

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

ERIKA DE ALMEIDA SAMPAIO BRAGA

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM PROVENIENTES DA ETAPA
DE PURIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE TILÁPIA**

**FORTALEZA
2012**

ERIKA DE ALMEIDA SAMPAIO BRAGA

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM PROVENIENTES DA ETAPA
DE PURIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE TILÁPIA**

Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração em Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof^a. Dr^a Marisete Dantas de Aquino

**FORTALEZA
2012**

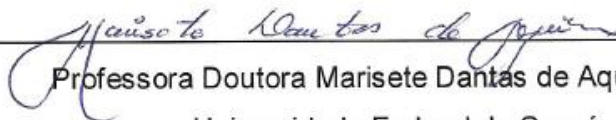
ERIKA DE ALMEIDA SAMPAIO BRAGA

**CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM PROVENIENTES DA ETAPA
DE PURIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE TILÁPIA**

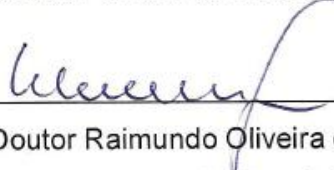
Tese apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil área de Concentração em Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor.

Aprovada em: 03/08/2012


BANCA EXAMINADORA



Professora Doutora Marisete Dantas de Aquino (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)




Professor Doutor Raimundo Oliveira de Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Professor Doutor Horst Frischkorn
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Professor Doutor Marcelo Monteiro Valente Parente
Instituto Federal de Educação Tecnológica do Ceará (IFCE)



Professora Doutora Maria Alexsandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Ao meu filho Andrei com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela presença fiel em todos os momentos.

À FUNDAÇÃO CEARENSE DE APOIO AO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO (FUNCAP), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ (NUTEC) pela disponibilização dos laboratórios, reagentes e equipamentos necessários ao desenvolvimento experimental da pesquisa, particularmente ao ex presidente Doutor João Prata Gil Pereira de Araújo, ao atual presidente Prof. Dr. Lindberg Lima Gonçalves e à diretora do Núcleo de Tecnologia de Alimentos e Química (NUTALQ), Msc. Ana Luiza Maia.

À UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (UFC) pelas contribuições teóricas que serviram como embasamento para o desenvolvimento científico desta pesquisa.

À Professora Doutora, Marisete Dantas de Aquino, orientadora atenciosa e incomparável, pela valiosa orientação na elaboração desta pesquisa.

Aos professores doutores, Horst Frischkorn e Raimundo Oliveira de Souza, que, por serem professores sábios e admiráveis, enriqueceram enormemente os meus conhecimentos.

Aos professores doutores, Marcelo Monteiro Parente Valente e Maria Alexsandra de Sousa Rios, por aceitarem a participar da banca.

À Dayana Bayma Santiago, que, para minha surpresa, se revelou uma amiga extraordinária, socorrendo-me sempre na chatice da formatação.

Aos amigos Maria Aparecida Milhome e Jailson Silva Rodrigues, pela disponibilidade de ajudar-me nas análises cromatográficas.

Ao amigo Pablo Gordiano Alexandre Barbosa, que me acompanhou durante a fase experimental do processo de produção do biodiesel.

Ao amigo Fernando Pedro Dias sempre à disposição para tirar minhas dúvidas.

Especialmente ao amigo, que considero um anjo em forma de gente, Jackson de Queiroz Malveira, responsável técnico pela usina de biodiesel, pelo apoio imprescindível na fase experimental;

Finalmente, para não ser injusta, o que tornaria a lista de nomes infinita, a todos os técnicos - funcionários, estagiários, bolsistas e voluntários do Laboratório de Química Ambiental (LQA) e do Laboratório de Referências em Biocombustíveis (LARBIO) - que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

Sendo o biodiesel um combustível derivado de energia renovável e considerado ecologicamente correto por ser de queima limpa, isto é, não libera para atmosfera gases que contribuem para o aumento do efeito estufa, este biocombustível surge como alternativa para substituir aqueles derivados do petróleo. As matérias-primas utilizadas para produzir o biodiesel podem ser tanto de origem vegetal como origem animal. Ante o impasse e o uso das matérias-primas vegetais serem também utilizadas para outros fins, como, por exemplo, a alimentação, as matérias-primas derivadas de gorduras de origem animal, como o óleo extraído das vísceras de peixe, aparece como interessante fonte de pesquisa para o aproveitamento na produção do biodiesel. No Ceará, o açude Castanhão possui um dos maiores criatórios de tilápia, uma espécie de peixe que resiste até em águas bastante poluídas e, por essa razão, se reproduzem com facilidade, servindo como alimento, principalmente nas cidades interioranas. Em paralelo a essa vantagem, também ocorre como desvantagem o descarte das vísceras do peixe, uma fração que não tem uso, em solos e águas superficiais, ocasionando sérios problemas ambientais. Com o intuito de minimizar o citado problema, a Associação dos Piscicultores do Açude Castanhão, em parceria com a Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) iniciaram uma pesquisa de aproveitamento dessas vísceras para a produção de biodiesel. A pesquisa foi desenvolvida na NUTEC e a produção de biodiesel de vísceras de tilápia mostrou ter viabilidade. Durante a produção de biodiesel, no entanto, são gerados efluentes de elevadas cargas poluidoras, em razão dos reagentes usados e da própria composição da matéria-prima. Estes efluentes, chamados águas de lavagem, são provenientes da etapa de purificação do biodiesel, a lavagem aquosa. O biodiesel foi obtido por meio de uma reação química de transesterificação, isto é, a gordura (óleo extraído das vísceras de tilápia) foi convertida em um éster (biodiesel) na presença de um álcool (metanol) e um catalisador (hidróxido de sódio). Em seguida, as águas de lavagem provenientes dessa etapa foram caracterizadas mediante análises físico-químicas dos parâmetros: pH, amônia total, demanda química de oxigênio (DQO), fósforo total e teor de metanol, seguindo-se os procedimentos descritos em APHA (1998 e 2005) e (European Standard EN-14110/2001 - VARIAN). Comparando-se os resultados obtidos com os padrões estabelecidos para lançamento de efluentes da Resolução

CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, observou que as concentrações dos parâmetros analisados não estavam em conformidade com a citada legislação ambiental federal. Portanto, conclui-se que as águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel, são efluentes que não podem ser descartados antes de um tratamento adequado para enquadrá-las nos padrões estabelecidos.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo de vísceras de tilápia. Águas de lavagem.

ABSTRACT

Biodiesel is a fuel derived from renewable energy and considered environmentally friendly for being clean-burning. It means that it does not release into the atmosphere gases that contribute to the increasing of greenhouse effect. It is in fact, an option to replace petroleum fuels. The raw materials used to produce biodiesel may be either of vegetable or animal origins. Facing the dilemma of using vegetable raw materials for other purposes, such as food, the raw materials derived from animal fats, such as the oil extracted from fish viscera, appears as an interesting source of research for the use in biodiesel production. In the state of Ceará, the Castanhão dam has one of the largest farming areas of tilapia, a fish species that resists even in very polluted waters and therefore, is reproduced easily serving as food mainly in inner towns. Parallel to such advantage, there is the disadvantage of the fish viscera disposal. It is a fraction that has no use in soils and surface waters, causing serious environmental problems. Aiming to minimize the aforementioned problem, the association of the Castanhão dam fish farmers, in partnership with the Center for Industrial Technology Foundation of Ceará (NUTEC) started a research on the utilization of such visceral material in the biodiesel production. The research was carried out at the NUTEC and the production of biodiesel from viscera of tilapia has shown to have viability. However, during the process of biodiesel production, effluents are generated from high pollution loads due to the reagents used and the very composition of the raw material. Such effluents, called washing water originate from the step of purification of the biodiesel, the aqueous washing. The biodiesel obtained by a chemical reaction of transesterification, ie, fat (oil extracted from the viscera of tilapia), was transformed into an ester (biodiesel) in the presence of an alcohol (methanol) and a catalyst (sodium hydroxide). Then, the washing water from this step was characterized by physical-chemical analysis of parameters: pH, total ammonia, oxygen chemical demand (OCD), total phosphorus and methanol content, following the procedures in (APHA , 1998 and 2005) and (European Standard EN-14110/2001 - VARIAN). Comparing the results with the standards for effluent discharge of CONAMA Resolution nº 430, March 22nd, 2011, it was observed that the concentrations of the analyzed parameters were not in accordance with the aforementioned Federal Environmental Legislation. Therefore, we concluded that the washing water from the

purification step of biodiesel is an effluent that cannot be rejected before an appropriate treatment to be fit in the established standards.

