savana, com inverno seco e verão chuvoso).

Nesse experimento foram utilizadas, para a semeadura, nove sementes de crambe (*Crambe abyssinica*, cultivar FMS Brilhante) por vaso. Após a germinação das sementes realizou-se o desbaste, restando duas plantas por recipiente.

No preparo dos substratos foram utilizados vasos de três litros

conteúdo solo do Cerrado submetido a calagem pelo método de saturação de bases (V%). Foram adicionadas doses de lodo de esgoto compostado e ecogessos. O delineamento experimental empregado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 5x2+2; sendo cinco doses de lodo de esgoto (0, 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹), dois tipos de ecogessos calcítico e dolomítico e dois tratamentos adicionais (adubação química convencional associada ao ecogesso calcítico e ao ecogesso dolomítico). Os ecogessos foram produzidos em laboratório pela reação do ácido sulfúrico residual de baterias automotivas usadas e purificadas em filtro de celulose com o calcário calcítico para produção do ecogesso calcítico (CaSO₄+CaCO₃.2H₂O), e com o calcário dolomítico para produção do ecogesso dolomítico (CaSO₄+CaMgCO₃.2H₂O).

As análises químicas e físicas do solo utilizado foram realizadas de acordo com metodologias descritas pela EMBRAPA (2013). A Tabela 1 dispõe sobre as características químicas e físicas do solo utilizado como substrato. As análises químicas do lodo de esgoto e dos ecogessos seguiram os padrões determinados pela USEPA (1993). As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, as características químicas do lodo de esgoto e ecogessos, utilizados para composição do substrato. Na Tabela 4 estão dispostos os teores de metais tóxicos presentes nesse subproduto. De acordo com a resolução 375/2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), esse material está apto para uso agrícola.

Tabela 1 - Características químicas e físicas do solo Neossolo utilizado como substrato para cultivo de *Crambe abyssinica*

pH	P	K	Ca	Mg	Al	MO	Ar Gr	Ar F	Arg	Sil	Tex
(em H ₂ O)	g dm ⁻³		cmolc dm ⁻³			dag kg ⁻¹					
5,3	0,08	10	0,4	0,16	0,5	2,9	34,5	43,5	12	10	Ar

Tabela 2 - Características químicas dos ecogessos utilizados no substrato para cultivo de *Crambe abyssinica*

Ecogesso	MgO	CaO	Ca	S	Cd	Hg	Ar	Cr	Se	Ni	Pb
	%				mg/kg ⁻¹						
Calcítico	-	35,21	25,16	13,39	< 0,00	< 0,10	< 10,00	15,93	< 10,00	< 10,00	14,44
Dolomítico	8,54	30,58	-	12,33	2,07	< 0,10	< 20,00	15,47	< 10,00	11,31	22,22

Tabela 3 - Características químicas do lodo de esgoto não compostado e do lodo compostado utilizados como fertilizantes no cultivo de *Crambe abyssinica*

	pH	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Fe	Mn	MO	CO	C/N
	CaCl ₂	%											
LE	6,15	2,43	2,1	<1	2,44	<0,5	2,4	<0,1	2,45	<0,05	10,2	17	6,87

Notas: LE= lodo de esgoto compostado. MO = matéria orgânica; CO = carbono oxidável; C/N = relação carbono nitrogênio

Tabela 4 - Concentração de metais tóxicos presentes no lodo de esgoto compostado

Metal	Ba	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cr	Hg	Ni	Mo	Se	C/N
	mg kg ⁻¹											
LC	161,8	<0,05%	0,09%	<0,02	<0,02	<0,02	4,2	0,5	22,2	<0,01	<0,2	6,87

LC= lodo compostado

Os vasos receberam, proporcionalmente, 600 kg ha⁻¹ de ecogesso calcítico ou dolomítico, calculado na proporção volume do solo do vaso e volume do solo no campo na profundidade de 20 centímetros. O cálculo da quantidade de ecogesso aplicado foi realizado em função do teor de argila do solo. Os tratamentos adicionais receberam 300 kg ha⁻¹ de NPK (4-14-8) de acordo com Soratto et al. (2013). Desta forma o experimento foi composto por 12 tratamentos, que estão representados na Tabela 5.