Keywords: Biodiesel oil; Tilapia viscera oil; Washing water

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Açude Castanhão	18
Figura 2 – Tilápias	19
Figura 3 – Reação de condensação.....	25
Figura 4 – Exemplos de ácidos carboxílicos	26
Figura 5 – Estrutura química dos glicerídeos.....	28
Figura 6 – Resíduos (vísceras de tilápia)	30
Figura 7 – Reação genérica da transesterificação	37
Figura 8 – Processo de produção de biodiesel	51
Figura 9 – Vísceras	52
Figura 10 – Extração do óleo.....	52
Figura 11 – Filtração do óleo	53
Figura 12 – Formação do biodiesel	59
Figura 13 – Separação das fases	59
Figura 14 – Retirada da glicerina	60
Figura 15 – Glicerina.....	60
Figura 16 – Retirada do biodiesel	60
Figura 17 – Biodiesel.....	60
Figura 18 – 1ª água de lavagem.....	61
Figura 19 – 2ª água de lavagem.....	61
Figura 20 – 3ª água de lavagem.....	61
Figura 21 – Biodiesel	66
Figura 22 – Aquecimento.....	66
Figura 23 – Cromatógrafo CP-3800 VARIAN	75
Figura 24 - Torneiras dos gases	76
Figura 25 – Aquecimento da amostra.....	76
Figura 26 – Padrões.....	77
Figura 27 – Septos lacrados	77
Figura 28 – Septos nos runs	78
Figura 29 – GC-FID	78
Figura 30 – Cromatograma.....	78
Figura 31 – Cromatograma dos padrões	80
Figura 32 – Resultados médios de pH para as águas de lavagem de cada reação .	85

Figura 33 – Resultados médios fósforo total nas 3 águas de lavagem	87
Figura 34 – Resultados médios amônia total nas 3 águas de lavagem	89
Figura 35 – Resultados médios DQO para as águas de lavagem de cada reação ..	94
Figura 36 – Resultados médios óleos e graxas nas 3 águas de lavagem.....	97
Figura 37 – Ácidos graxos presentes na águas de lavagem.....	100
Figura 38 – Curva de calibração.....	104
Figura 39 – Cromatograma geral das 1 ^{as} águas de lavagem	105
Figura 40 – Curva de calibração.....	106
Figura 41 – Cromatograma geral das 2 ^{as} águas de lavagem.....	107
Figura 42 – Curva de calibração.....	107
Figura 43 – Cromatograma das 3 ^{as} águas de lavagem	108
Figura 44 – Resultados dos teores médios de metanol por CG	109
Figura 45 – Comparação dos resultados de sódio	111
Figura 46 – Boxplot pH	113
Figura 47 – Boxplot fósforo total	114
Figura 48 – Boxplot amônia total	115
Figura 49 – Boxplot DQO.....	116
Figura 50 – Boxplot óleos e graxas	117
Figura 51 – Boxplot metanol	118
Figura 52 – Boxplot sódio	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da composição em ácidos graxos de óleo de vísceras detilápia	30
Tabela 2 – Condições reacionais estabelecidas para a produção do biodiesel.	58
Tabela 3 – Etapa de purificação – lavagens do biodiesel com água.	61
Tabela 4 – Métodos utilizados	68
Tabela 5 – Resultados médios obtidos do óleo pré-tratado.	81
Tabela 6 – Caracterização físico-química do óleo de peixe	81
Tabela 7 – Concentrações médias obtidas para as 3 ^{as} águas de lavagem.....	82
Tabela 8 – Resultados médios obtidos para os parâmetros analisados nas três águas de lavagem para cada uma das reações de transesterificação	82
Tabela 9 – Resultados de pH	83
Tabela 10 – Resultados de fósforo total.....	83
Tabela 11 – Resultados de amônia total	83
Tabela 12 – Resultados de DQO.....	83
Tabela 13 – Resultados de óleos e graxas	83
Tabela 14 – Referências do CONAMA- As águas são divididas em três grandes categorias: doces, salinas e salobras.....	88
Tabela 15 – Referências do CONAMA - As águas são divididas em três grandes categorias: doces, salinas e salobras.....	92
Tabela 16 – Composição de ácidos graxos verificados na mistura das 3 ^a águas de lavagem na produção do biodiesel de vísceras de tilápia	100
Tabela 17 – Resultados médios das triplicatas de metanol para as 1 ^{as} águas de lavagem	104
Tabela 18 – Resultados médios das triplicatas para as 2 ^{as} águas de lavagem.....	106
Tabela 19 – Resultados médios das triplicatas para as 3 ^{as} águas de lavagem.....	108
Tabela 20 – Resultados médios do teor de metanol para as três águas de lavagem	109
Tabela 21 – Resultados médios de sódio	111

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3 REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1 Biodiesel	23
3.2 Matérias-Primas para Produção de Biodiesel	24
3.2.1 Óleos e Gorduras	24
3.2.2 Composição e Estrutura dos Óleos e Gorduras	25
3.2.2.1 Ácidos Graxos	26
3.2.2.2 Glicerídeos	28
3.2.2.3 Não Glicerídeos	28
3.3 Gordura Animal - Óleo Proveniente de Peixe	29
3.3.1 Vísceras de Tilápia	29
3.4 Aspectos Gerais do Processo de Produção de Biodiesel	32
3.4.1 Processo de Produção via Reação de Transesterificação	32
3.4.2 Etapas do Processo de Produção do Biodiesel	33
3.4.2.1 Preparação da Matéria-Prima/Pré-Tratamento de Óleos e Gorduras	33
3.4.2.2 Caracterização Físico-Química de Óleos e Gorduras.....	35
3.4.2.3 Reação de Transesterificação.....	36
3.4.2.4 Separação de Fases.....	38
3.4.2.5 Recuperação e Desidratação do Álcool.....	38
3.4.2.6 Etapas da Purificação do Biodiesel.....	38
3.4.2.6.1 Purificação – Lavagem Aquosa.....	38
3.4.2.6.2 Desumidificação – Secagem	39
3.5 Efluentes do Biodiesel e o Meio Ambiente	39
3.6 Águas de Lavagem	42
3.6.1 Sabões - Sais Orgânicos	43
3.6.2 Cátions Metálicos Sódio (Na) ou de Potássio (K)	43
3.7 Parâmetros Seleccionados para Caracterização Físico-Química das Águas de Lavagem	44
3.7.1 pH	45