Utilizou-se quatro repetições por tratamento, totalizando 48 parcelas. A unidade experimental foi formada por duas plantas por vaso. O experimento foi conduzido durante 90 dias controlando o processo de irrigação, visando evitar o estresse hídrico das plantas.

Ao final do ciclo das plantas, os frutos do crambe produzidos no experimento foram mantidos nas plantas até a completa secagem e, em seguida foram coletados individualmente por tratamento. Após a coleta dos frutos, as sementes foram separadas e maceradas com o intuito de aumentar a superfície de contato da amostra com o solvente. Foram pesados três gramas de sementes maceradas de cada tratamento e preparados para extração em aparelho tipo Soxhlet de extração contínua.

Tabela 5 - Tratamentos utilizados nos vasos para cultivo de *Crambe abyssynica*

Tratamento	Dose de adubo por vaso de três litros
T1	0 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ de ecogesso calcítico
T2	5 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ de ecogesso calcítico
T3	10 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso calcítico
T4	15 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso calcítico
T5	20 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso calcítico
T6	0 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico
T7	5 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico
T8	10 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico
T9	15 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico
T10	20 t ha ⁻¹ de lodo de esgoto e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico
T11	300 kg ha ⁻¹ de NPK (4-14-8) e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso calcítico
T12	300 kg ha ⁻¹ de NPK (4-14-8) e 600 kg ha ⁻¹ ecogesso dolomítico

O óleo foi extraído utilizando a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram adicionados 100 mL de hexano e a mistura mantida sob aquecimento constante em banho maria, durante quatro horas, a 130°C. O rendimento do teor de óleo foi calculado, utilizando-se a média das duas extrações por tratamento, através da relação:

$$\eta = \frac{m \text{ extrato}}{m \text{ amostra}} \times 100$$

Onde:

η = eficiência do processo, em porcentagem

m extrato = massa (g) do extrato obtido após a evaporação

m amostra = massa (g) de sólido utilizada

O índice de acidez foi determinado na metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 50 mL foi colocado 0,2 g da amostra de óleo e adicionados 0,25 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1), agitados até a completa diluição do

óleo. Acrescentou-se uma gota do indicador ácido/base fenolftaleína e procedeu-se a titulação com solução de NaOH 0,01M até o surgimento da coloração rósea, estável por 30 segundos (MENDES, 2011). O índice de acidez (mg NaOH g⁻¹ óleo) foi calculado por meio da equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P}$$

Onde:

v = volume em mL da solução de NaOH 0,01M gasto na titulação

f = normalidade da solução de NaOH;

P = massa da amostra de óleo em gramas;

A preparação dos óleos fixos foi realizada em um balão de fundo redondo (50 mL) no qual foram adicionados 20,00 mg da amostra, em seguida 5 mL de solução de KOH em metanol (0,5 mol L⁻¹, m/v), aquecendo a mistura a 100°C por uma hora, sob refluxo. Para a esterificação, 2 mL de solução de HCl em metanol (4:1, v/v) foram adicionados à mistura e aquecida novamente à 100°C, por uma hora. Procedeu-se à extração dos ésteres metílicos e, após o resfriamento, foi realizada a adição de 5,0 mL de H₂O destilada e, em seguida, os derivados obtidos extraídos com diclorometano. Após a extração, a fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio anidro, filtrada e concentrada. O resíduo obtido, após completa remoção do solvente foi redissolvido em 1,0 mL de diclorometano e analisado por cromatografia gasosa (CG- EM).

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás da *Agilent Technologies* (GC 7890A) equipado com detector de massas (CG-EM) e coluna capilar DB- 5MS (*Agilent Technologies*, 30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm espessura do filme) (BARBOSA et al., 2014). Hélio (99,9999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 0,8 mL min⁻¹. Utilizando um auto-injetor (CTC combiPaL), 1 µL da amostra foi injetada no cromatógrafo a uma razão de *split* 1:10. O injetor *split/splitless* foi mantido a 240°C. A coluna cromatográfica inicialmente a 150°C, isoterma por dois minutos, foi aquecida a uma taxa de 4°C min⁻¹ até 230°C e, em seguida, até 240°C a uma taxa de 10°C min⁻¹. Após a separação dos compostos a temperatura foi mantida até 240°C permanecendo por cinco minutos (*post run*). A temperatura da interface do sistema CG-EM foi mantida a

280°C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons de 70 eV e varredura de massas de 30 a 600 m/z (SILVÉRIO et al., 2008). A identificação dos componentes das amostras foi realizada por comparação dos espectros de massas do banco de dados do aparelho (NIST).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos referentes aos valores médios do teor de óleo nas sementes de crambe e o índice de acidez encontram-se na Tabela 6.

Nos substratos que não receberam lodo de esgoto (dose 0 t ha⁻¹) as plantas não sobreviveram, não sendo possível a obtenção do óleo. Este fato comprovou o potencial do lodo de esgoto em melhorar as propriedades químicas do solo, fornecendo matéria orgânica e nutrientes para as plantas e favorecendo sua sobrevivência e desenvolvimento.

A produção máxima de óleo pelas sementes atingiu valores próximos a 25% nos tratamentos com 5 e 10 toneladas de lodo de esgoto aplicados no solo associados a 600 kg ha⁻¹ de ecogesso dolomítico ou calcítico (Tratamentos T2, T7 e T8). De maneira geral as médias dos tratamentos formulados com lodo foram iguais, e/ou na sua maioria superiores estatisticamente, aos tratamentos formulados com adubação convencional (T11 e T12). Em relação ao índice de acidez, os maiores valores foram obtidos nos tratamentos T8 e T9 com a utilização de 10 e 15 t ha⁻¹ de lodo de esgoto e ecogesso dolomítico, respectivamente.

Tabela 6 - Valores médios do teor de óleo (%) e índice de acidez (mg KOH g amostra⁻¹) em óleo bruto de crambe obtidos em cada tratamento (composto por 12 variações de adubação nos substratos)

Propriedade	Tratamento											
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Teor de óleo (%)	-	24,28a	22,77a	20,36b	18,81b	-	23,70a	23,41a	21,57ab	22,56a	19,04b	19,45b
Índice de acidez (mg KOH/g)	-	0,47d	0,74bc	0,49d	0,58cd	-	0,69bc	0,97a	0,80ab	0,73bc	0,56cd	0,72bc

*Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste t (ps0,05).

**T1= 0t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T2= 5t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T3= 10t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T4= 15t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T5= 20t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T6= 0t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED; T7= 5t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED; T8= 10t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED; T9= 15t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED; T10= 20t ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED; T11= 300kg NPK (4-14-8) ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ EC; T12= 300kg NPK (4-14-8) ha⁻¹ LE+600kg ha⁻¹ ED.

***LE = Lodo de Esgoto; EC = Ecogesso calcítico; ED = Ecogesso dolomítico

Em seus experimentos Pitol (2008) encontrou uma variação entre 26 e 38% no teor de óleo de crambe. Neste trabalho o teor de óleo chegou próximo a 25%, contudo não foi observado rendimento máximo de 38% como descrito na literatura. A diferença entre os teores de óleo pode ter ocorrido pela redução do ciclo da oleaginosa, média 90 dias, segundo pesquisas realizadas por Pitol et al. (2010). Neste trabalho o ciclo das plantas atingiu 70 dias. Esta redução no ciclo provavelmente ocorreu devido as elevadas temperaturas (máximas diárias acima de 30°C), promovendo a diminuição do período de granação, reduzindo a produtividade de sementes e conseqüentemente do óleo de crambe (BRITO 2013; SILVA et al., 2010).

Além das condições climáticas, o solo e a fertilização também são responsáveis pela variação no teor de óleo nas plantas (MORAIS, 2009). Desta forma, o menor rendimento de óleo observado nos tratamentos com fertilizante químico NPK (T11e T12) pode ser explicado pela menor quantidade de matéria orgânica nesses substratos. A matéria orgânica desempenha um papel fundamental na manutenção das funções do solo; além de atuar como fonte gradual de nutrientes para as plantas, aumenta a CTC, melhora a estrutura/estabilidade do solo e retenção de água (COSTA et al., 2013).