3.7.2 Amônia Total: Grupos Químicos (C – N) – Aminoácidos	45
3.7.3 Fósforo Total: Grupos Químicos (C – PO₄³⁻) - Fosfolipídeos	46
3.7.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
3.7.5 Álcool Metílico ou Metanol: Grupos Químicos (C – O)	48
3.7.5.1 <i>Cromatografia Gasosa (CG)</i>	48
3.7.6 Óleos e Graxas	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Obtenção da Matéria-Prima - Extração do Óleo de Vísceras de Tilápia	52
4.2 Pré-tratamento do Óleo Extraído	53
4.3 Caracterização do Óleo de Vísceras de Tilápia	55
4.3.1 <i>Índice de Acidez - 325/IV (IAL, 1985)</i>	55
4.3.2 <i>Índice de Saponificação - Official Method 920.160 (AOAC, 2005)</i>	55
4.3.3 <i>Índice de Peróxido - Official Method 965.33 (AOAC, 2005)</i>	56
4.3.4 <i>Índice de Iodo – Official Method 920.159 (AOAC, 2005)</i>	57
4.4 Reação de Transesterificação para Produção do Biodiesel	58
4.5 Purificação: Lavagem Aquosa do Biodiesel - Obtenção das Águas de Lavagem	60
4.6 Biodiesel Lavado e Purificado	66
4.7 Caracterização das Águas de Lavagem - Análises Físico-Químicas	66
4.7.1 <i>Determinação do pH (4500–H⁺ pH value B. APHA, 2005)</i>	69
4.7.2 <i>Determinação de Amônia Total (D 1426-79 ASTM, 1988)</i>	69
4.7.3 <i>Determinação de Fósforo Total (4500–P E. APHA, 2005)</i>	70
4.7.4 <i>Determinação de DQO: (5220 C. DQO APHA, 2005)</i>	72
4.7.5 <i>Determinação de Óleos e Graxas (5520 B. APHA, 2005)</i>	73
4.8 Análises Cromatográficas - Cromatografia Gasosa CG/FID	75
4.8.1 <i>Determinação do Teor de Metanol nas Águas de Lavagem por CG/FID (EUROPEAN STANDARD EN-14110/2001 - VARIAN)</i>	76
4.8.2 <i>Identificação e Quantificação dos Ácidos Graxos Presentes nas Águas de Lavagem por CG/FID – 344/IV (IAL, 2005)</i>	78
4.9 Estudo Estatístico	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 Resultados do Pré-Tratamento do Óleo Bruto Extraído das Vísceras de Tilápia	81
5.2 Resultados da Caracterização das Águas de Lavagem	81

5.3 Resultados de pH	85
5.4 Resultados de Fósforo Total (mg P/L)	86
5.5 Resultados de Amônia Total (amônia NH₃ + íon amônio NH₄⁺)	89
5.6 Resultados de DQO (mg O₂/L)	93
5.7 Resultados de Óleos e Graxas (mg/L)	97
5.8 Resultados do Teor de Metanol por Cromatografia Gasosa	104
5.8.1 Primeiras (1^{as}) Águas de Lavagem	104
5.8.1.1 <i>Curva de Calibração</i>	104
5.8.1.2 <i>Resultados</i>	104
5.8.1.3 <i>Cromatograma</i>	104
5.8.2 Segundas (2^{as}) Águas de Lavagem	105
5.8.2.1 <i>Curva de calibração</i>	105
5.8.2.2 <i>Resultados</i>	106
5.8.2.3 <i>Cromatograma</i>	106
5.8.3 Terceiras (3^{as}) Águas de Lavagem	107
5.8.3.1 <i>Curva de calibração</i>	107
5.8.3.2 <i>Resultados</i>	108
5.8.3.3 <i>Cromatograma</i>	108
5.9 Resultados de Sódio (mgNa⁺/L)	111
5.10 Estudo Estatístico	112
6 CONCLUSÕES	120
REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da demanda energética mundial provém de fontes não renováveis de energia, tais como o petróleo e o carvão mineral. A crise energética na década de 1970, devido aos aumentos sucessivos de preço do barril de petróleo e sua provável escassez, causaram uma consciência mundial da valorização e conservação de energia. Tornava-se necessário desenvolver tecnologias em busca de combustíveis não convencionais e renováveis para conter a crise. Um combustível alternativo aos de origem fóssil, além de ser competitivo economicamente, deve trazer vantagens do ponto de vista ambiental, há de ser abundante e tecnicamente apropriado ao uso. (MEHER *et al.*, 2006).

É de conhecimento público que óleos vegetais e gorduras animais já foram investigados como combustível para motores diesel muito tempo antes da crise energética dos anos 1970 e os primeiros anos da década de 1980 ampliaram o interesse nestes combustíveis alternativos. (KNOTHE *et al.*, 2006).

No Brasil, as pesquisas com o biodiesel remontam do ano de 1980, com os trabalhos do professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, que é autor da patente PI – 8007957. Essa foi a primeira patente, em termos mundiais, de biodiesel e de querosene industrial de aviação. (HOLANDA, 2006).

Segundo Prado (2010), ante a crescente necessidade de encontrar fontes de energias alternativas aos derivados de petróleo, torna-se imprescindível a produção cada vez mais acentuada dos biocombustíveis visando a suprir a atual demanda mundial. De acordo com Costa (2006), neste panorama, surge o biodiesel como alternativa de grande potencial, visto ser obtido de fontes renováveis da biomassa, sendo considerado um combustível ecologicamente correto, pois reduz de maneira significativa a emissão de poluentes como o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos não queimados, sendo praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas, comuns aos derivados de petróleo.

Atualmente, o biodiesel responde por uma fração muito pequena deste volume, no entanto, na medida em que a localização e a prospecção do petróleo se tornam mais dispendiosas, e que aumentam as preocupações com questões ambientais sobre as emissões de motores movidos a óleo diesel e com o aquecimento global, o biodiesel provavelmente emergirá como alternativa em potencial para a substituição do óleo diesel. Ainda segundo Holanda (2006), o

biodiesel pode ser um importante produto para exportação e independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do País.

Na busca de diversificar sua matriz energética e contribuir para a solução de problemas tecnológicos, econômicos, sociais e ambientais, o Brasil lançou o programa do biodiesel, o qual previa que, a partir de 2008, seriam adicionados, obrigatoriamente, ao diesel mineral 2% do biodiesel. Em maio de 2002, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) foi anunciado com o objetivo de estabelecer um arcabouço regulatório para o desenvolvimento e a produção nacional de biodiesel.

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil e instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), define o biodiesel como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna, com ignição por compressão, ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. É um produto constituído por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídeos naturais.

A Lei estabelece também os percentuais mínimos referentes à mistura de biodiesel ao diesel, além de monitorar a inserção desse biocombustível no mercado nacional. O biodiesel possui forte apelo social, por se tratar de uma fonte de energia renovável, limpa, originada da agricultura, pecuária e piscicultura. É capaz de gerar emprego e renda no campo, assim como diminuir a dependência brasileira dos mercados internacionais de energia.

Nos tempos atuais, o biodiesel é derivado de muitas matérias-primas distintas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras e até matérias graxas de alta acidez. A investigação de matérias-primas representa estratégia associada à produção que é utilizada para melhorar a viabilidade econômica do biodiesel. (HOLANDA, 2006).

As gorduras animais são geralmente mais baratas do que óleos vegetais, porque, em vez de um produto primário, representam um subproduto da agroindústria animal; também a demanda por este produto é menor do que a maioria dos óleos vegetais mais comuns. Entre as gorduras animais, destacam-se os óleos de peixe, que representam um grande potencial de oferta, pois um terço da captura

mundial de pescado não é empregado para o consumo direto na alimentação humana, seguindo para elaboração de rações ou desperdiçada como resíduo.

A indústria do biodiesel representa boa opção de mercado para aproveitamento do óleo extraído dos resíduos gerados pela indústria de beneficiamento de peixe. Para participar desse esforço pela independência energética, a ideia de se obter novas matérias-primas e novas tecnologias para a produção de biodiesel, dentre elas a gordura das vísceras de peixe, surge como excelente matéria-prima para a produção de biodiesel.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), por meio de uma ação conjunta envolvendo o Departamento Nacional de Obras Contra as Secas (DNOCS), Associação dos Pescadores da Barragem Castanhão (ASPBC) e a Cooperativa dos Produtores do Curupati Peixe LTDA (CPCP), elaborou em 2008 um projeto de pesquisa junto à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), onde foram propostas melhorias tecnológicas desde a extração do óleo das vísceras do peixe até a síntese do biodiesel.