O índice de acidez é uma das principais análises realizadas, pois elevados valores destes índices podem interferir negativamente na transesterificação (reação de produção do biodiesel), favorecendo a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos em sabão com formação de moléculas de água (PISARELLO; DALLA COSTA, 2010). Segundo Silva et al. (2011), conhecer a acidez do óleo e do seu produto final é importante visando evitar problemas no processo reacional associados ao aumento do consumo do catalisador, ocorrência de reações paralelas e deterioração do motor.

No presente trabalho, o índice de acidez apresentou valor máximo de 0,97 mg KOH/g no tratamento 8 (Tabela 6). Os demais tratamentos não ultrapassaram 0,80 mg KOH/g, valor limite, indicado pela Portaria Nº 255 da ANP (2013), para garantir a qualidade do biodiesel. Segundo Dorado et al. (2002), para uma reação completa na produção de biodiesel o índice de acidez deve ser inferior a 0,80 mg KOH/g ou 3% g de ácido oleico. Silva et al. (2013) avaliaram a qualidade do óleo bruto de crambe extraído dos grãos submetidos a diferentes métodos de secagem e encontraram valores que variaram de 0,43 a 0,61 mg KOH/g. No entanto, Jasper et al. (2013), estudando a qualidade do óleo de crambe produzido em plantio direto, encontraram um índice de acidez de 3,64 mg KOH/g, muito acima do limite indicado pela legislação.

A comparação estatística das médias do índice de acidez do crambe demonstrou diferenças entre os tratamentos, entretanto essa

disparidade sugere um padrão em relação ao aumento das doses de lodo no substrato, assim como ao tipo de ecogesso utilizado, se o calcítico ou dolomítico. De modo geral, as variações no índice de acidez estão geralmente associadas a fatores com genética vegetal, época de colheita, maturidade e umidade das sementes, tempo decorrido entre colheita e processamento, o solvente empregado na extração, o tamanho das partículas e o tempo e/ou temperatura de extração (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

A composição do óleo de crambe obtida por cromatografia gasosa está descrita na Tabela 7. O perfil cromatográfico do óleo de *Crambe abyssinica* mostra associação com os dados descritos na literatura (Tabela 8). A exceção ocorreu apenas em relação ao ácido erúxico, uma vez que este ácido graxo não foi identificado nas corridas cromatográficas realizadas com a metodologia descrita neste trabalho.

Neste estudo o perfil dos ácidos graxos do óleo de crambe apresentou pequenas diferenças entre os tratamentos e não acompanhou a variação da composição do substrato utilizado, sem uma relação direta entre a adubação aplicada no experimento e a quantificação dos ácidos graxos observada. Muitas pesquisas apontam que essas mudanças no perfil de ácidos graxos das oleaginosas estão mais associadas a latitude geográfica do que a outros fatores. Esse fato foi observado em algumas culturas de interesse econômico, como a canola (DENG; SCARTH, 1998), o amendoim (FAYYAZ- UI- HASSAAN; AHMED, 2012), e o girassol (ONEMLI, 2012). Uma exceção ocorre quando se trabalha com variações drásticas e/ou omissões de nutrientes no solo como o fósforo e enxofre, essenciais ao desenvolvimento da planta e produção de óleo (FERNANDES et al., 2018).

Para Lajara et al. (1990) a composição dos ácidos graxos das oleaginosas está relacionada mais especificamente às condições locais de temperatura desde o momento do plantio até a maturação do fruto. Desta forma as plantas de uma mesma variedade submetidas a variações de temperaturas podem produzir diferentes proporções de ácidos graxos.

Segundo Deng e Scarth (1998), quando o desenvolvimento das sementes ocorre em temperaturas altas, os óleos fixos são mais ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados e pobres em poli insaturados, comparadas àquelas que se desenvolveram em temperaturas mais baixas. Este fato foi observado neste trabalho. As plantas de cambe foram cultivadas em temperaturas elevadas constatando-se a predominância de ácidos graxos monoinsaturados.

Para produção de biodiesel, os óleos com melhor qualidade e que geram menos problemas para os motores a diesel são os ricos em ácidos graxos saturados e mono insaturados, os quais possuem maior estabilidade oxidativa e maior índice de cetano (KNOTHE, 2005).

Tabela 7 - Composição em percentual de ácidos graxos do óleo extraído das sementes de *Crambe abyssinica* nos tratamentos

Ácido graxo	Símbolo	Composição em percentual de ácidos graxos do óleo de <i>crambe</i> nos tratamentos												
		TR	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Ácido palmítico	C16:0	14,35	-	4,97	5,17	4,37	4,54	-	5,19	4,55	4,57	4,38	4,47	4,55
Ácido linoleico/ Ácido linolelaídico	C18:2 ^{10,12}	18,07	-	15,69	15,68	19,39	18,19	-	14,02	17,18	15,96	18,05	17,83	17,08
Ácido linolênico/ Ácido etalídico/ Ácido oléico	C18:2 ^{10,12,15} C18:1 ¹⁰	18,23	-	62,60	64,15	61,27	61,41	-	62,01	62,46	65,67	62,81	62,64	62,37
Ácido esteárico	C18:0	18,84	-	2,74	2,28	2,26	2,16	-	3,08	2,26	2,11	2,25	2,18	2,62
Ácido cis-11- -elcoosenoico	C20:1 ¹¹	22,55	-	7,66	7,54	7,34	8,64	-	8,72	8,57	5,9	7,21	7,96	9,29
Ácido araquídico	C20:0	23,18	-	2,94	3,92	3,02	2,74	-	4,01	2,89	2,01	2,81	2,81	2,89

Nota: TR= Tempo de retenção.

**T1= 0t ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T2= 5t ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T3= 10t ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T4= 15t ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T5= 20t ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T6= 0t ha-1 LE+600kg ha-1 ED; T7= 5t ha-1 LE+600kg ha-1 ED; T8= 10t ha-1 LE+600kg ha-1 ED; T9= 15t ha-1 LE+600kg ha-1 ED; T10= 20t ha-1 LE+600kg ha-1 ED; T11= 300kg NPK (4-14-8) ha-1 LE+600kg ha-1 EC; T12= 300kg NPK (4-14-8) ha-1 LE+600kg ha-1 ED.

***LE = Lodo de Esgoto; EC = Ecogesso calcítico; ED = Ecogesso dolomítico

Tabela 8 - Composição em percentual de ácidos graxos do óleo crambe (*Crambe abyssinica*) de acordo com a literatura

Ácido Graxo	Símbolo	Percentual de ácidos graxos, no óleo <i>crambe</i> , descrito na literatura						
		Silva et al. (2009)	Bras (2011)	Gomes Jr (2010)	Melo (2010)	Singh e Singh (2010)	He e Tompsom (2006)	Fonseca et al. (2011)
Palmítico	C16:0	-	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Esteárico	C18:0	1,1	0,6	0,7	-	1,0	0,9	0,9
Oléico	C18:1	17,8	13,0	18	19,0	19,0	17,8	19,0
Linoléico	C18:2	6,1	6,5	9,4	9,0	9,0	8,1	8,8
Linolênico	C18:3	2,8	4,1	6,5	-	-	-	4,7
Araquídico	C20:0	1,7	1,0	0,8	2,0	2,0	-	0,9
Gadoléico	C20:1	6,7	-	2,0	-	1,0	3,7	3,6
Behênico	C22:0	3,7	2,4	-	-	1,0	-	2,1
Erúcido	C22:1	56,7	64,5	55,9	59,0	59,0	54,2	57,2
Lignocérico	C24:0	-	0,8	-	-	1,0	-	0,8
Nervônico	C24:1	-	-	-	-	-	-	0,1
Outros		-	-	-	-	5,0	13,3	-

De acordo com a Tabela 8, os trabalhos descritos apontam que o ácido graxo predominante no óleo de crambe é o ácido erúcico, compondo em média mais de 50% do perfil de ácidos graxos totais da oleaginosa. Contudo, considerando a metodologia de separação e identificação empregada neste experimento, não foi identificada a presença do ácido erúcico em nenhum dos tratamentos utilizados (Tabela 7).

Para a identificação dos ácidos graxos, neste estudo foi utilizada a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Esse método identifica eletronicamente os componentes do óleo, que são separados de acordo com as diferentes temperaturas de ebulição e interações com a fase estacionária da coluna de separação. Cada molécula a ser identificada adere-se a coluna em um tempo diferente denominado tempo de retenção.