No Ceará, com o aumento no número de criatórios e unidades processadoras de tilápia, na bacia do açude Castanhão (figura 1), o aproveitamento deste resíduo (vísceras), rico em proteínas e lipídeos, e que seria desperdiçado, é de enorme importância, pois, além de gerar receita, aumentará a eficiência de produção industrial, contribuindo para minimizar os problemas de poluição ambiental que estão sendo gerados por falta de destino adequado para ele.

Figura 1 - Açude Castanhão



Fonte: Braga (2012)

O biodiesel produzido poderá retornar aos piscicultores para ser usado em embarcações, geradores e transporte rodoviário. Concomitante à obtenção de gordura, ter-se-á como subproduto a farinha de peixe, podendo esta ser utilizada como aditivo agrícola e/ou ração animal. (NUTEC, 2008).

A tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) (figura 2) é hoje a espécie de peixe mais cultivada no Brasil. A capacidade de produção de tilápia no Estado do Ceará gira está perto de 166.667 toneladas/ano.

Figura 2 – Tilápias



Fonte: Braga (2012)

Desta forma, o aproveitamento das gorduras extraídas das vísceras de peixe (tilápia), para produção de ésteres graxos (biodiesel), é altamente justificável, pois trará vantagens econômicas para a comunidade de piscicultores do açude Castanhão, além de sanar o grande problema da eliminação de resíduos, material poluente e de descarte difícil.

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. A transesterificação é o processo, atualmente, mais utilizado e mais viável economicamente para a produção de biodiesel no País. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, revogada pela Resolução nº 7, de 19. 3. 2008, define biodiesel como combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou gorduras animais. Por ser constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, cuja estrutura molecular possui enorme semelhança físico-química com o óleo diesel de petróleo, substitui total ou parcialmente esse óleo em motores ciclo diesel automotivos ou estacionários (geradores de eletricidade).

Conforme Bondioli *et al.* (2004), como combustível, o biodiesel apresenta características que lhe conferem vantagens sobre o diesel fóssil, tanto do ponto de vista ambiental, econômico e como eficiência funcional.

A produção de biodiesel obtido de óleos vegetais ou gorduras animais, todavia apesar de suas vantagens ambientais, envolve sérios inconvenientes, dentre os quais a elevada produção de efluentes, provenientes dos processos de purificação, que envolvem a lavagem, filtração e secagem do produto final (biodiesel). A etapa de lavagem no processo de produção do biodiesel é uma das mais importantes e cruciais, pois tem como objetivo a retirada de resíduos de naturezas distintas, como alcoóis, glicerina, catalisador e do próprio óleo usado como matéria-prima.

Desse modo, esta etapa merece especial atenção por parte dos pesquisadores, quanto às quantidades utilizadas, bem como os meios de tratamento e reaproveitamento dos efluentes. Além disso, é fundamental a realização de estudos para a caracterização dessas águas de lavagem (efluentes), a fim de enquadrá-los nos parâmetros ambientais. Estima-se que no processo produtivo do biodiesel de 30 a 40% correspondem a efluente. (PRADO, 2010).

Considerando que não há ainda uma legislação específica para o efluente (águas de lavagem) investigado, no plano nacional, foi usada como referência a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA; no plano estadual, a legislação ambiental, a Portaria Nº 154, de 22 de julho de 2002, da Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, que dispõe sobre padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar a caracterização físico-química das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel de óleo de vísceras de tilápia.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Extrair o óleo das vísceras de tilápia e remoção dos ácidos biliares;
- b) Pré-tratar o óleo bruto extraído;
- c) Sintetizar o biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo extraído das vísceras de tilápia;
- d) Purificar o biodiesel produzido, mediante a lavagem aquosa;
- e) Caracterizar as águas de lavagem, por meio de análises físico-químicas;
- f) Avaliar a qualidade das águas de lavagem para fins de lançamento pela comparação dos resultados obtidos com os valores para lançamento de efluentes da Resolução CONAMA Nº 430/11 e Portaria SEMACE Nº 154/02.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Biodiesel

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos naturais, de fontes renováveis de biomassa, sendo considerado um combustível ecologicamente correto. (COSTA, 2006). O biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele, formando uma mistura. Pode ser usado em um motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação. O biodiesel é biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos.

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, no plano internacional tem-se a ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no Clean Air Act de 1990 e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não têm autorização para uso direto como óleo combustível.

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com óleo diesel em qualquer proporção. Tem aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel de ultrabaixo teor de enxofre, porque confere a este melhores características de lubricidade. É visto como alternativa excelente o uso dos ésteres em adição de 5 a 8% para reconstituir essa lubricidade.

Mundialmente passou-se a utilizar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com concentrações volumétricas de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente.

A experiência do uso de biodiesel no mercado tem ocorrido em quatro níveis de concentração:

- a) Puro (B100)
- b) Misturas (B20-B30)
- c) Aditivo (B5)
- d) Aditivo de Lubricidade (B2)

As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que, para a mistura B5, não é necessária nenhuma adaptação dos motores. O biodiesel é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de significantes ou onerosas adaptações.

Por ser biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Como se trata de uma fonte de energia limpa, não poluente, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados. (ANP, 2008).

3.2 Matérias-Primas para Produção de Biodiesel

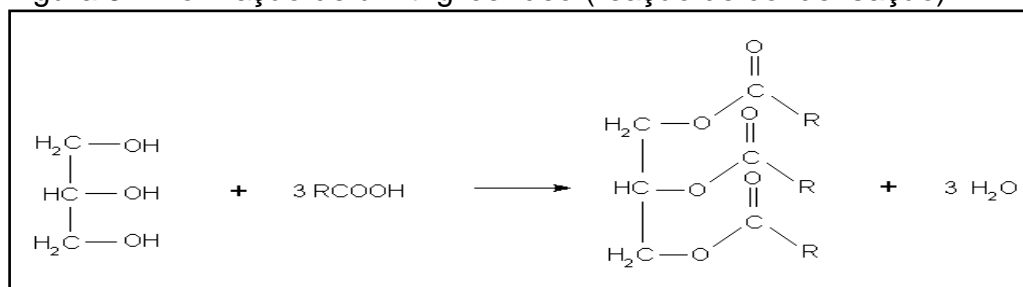
3.2.1 Óleos e Gorduras

De acordo com Moretto e Fett (1989), os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formados predominantemente de produtos de condensação entre glicerol ou glicerina e ácidos graxos chamados triglicerídeos. Segundo Lehninger *et al.*, (1986) os lípideos mais simples contendo ácidos graxos são os triacilgliceróis, também chamados triglicerídeos, gorduras ou gorduras neutras.

Os triacilgliceróis são compostos por três moléculas de ácido graxo, unidas por ligação éster a uma só molécula de glicerol. Aqueles contendo o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições esterificáveis do glicerol são chamados triacilgliceróis simples. Em sua maioria, os triacilgliceróis encontrados na natureza são mistos, isto é, contêm dois ou três ácidos graxos diferentes entre si.

Como as hidroxilas polares do glicerol e os grupos carboxilatos polares dos ácidos graxos estão unidos nas ligações ésteres, os triacilgliceróis são moléculas não polares, hidrofóbicas e essencialmente insolúveis em água. A figura 3 mostra uma reação de formação de um triglicerídeo (reação de condensação):

Figura 3 – Formação de um triglicerídeo (reação de condensação)



Fonte: Braga (2012)

A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. As gorduras apresentam aspecto sólido e os óleos líquidos. A Resolução nº20/77 do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. O termo gordura, contudo, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância.

As propriedades físicas e químicas das matérias graxas são determinadas pela natureza dos ácidos graxos que as constituem. A proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos é o que diferencia os óleos (líquidos) das gorduras (sólidas); triacilglicerídeos constituídos predominantemente por ácidos graxos saturados com número de átomos de carbonos maior ou igual a dez são sólidos. Os óleos, líquidos a temperatura ambiente, são constituídos em maior proporção por triglicerídeos formados em insaturados. (VIANI, 1996).

3.2.2 Composição e Estrutura dos Óleos e Gorduras

Ainda de acordo com Moretto e Fett (1989), os óleos e gorduras trazem como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias - os glicerídeos e os não glicerídeos. Os ácidos graxos livres (AGL), componentes naturais das gorduras, ocorrem em quantidades geralmente pequenas e, conforme Lehninger *et al.*, (1986), os ácidos graxos livres são ácidos graxos não esterificados, com um grupo carboxilato livre.

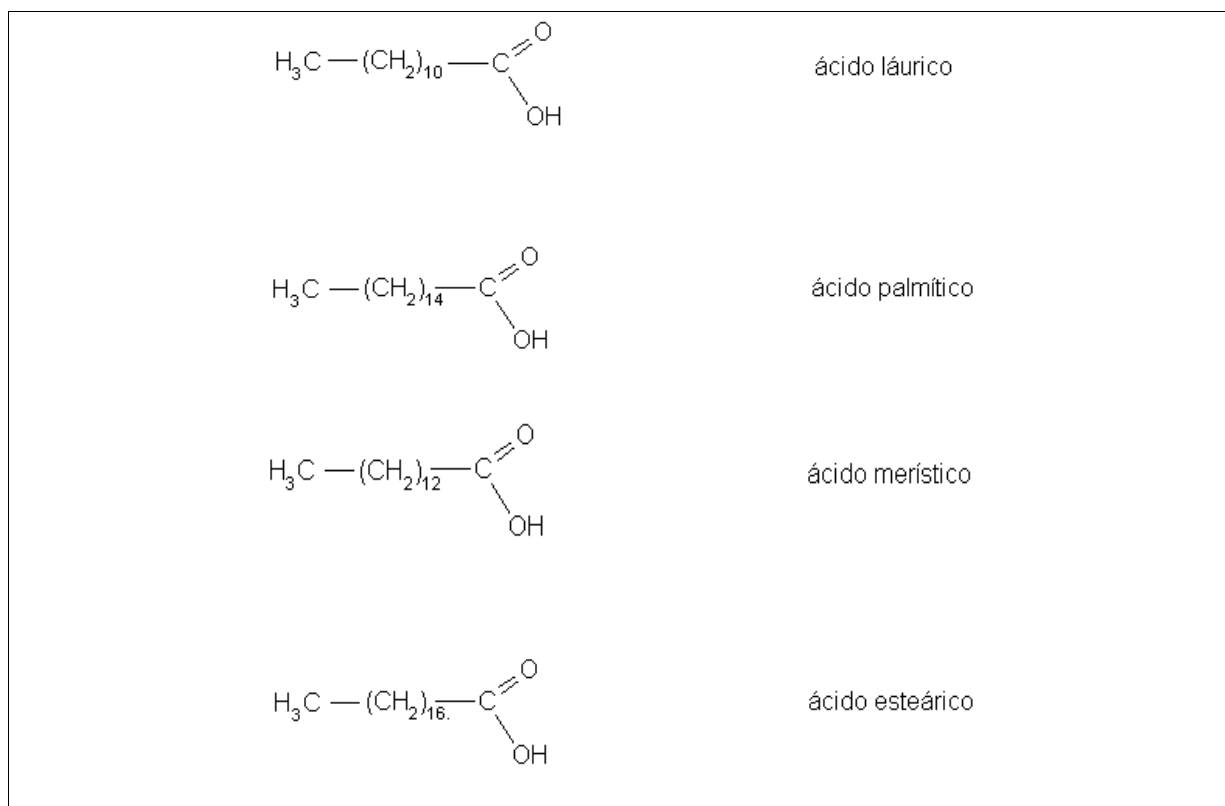
Os AGL têm, no entanto, uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos, e de certos não glicerídeos, que chegam a

representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras.

3.2.2.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa (figura 4), podendo ser saturados ou insaturados, dependendo de sua natureza. Os ácidos graxos ocorrem naturalmente nas gorduras e óleos vegetais, diferindo uns dos outros basicamente pelo número de átomos de carbono na sua cadeia e pela presença ou ausência de insaturações. A fórmula química R – COOH representa a estrutura genérica de um ácido graxo, onde (R) é uma cadeia carbônica longa e (– COOH) a carboxila. (MORETTO; FETT, 1989).

Figura 4 – Exemplos de ácidos carboxílicos



Fonte: Braga (2012)

Solomons (1996) define ácidos carboxílicos ou carboxilácidos como compostos orgânicos com um ou mais grupos carboxila (carbonila + hidroxila), simbolizado por (–CO₂H ou –COOH) ligados à cadeia carbônica. O grupo carboxila é

um dos grupos funcionais de presença mais ampla na Química e na Bioquímica. São substâncias polares, as suas moléculas formam fortes ligações hidrogênio umas com as outras e também com a água. Por isto, os ácidos carboxílicos têm, em geral, pontos de ebulição elevados e os de peso molecular baixo são apreciavelmente solúveis em água. À medida que o comprimento da cadeia aumenta, a solubilidade na água diminui.

Os grupos obtidos dos ácidos pela subtração da oxidrila do radical carboxila são denominados grupos acil (ou acila). Os ácidos carboxílicos exibem caráter ácido devido à ionização da carboxila. A força do ácido diminui com o aumento da cadeia carbônica. Isso acontece porque a cadeia empurra elétrons para a carboxila, aumentando sua densidade eletrônica e dificultando, em consequência, a saída (ionização) do H^+ . Em razão do caráter ácido, reagem com facilidade nas soluções aquosas de hidróxido de sódio, formando sais solúveis de sódio.

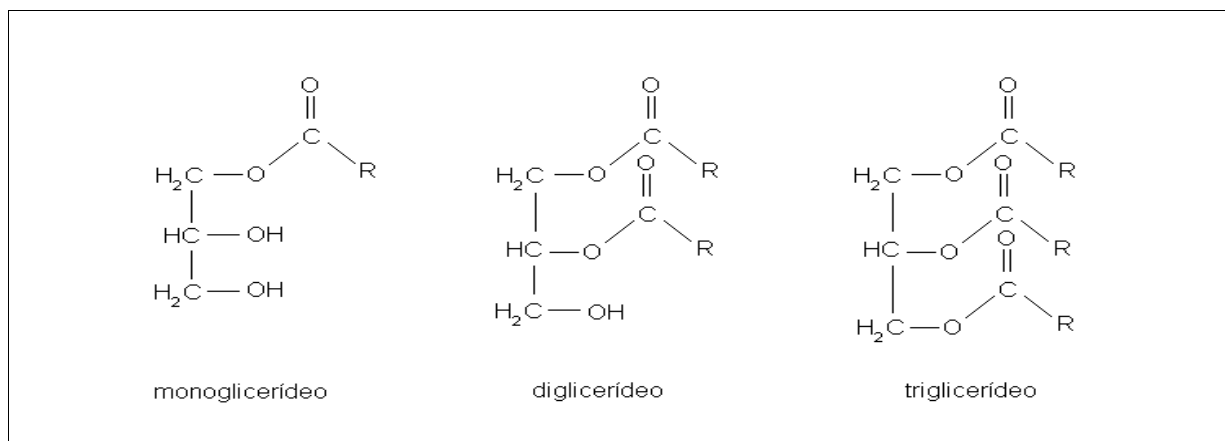
Os ácidos graxos de ocorrência natural nas gorduras, em geral, possuem longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo terminal, chamado grupo carboxila, característico dos ácidos orgânicos. Os ácidos graxos saturados são os que possuem todos os átomos de carbono da cadeia hidrocarbonada ligados a, pelo menos, dois átomos de hidrogênio.