Barbosa et al. (2009), avaliando os ácidos graxos de óleos comerciais através de cromatografia gasosa e diferentes colunas e detectores, observaram que o tempo de retenção do ácido erúcico variou entre 70 e 74 minutos. Segundo os mesmos autores, utilizando cromatógrafo a gás acoplado ao detector de ionização de massas (CG-DIC), para caracterização de sedimentos marinhos, obtiveram tempo de retenção para o ácido erúcico de 44 minutos.

O maior tempo de retenção verificado neste experimento foi o do ácido eraquídico (C20:0), que atingiu o tempo de 23 minutos e 18 segundos com a detecção do ácido erúcico (C22:1) sendo superior a este tempo. Os motivos pelos quais o ácido erúcico apresenta elevado tempo de retenção na cromatografia gasosa provavelmente estão relacionados a sua longa cadeia de carbono e alta temperatura de ebulição, período superior ao tempo máximo das análises realizadas na cromatografia neste trabalho.

4. CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos neste experimento, verificamos que o cultivo de crambe foi influenciado positivamente pela adubação com lodo de esgoto e ecogessos, gerando produção de óleo igual ou superior às plantas fertilizadas com adubação convencional. O índice de acidez do óleo de crambe cultivado com resíduos ambientais está de acordo com dos padrões indicados pela ANP. O perfil cromatográfico do óleo de crambe não foi influenciado pela adubação alternativa, apresentando maior presença de ácidos graxos monoinsaturados e, com exceção ao ácido erúcico, demonstrou conformidade aos perfis descritos na literatura. O óleo extraído dos frutos das plantas de *Crambe abyssinica* adubadas com lodo de esgoto e ecogesso calcítico e

dolomítico apresentou características físico-químicas favoráveis para a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP-AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. (2003). Portaria ANP Nº.255 de 15 de setembro de 2003, publicada no D.O.U. em 16 de setembro de 2003.

ALVES, C. T. (2012). Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico. (Tese de Doutorado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 213p.

ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOI, A. R.; CARMO, A. de A.; EDUARDO, J. L. de P. (2008). Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 37, p.260-258.

AIE. (2010). World Energy Outlook OECD-IEA, International Energy Agency, Paris.

BARBOSA, B. S.; NUNOMURA, S. M.; FIGLIUOLO, R. (2009). Análise de ácidos graxos insaturados por cromatografia gasosa de alta resolução. XVIII Jornada de Iniciação Científica PIBIC CNPq/ FAPESP/ IPNA, Manaus.

BARBOSA, E. S.; EVANGELISTA, G. F.; PIMENTA, E. M.; SILVÉRIO, F. O. PINHO, G. P. (2014). Otimização e validação da extração de sólido-líquido e purificação em baixa temperatura de HPAs em lodo de esgoto. Química Nova, v.37, n.3, p.404-410.

BRÁS, P.(2011). Caracterização nutricional de coprodutos da extração de óleo em grãos vegetais em dietas de ovinos (dissertação de Mestrado); Instituto de Zootecnia - IZ, Nova Odessa, SP.

BRASIL. (2006). Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n. 375 de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, n. 167, p. 141-146, ago. 2006.

BRITO, D. M. C. (2013). Effects of nitrates apply on plant growth, nitrogen, phosphorus and potassium accumulation, and nitrate reductase activity in crambe. Journal of Plant Nutrition, v. 36, p. 275-283.

CHAVES, L. A. O.; ALMEIDA, L. N.; AMARAL, M. C.; CRUZ, L. G. Z.; SÃ, J. C. F. A. (2020). Análise paramétrica do processo da produção de biodiesel a partir do etanol por simulação computacional. *Brazilian Journal of Development*. v.6, n.3, p.14383-14393.

COSTA, E. M.; SILVA, H. F.; RIBEIRO, P. R. A. (2013). Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas. *Enciclopédia Biosfera*, v.9, n.17, p.1842-1860.

DENG, X.; SCARTH, R. (1998). Temperature effects on fatty acid composition during development of low-linolenic oilseed rape (*Brassica napus* L.). *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.75, p.759–766.