Por outro lado, quando há uma ou mais duplas ligações, gerando carbonos ligados a um só átomo de hidrogênio, eles são chamados ácidos insaturados. Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. Os ácidos graxos de ocorrência natural, com poucas exceções, contêm número par de átomos de carbonos e apresentam uma cadeia hidrocarbonada reta, isto é, sem ramificações. São chamados ácidos graxos incomuns, aqueles com número ímpar de carbono ou de cadeia ramificada, ou ainda, sustentando certos grupos funcionais (-OH, -C=C, -CO), estes são encontrados em determinadas variedades de vegetais ou em microrganismos. Eles podem, contudo, ocorrer em quantidades raramente excedentes a 1 - 2% em gorduras animais.

3.2.2.2 Glicerídeos

São definidos como produtos da reação entre a molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos, sendo classificados em monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. (MORETTO; FETT, 1989). A figura 5 exprime a estrutura química dos glicerídeos.

Figura 5 – Estrutura química dos glicerídeos



Fonte: Braga (2012)

Os glicerídeos são ésteres de glicerol. Os ácidos graxos são produtos da hidrólise dos glicerídeos. Os óleos e graxas são quase sempre, uma mistura de triglicerídeos mistos, pois os demais constituintes aparecem em menores proporções, inferiores a 5%. É pequena a ocorrência de mono e diglicerídeos e de ácidos graxos livres nos óleos brutos. Reda e Carneiro (2007) também citam que, além de triglicerídeos, os óleos contêm vários outros constituintes presentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas.

3.2.2.3 Não Glicerídeos

Em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos; os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. Ainda na visão de Moretto e Fett (1989), dependendo da importância prática, os não glicerídeos são usualmente reunidos em seis grupos:

óleos e gorduras, ceras, hormônios esteroidais, colesterol, vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e os fosfatídeos.

Os fosfatídeos são os principais representantes dos não glicerídeos de principal ocorrência nos óleos brutos. Todos os óleos e gorduras brutos contêm uma variedade de fosfatídeos, nas moléculas dos fosfatídeos, há uma região de grande afinidade pela água (sítio hidrofílico e outra representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, hidrofóbica. Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfatídeos se insolubilizam no óleo. Nessa condição, facilmente são removidos (degomagem).

3.3 Gordura Animal - Óleo Proveniente de Peixe

3.3.1 Vísceras de Tilápia

Gorduras de origem animal também podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel. (LEBEDEVAS *et al.*, 2006). A maioria das gorduras naturais, como aquelas presentes em gorduras animais, são misturas complexas de triglicerídeos simples e mistos. Elas contêm grande variedade de ácidos graxos que diferem no comprimento da cadeia carbônica e no seu grau de saturação. (LEHNINGER *et al.*, 1986).

A tilápia (*Oreochromis niloticus*) é um peixe de água doce não natural do Brasil. Essa espécie foi introduzida no País em 1952. (GALLUCCI, 2008). É hoje a espécie mais popular, sendo cultivada em 22 países. Cerca de um terço da captura mundial de pescado não é empregada para o consumo direto na alimentação, pois é aproveitada como rações ou desperdiçada como resíduo. (ARRUDA, 2004).

Em recente pesquisa realizada no LARBIO, Dias (2009) encontrou os resultados mostrados na tabela 1 para a composição em ácidos graxos do óleo extraído de vísceras de tilápia. Ainda conforme a citada pesquisa, nas condições ótimas de extração do óleo das vísceras de tilápias, encontradas por ele, foram obtidos rendimentos de $50,3 \pm 3,3\%$ de óleo em relação a massa das vísceras, mostrando, assim, a grande quantidade de lipídeos presente nas vísceras de tilápia, colocando as vísceras de tilápia num patamar de material promissor de energia, emprego e renda.

Tabela 1 – 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
Erúcico (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)

Como já citado, Arruda (2004) exprime que o aproveitamento do resíduo (vísceras) pode trazer vantagens econômicas para a indústria, além de solucionar o problema para a eliminação desse resíduo.

Os resíduos (figura 6) produzidos pelas indústrias pesqueiras muitas vezes se tornam um sério problema ambiental, podendo gerar fontes poluidoras dos recursos hídricos - do solo e do ar. Estes resíduos podem ser aproveitados para o consumo humano e vestuários, em fertilizantes, entretanto, a maior parte se destina à produção de subprodutos, como ingredientes para ração animal. (STORI *et al.*, 2002).

Figura 6 – Resíduos (vísceras de tilápia)



Fonte: Braga (2012)

Recentemente, pesquisas realizadas pela Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), com o aproveitamento de resíduos gerados nas industriais de beneficiamento de tilápia, mostraram um bom resultado na produção de biodiesel. O óleo é extraído das vísceras do animal, uma parte que seria descartada. As pesquisas com tilápia surgem como alternativa justamente por utilizar a matéria-prima do peixe que não serve como alimento.

Os levantamentos feitos até agora apontam que, de cada peixe, 4,5% podem se transformar em biodiesel. Dele são extraídos 10% das vísceras, das quais 50% são óleo e cerca de 90% desse óleo podem se transformar em biodiesel. O aproveitamento dos resíduos desse peixe, além de contribuir com o potencial energético local como matéria-prima barata, também pode se tornar alternativa de renda às comunidades pesqueiras e criadores cearenses, além de auxiliar na redução da poluição local com o tratamento desses rejeitos. (AQUINO, 2010).

No contexto da produção de biodiesel, a opção pela matéria-prima pode ser bastante evidente se as diferentes opções foram agrupadas de acordo com os seus respectivos graus de pureza, especialmente em relação ao teor de ácidos graxos livres (AGL). Estes últimos não são transformados em biodiesel por transesterificação alcalina, o método mais convencional para a produção de ésteres metílicos de triglicerídeos. Em razão deste fator, matérias-primas que contêm teores significativos de AGL requerem processamento distinto do empregado em óleos e gorduras refinados para a produção de biodiesel. Assim, a esterificação ou a remoção de AGL é de vital importância, porque estes componentes podem comprometer os motores e sistemas de combustível. Todas as atuais especificações de qualidade do biodiesel têm limites estritos para o teor permitido de AGL. (KNOTHE *et al.*, 2006).

Nenhuma exigência especial é requerida quando matérias-primas com baixos teores de AGL (menor ou igual a 0,5%) são empregados para a produção de biodiesel. Geralmente, há uma correlação direta entre a qualidade do lipídeo, medido como o inverso de seu teor em AGL, e o custo do processo. Assim, existem diretrizes econômicas que justificam a escolha de matérias graxas ricas em AGL. (KNOTHE *et al.*, 2006).

Por fim, do ponto de vista químico, os óleos e gorduras, triglicerídeos de ácidos graxos ou triésteres do glicerol, podem ser convertidos em produtos de grande valor agregado, tais como substâncias combustíveis (biodiesel), lubrificantes,

solventes, adesivos, surfactantes, agroquímicos, plastificantes-polímeros, entre outros produtos. As propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras estão relacionadas diretamente com o número e a estrutura química dos ácidos graxos ligados ao glicerol, assim como o grau de saturação dos ácidos graxos e comprimento da cadeia carbônica. (WAGNER, 2001).

3.4 Aspectos Gerais do Processo de Produção de Biodiesel

De acordo com Ma (1999), existem quatro rotas principais para a produção de biodiesel: utilização direta e misturas, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. A estas quatro rotas podem ser acrescentadas, na rota da transesterificação, a produção próxima ao ponto supercrítico, transesterificação enzimática e a esterificação. (DE BONI, 2008).

A transesterificação alcalina é, sem dúvida, o processo mais utilizado industrialmente. Os elevados rendimentos em pouco tempo o tornam mais atrativo. (COSTA, 2004).

3.4.1 Processo de Produção via Reação de Transesterificação

O processamento químico ocorre pela reação de triglicerídios com três moléculas de álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar monoésteres alquílicos e glicerol como coproduto (MEHER *et al.*, 2006). Esta reação, denominada transesterificação ou alcoólise, requer o uso de um catalisador, que pode ser ácido, básico (NaOH ou KOH) ou enzimático. (FANGRUI *et al.*, 1999). Por ser reversível, é conduzida na presença de excesso estequiométrico de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação do éster (BOURNAY *et al.*, 2005; TASHTOUSH *et al.*, 2004; BARNWAL *et al.*, 2005).

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa do que a reação via etanol. O metanol é mais reativo do que o etanol, por motivos físicos e químicos (cadeia curta e polaridade), tornando-o menos solúvel na fase éster, facilitando o processo de separação do glicerol a partir do éster. (HOLANDA, 2006).

Fundamentalmente, existem sete variáveis que podem afetar a reação de transesterificação: acidez e umidade das matérias-primas, tipo e concentração do

catalisador, razão molar álcool/óleo, tempo de reação, temperatura e intensidade de agitação da mistura reacional. (LEUNG; GUO, 2006; DEMIRBRAS, 2009).

3.4.2 Etapas do Processo de Produção do Biodiesel

3.4.2.1 Preparação da Matéria-Prima/Pré-Tratamento de Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras recém-extraídos de animais ou similares a oleaginosas denomina-se brutos ou crus. Além dos óleos e gorduras serem misturas de triglicerídeos diferentes, contêm quantidades variáveis de outras substâncias presentes naturalmente, como ácidos graxos livres, proteínas, fosfolipídeos, fosfatídeos, ceras, resinas e pigmentos (LAWSON, 1994).

A maior parte do biodiesel produzido emprega óleos e gorduras semi-refinados com boas características de acidez e umidade. Existe, no entanto, grande quantidade de óleos e gorduras com elevados índices de acidez, umidade, gomas e outras impurezas que afetam a transesterificação alcalina. (DIAS, 2009).

Para o óleo que será usado como matéria-prima para produzir biodiesel, o objetivo do refino é a remoção de produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, pois a presença de contaminantes no produto final pode deteriorar o combustível, prejudicando o motor. A etapa de refino remove do óleo bruto os seguintes componentes. (MORETTO; FETT, 1989):

- a) substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- b) ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) corantes tais como clorofila, xantofila, carotenóides;
- d) substâncias voláteis como hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos; cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- e) substâncias inorgânicas tais como: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros; e
- f) umidade.

As principais etapas do refino de óleos e gorduras são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização.

a) A degomagem consiste na primeira etapa do processo de refino utilizado nos óleos/gorduras, que tem como finalidade remover destes os fosfatídeos/gomas, proteínas e substâncias coloidais. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais são facilmente hidratáveis na presença da água, estando ambos a uma mesma temperatura, e tornam-se insolúveis no óleo, o que facilita a sua remoção.

Os fosfolipídeos encontram-se presentes nos óleos brutos sob as formas hidratáveis e não hidratáveis. Cerca de 90% dos fosfolipídeos podem ser removidos dos óleos mediante a degomagem com água. Já os 10% restantes fazem parte dos não hidratáveis, que são removidos dos óleos mediante degomagem ácida, que consiste em adicionar ácido fosfórico ou cítrico ao óleo.

b) A neutralização é a adição aquosa de álcalis, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou, às vezes carbonato de sódio, que elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como impurezas (proteínas, ácidos oxidados, fosfatídeos, produtos de decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo. Sua principal finalidade é eliminar a acidez do óleo, que pode variar de 0,5 a 40% do óleo bruto;

c) O branqueamento é feito mediante adsorção das impurezas por argilas especiais à base de silicato de alumínio hidratado ou argilas ácido-ativadas. A argila é misturada com o óleo, ficando um determinado tempo em contato com ele e depois removida por filtração;

d) A desodorização, última etapa do processo de refino de óleos e gorduras, tem como finalidade a remoção de substâncias que dão ao produto odor desagradável. Quando aquecido em alta temperatura, o óleo desprende uma fração volátil de cheiro desagradável, constituída principalmente de ácidos graxos livres. A desodorização, feita em alta temperatura e alto vácuo, remove estes materiais, tornando o óleo mais resistente à alta temperatura, sem cheiro e com o paladar mais agradável;

e) A “winterização” ou fracionamento consiste em cristalizar a baixa temperatura e separar depois, por filtração ou centrifugação, os triglicerídeos de ponto de fusão relativamente elevado. Esta técnica é utilizada para óleos ricos em triglicerídeos saturados e é também chamada de fracionamento, porque permite separar frações lipídicas de

propriedades diferentes como as oleínas e as estearinas, no processo de lavagem do biodiesel. (CHEFTEL, 1976).

3.4.2.2 Caracterização Físico-Química de Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são caracterizados por meio de determinações físico-químicas, geralmente chamadas índices, pois são expressões de suas propriedades físicas ou químicas e não as porcentagens dos seus constituintes.

São determinados os índices de acidez, iodo, saponificação e peróxido, seguindo-se os procedimentos estabelecidos por normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Official Methods of Analysis (AOAC), American Society of Testing and Materials (ASTM), Instituto Adolfo Lutz (IAL) e Tecnologias Bioenergéticas LTDA (TECBIO).

Os índices determinados devem estar dentro dos padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por intermédio da Resolução nº 42, de 20/03/2008. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados. Os métodos cromatográficos em fase gasosa são aplicados para o conhecimento da composição dos ácidos graxos desses compostos. (IAL, 2005):

- a) Índice de acidez: corresponde ao número de miligramas (mg) de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 grama (g) de uma amostra de óleo ou gordura (mg KOH/g), sendo essa acidez reflexo da presença de ácidos graxos livres (AGL) na amostra. A reação ocorrida durante a determinação é uma neutralização simples, os AGL reagem com a base titulante hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), formando sais e água;
- b) Índice de saponificação: indica a quantidade de base a ser utilizada para saponificar completamente o óleo, sendo definido a quantidade em (mg) de KOH requerido para saponificar um (g) de óleo ou gordura. O método baseia-se na titulação com ácido clorídrico de uma quantidade de óleo ou gordura que foi aquecida com solução aquosa de álcali (soda cáustica ou potassa cáustica) e tenha sido formado glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões);
- c) Índice de peróxido: é definido como a medida da quantidade de substâncias, em termos de miliequivalentes (meq) de peróxido por 1000 gramas (g) de amostra, que oxidam o iodeto de potássio (KI) nas condições do teste. Estas substâncias são consideradas como peróxidos ou outros produtos similares provenientes da oxidação de gorduras;
- d) Índice de iodo: medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios acontece nas ligações etilênicas dos ácidos graxos;

3.4.2.3 Reação de Transesterificação

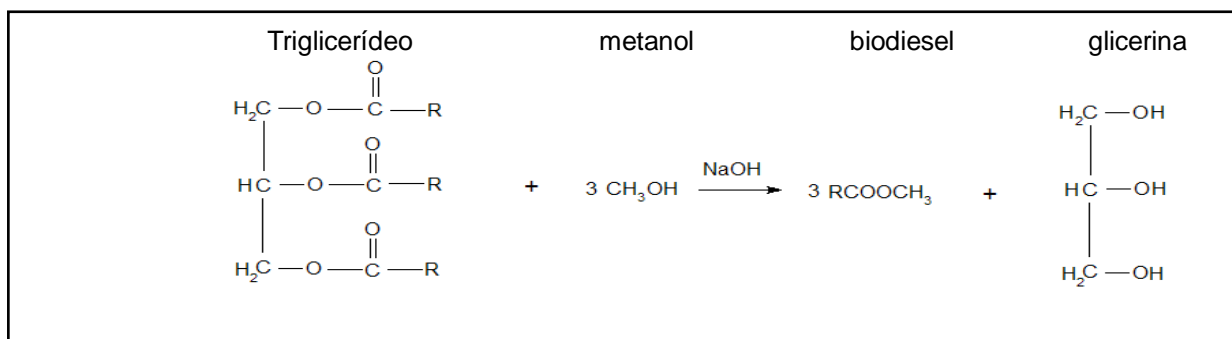
Depois da determinação dos índices que caracterizaram o óleo extraído e pré-tratado, e estando esse óleo dentro das especificações estabelecidas pela (ANP, 2008), é que o óleo pode ser empregado para a produção do biodiesel.