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMES, J.; GIL, A.; LOPES, J.. (2002). The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. *Transactions of the ASAE*, v. 45, p. 525-529.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2013). Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. 353p. Brasília.

EIA (2020). Annual energy outlook 2020 with projections to 2050. US Energy Information Administration.

FALASCA, S. L.; FLORES, N.; LAMAS, M. C.; CARBALLO, S. M.; ANSCHAU, A. (2010). *Crambe abyssinica*: Anal most unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.5808-5811.

FAYYAZ- UI- HASSAAN E AHMED, M. (2012). Oil and fatty acid composition of peanut cultivars grown in Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, v. 44, p. 627-630.

FERREIRA, J. P. (2019). Consumo mundial de petróleo vai bater o recorde dos 100 milhões de barris diários no terceiro trimestre de 2019. *O Jornal Económico*, Lisboa, maio 2019. Disponível em: < <https://jornaleconomico.sapo.pt/noticias/consumo-mundial-de-petroleo-vai-bater-o-recorde-dos-100-milhoes-de-barris-diarrios-no-terceiro-trimestre-de-2019-444613>>. Acesso em: 24 nov. 2019.

FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. .; SANTOS, L.A. (2018). Nutrição mineral de plantas. 2. ed. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - SBCS. 670 p.

FONSECA, F.C.; BROTTTO, M.C.; VECHIATTO, W.W.D.; COSTA, B.J.; ADÃO, D.C.; ZAGONEL, G.F.; MOREIRA, M.A.C.; LAURINDO, J.C.; SUCHEK, E.M. (2011). Biodiesel sazonal: a problemática do controle de qualidade; VI Congresso Internacional de Bioenergia, Curitiba, PR.

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. (2004). Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, v.28, p.569-577.

GOMES JR, S. B. (2010). Avaliação técnica e econômica da aplicação de óleo vegetal de crambe como isolante elétrico em comparação com óleo de soja (trabalho de conclusão de Mestrado Profissional); Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba.

HE, B. B.; THOMPSON, J.C. (2006). Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 22, 2, p. 261-265.

JASPER, S. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; SILVA, P. R. A. (2013). Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de Crambe abyssinica. *Nucleus*, v. 10, p.183-190.

KNOTHE, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070.

LAJARA, J. R.; DÍAS, U.; QUINDELA, R. D. (1990). Definite influence of location and climate on fatty acid composition of sunflower seed oil. *JOACS*, v. 67, p.618-623.

LAGHETTI, G.; PIERGIOVANNI, A. R.; PERRINO, P.(1995). Yield and oil quality in selected lines of Crambe abyssinica grow in Italy. *Industrial Crops and Products*, v.4, p.203-212.

LAZZERI, L.; DE MATTEI, F. (1997). CRAMBE OIL – A potencial new hydraulic oil and quenchant. *Industrial Lubrication and Tribology*. v.49, n.2, p. 71-77.

MELO, M.A.M.F. (2010). Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, PB.

MENDES, R. R. (2011). Avaliação da qualidade do óleo das sementes de crambe submetidas a diferentes temperaturas de secagem. *Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciências Agrárias)*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, 48p.

MORAIS, L. A. S.; (2009). Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. *Horticultura Brasileira*, v.2, p. 4050-4063.

OLIVEIRA, F. M. C., BORGES, L. E. P., MELO, E. B.; BARROS, M. L. S. C. (2012). Características mineralógicas e cristalográficas da gipsita do Araripe. *Holos*, v.5, p.71-82.

ONEMLI, F. (2010). Impact of climate changes and correlations on oil fatty acids in sunflower. *Pakistan Journal of Agriculture and Science*, v. 49, p. 455-458.

ONOREVOLI, B. (2012). Estudo do Crambe abyssinica como Fonte de Matérias Primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e bio-óleo. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 132p.

PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Fuel Processing Technology*, v.91, n.9, p.1005-1014.

PITOL, C. (2008). Cultura do crambe. In: Tecnologia de produção: Milho safrinha e culturas de inverno. Maracajú: Fundação MS, p. 85-88.

PITOL, C.; BROCH, D. L.; ROSCOE, R. (2010). Tecnologia e produção: crambe 2010. Maracaju: Fundação MS.

RAMPIM, L.; LANA, M. C.; FRANDOLOSO, J. F. (2013). Fósforo e enxofre disponível, alumínio trocável e fósforo remanescente em Latossolo Vermelho submetido ao gesso cultivado com trigo e soja. *Semina: Ciências Agrárias*, v.34, n.4, p.1623-1638.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. (2004). Química de Alimentos, 1ª ed, São Paulo: Editora Blucher. 194p.

ROSA JUNIOR, E. J.; MARTINS, R. M. G.; ROSA, Y. B. C. J.; CREMON, C. (2007). Calcário e gesso como condicionantes físico e químico de um solo de cerrado sob três sistemas de manejo. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v.36, n.1, p.37-4.

SANTOS, E. B. (2009). Atributos físicos e químicos de um solo degradado cultivado com eucalipto e braquiária após reaplicação de biossólido (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 69p.

SANTOS, G. L.; POLEDNA, S. R. C. (2019). Gostaria de saber sobre os custos de compra do metanol e etanol, no Brasil, destinados a fabricação de biodiesel. Serviço Brasileiro de Resposta Técnica – SBRT. Disponível em: < <http://www.sbrt.ibict.br/>>. Acesso em: 24 nov. 2019.

SIMONETE, M. A. (2003). Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38, n.10, p.1187-1195.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, R. C. A.; FIDENCIO, P. H.; CRUZ, M. P.; VELOSO, D. P.; MILANEZ, A. F. (2008). Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in eucalyptus cultivated in Brazil. *Bioresource Technology*, v.99, n.11, p.4878-86.

SINGH, S. P.; SINGH, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review; *Renewable and sustainable energy reviews*, v.14, p 200 – 216.

SILVA, P.R.; MONTANHER, A.F.; ADÃO, D.C.; ZAGONEL, G.F.; ALVES, L.Z.; DAMBISKI, L.; ADAD, L.B.; VECHIATTO, W. W.D.; SUCHEK, E.M.; COSTA, B.J.; JASPER, S.P. (2009). Caracterização físico-química de óleo e biodiesel metílico de crambe; III Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel (RBTB), Brasília, DF.

SILVA, E. P.; SILVA, H. G.; ALMEIDA, R. S.; MONTEIRO, E. A.; ROCHA, T. M. (2010). Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel. *IFECTM*, 1-4.

SILVA, M. A. P.; BIAGGIONI, M. A. M.; SPEROTTO, F. C. S.; BEZERRA, P. H. S.; BRANDÃO, F. J. B. (2013). Qualidade do óleo de grãos de crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) sob diferentes métodos de secagem. *Energia na Agricultura*, v.28, p.193-199.

SILVA, T. R. B.; LAVAGNOLLI, R. F.; NOLLA, A. (2011). Zinc and phosphorus fertilization of crambe (*Crambe abyssinica* Hoechst). *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v. 9, n. 1, p. 264-287.

SORATTO, R. P. et al. (2013). Effect of fertilization at sowing on nutrition and yield of crambe in second season. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v. 37, n. 3, p.658-666.

TOEBE, M.; BRUMI, B.; LOPES, S. J.; CARGNELUTTI FILHO, A.; SILVEIRA, T. R. (2010). Estimativa da área foliar de *Crambe abyssinica* por discos foliares e por fotos digitais. *Ciência Rural*, v.40, p.475-478.

TOLMASQUIM, M. T. (2012). Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. *Estudos avançados*, v. 26, n. 74, p.247-260.

TSUTIYA, M. T. (2001). Alternativas de disposição final de biossólidos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Biossólidos na agricultura. São Paulo, SABESP, 468 p.

UNITED STATES PROTECTION AGENCY – USEPA. (1993). Protection of Environment: part 503: standards for the use or disposal of sewage sludge. Code of Federal Regulations.

URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BOODEY, R. M. (2005). Produção de biocombustíveis. A questão do balanço energético. Revista de Política Agrícola, n. 1, p.42-46.

VÖLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; MORÓNVILLARREYES, J. A. (2007). Estudo da esterificação ácida de óleos e gorduras de alta acidez para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4, Varginha, 2007. Anais... Varginha: [S.n.]. p.524-1531.