A transesterificação (figura 7) pode ser descrita como reação orgânica, na qual um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, sendo esta

uma reação química de equilíbrio. Na álcoolise de óleos vegetais e gorduras animais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido forte ou de uma base, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerina ou glicerol. O processo global é uma sequência de três reações sucessivas e reversíveis, em que di e monoglicerídeos são formados como intermediários. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

A glicerina, coproduto da reação de transesterificação, é um líquido incolor de alta viscosidade e alto poder de ebulição, o qual encontra amplo espectro de aplicações. Na indústria alimentícia, é usada como estabilizante, antioxidante, umectante e emulsificante. Na indústria farmacêutica, encontra uso em cosméticos e medicamentos. Na indústria química, é utilizada na obtenção de resinas e poliésteres. (ARRUDA *et al.*, 2007).

Figura 7 – Reação genérica da transesterificação rota metílica



Fonte: Knothe *et al.* (2006)

A reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém, a presença de catalisador (tipicamente um ácido forte ou base) acelera consideravelmente a velocidade de ajuste do equilíbrio e, para se obter um alto rendimento, o álcool deve ser usado em excesso. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998: JORDAN; GUTSCHE, 2001).

A composição do sistema de equilíbrio da reação de transesterificação pode ser influenciada por fatores como a pureza dos reagentes, a razão molar álcool/óleo e a temperatura de reação, que atuam isoladamente ou em conjunto. O tipo de catalisador influi na velocidade de ajuste do equilíbrio. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; FANGRUI *et al.*, 1999).

Considerando reações de transesterificação catalisadas por bases, observa-se que o rendimento cai abaixo de 90%, quando a concentração de ácidos

graxos livres é superior a 5%, em decorrência da formação de sais de ácidos graxos no meio reacional. (CANACKI, 1999).

3.4.2.4 Separação de Fases

Logo após a reação de transesterificação, a mistura se separa em duas fases. A fase sobrenadante contém o biodiesel, e a inferior contém a glicerina. Além dos produtos principais, o biodiesel e a glicerina, as duas fases contêm várias impurezas que necessitam ser removidas.

3.4.2.5 Recuperação e Desidratação do Álcool

A recuperação do álcool sucede em um sistema de destiladores, obtendo-se, com isso, uma solução aquosa do álcool com uma concentração que depende da matéria-prima utilizada e da natureza do álcool. Tal solução será então enviada para a etapa de desidratação do álcool.

Conforme já descrito, o álcool empregado na reação de transesterificação, seja o álcool metílico ou o álcool etílico, é utilizado em excesso com relação às necessidades estequiométricas da reação. Desta forma, os excessos constituem sobras presentes nas fases resultantes da reação.

Tais excessos ou sobras são recuperados por evaporação, seguida de condensação, resultando álcool com significativo teor de água. Na condição de álcool hidratado, torna-se imperiosa a sua desidratação para que possa ser reciclado para a reutilização no processo.

3.4.2.6 Etapas da Purificação do Biodiesel

3.4.2.6.1 Purificação – Lavagem Aquosa

A purificação do biodiesel é realizada por lavagem aquosa. A lavagem ocorre em três estágios e tem como objetivo extrair traços de glicerina, catalisador, álcool, tri-, di-, mono-glicerídeos e reduzir o teor de sabão, obtido da reação de saponificação entre o catalisador e o óleo. Tal processo é realizado por meio da

adição de água ao biodiesel produzido, ambos a uma temperatura controlada, agitação e separação por decantação.

Na primeira lavagem, a fase aquosa é opaca, pois a água adicionada arrastou a glicerina remanescente na fase éster e outras impurezas. As segundas (2ª) e terceiras (3ª) águas de lavagem são límpidas e transparentes, confirmando a necessidade de se promover a purificação do biodiesel após a reação de transesterificação.

3.4.2.6.2 Desumidificação – Secagem

A etapa de secagem consiste em remover água do biodiesel. Após os três estágios de lavagem, o biodiesel é submetido a um tratamento ácido com o objetivo de hidrolisar os traços de sabões ainda existentes. Dos sabões hidrolisados, obtêm-se ácidos graxos (solúveis ao biodiesel) e sal inorgânico. A secagem do biodiesel se dará por desumidificação e filtração. Antes da filtração, o biodiesel lavado e purificado é transferido a um desumidificador, objetivando extrair quaisquer traços de umidade.

3.5 Efluentes do Biodiesel e o Meio Ambiente

Apesar de o biodiesel ser considerado ambientalmente limpo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em 2002, alertava para o fato de taxa de emissão de NO_x (também responsável pelas chuvas ácidas) pode aumentar entre 10 % a 20%, dependendo da composição química do biodiesel em relação ao diesel comum. (VICHI; MANSOR, 2009).

Outro problema ambiental ocorre quando se faz uso de metanol na síntese do biodiesel, que produz resíduos tóxicos na etapa de lavagem. Desta maneira, a água de lavagem, proveniente desta própria lavagem do biodiesel, é um efluente rico em metanol, além de outros subprodutos, que são descartados sem nenhum tipo de tratamento. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de avaliação difícil, por causa da variedade de compostos oriundos da matéria-prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo. (GRANJEIRO, 2009).

Segundo De Boni *et al.*, (2007), em geral, as águas resultantes do processo de biodiesel, se apresentam quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico.

Alternativamente ao uso da água, a lavagem pode ser feita empregando adsorventes ou resinas de troca iônica. Novas rotas de transesterificação, como, por exemplo, o uso de catalisadores enzimáticos empregando lípases extracelulares é usado na tentativa de superar os problemas associados à catálise homogênea alcalina, pois o biodiesel obtido enzimaticamente poderia ser usado diretamente sem a necessidade de nenhuma purificação. (DE BONI *et al.*, 2007),

Mesmo, porém, com os mais recentes avanços tecnológicos no sentido de se obter biodiesel que não exija purificação mediante a lavagem com água, estes ainda são economicamente inviáveis. Levando-se em consideração o fato de que a etapa de lavagem do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, resta clara a relevância de caracterização das águas resultantes do processo de lavagem. (GRANGEIRO, 2009).

Ainda segundo a mesma autora, acompanhando a tendência de pesquisas com vista a viabilizar o uso de novas matérias-primas, rotas alternativas de transesterificação, os pesquisadores, também se questionaram sobre qual seria um destino adequado para os efluentes da produção de rotas diferentes de biodiesel, no contexto laboratorial.

Na tentativa de obter respostas, foi feita uma pesquisa em periódicos especializados. O resultado mostrou que a maioria dos artigos científicos sobre biodiesel apenas cita o problema da geração de efluentes. (DABDOUB *et al.*, 2009).

No Brasil, somente um artigo foi publicado considerando formas de tratamento para este tipo de efluentes. (DE BONI *et al.*, 2007).

Goldani *et al.* (2008) realizaram diferentes tipos de tratamentos-testes em águas de lavagem, na tentativa de atingir índices não somente para descarte em algum corpo d'água, mas também para reaproveitamento no próprio processo. Para isso, o pesquisador adotou os seguintes procedimentos: adição de ácido acético (solução 0,01%), lavagem com água quente, utilização de filtros constituídos de areia grossa, areia fina e britas de tamanhos diferentes, além da utilização de papel-filtro entre as camadas formadas por esses materiais. Outro procedimento adotado na realização do tratamento da água de lavagem foi a realização de um jar test, para

definir qual a dosagem ótima/econômica quando usados os agentes flocculantes, sulfato de alumínio e sulfato ferroso.

Por meio dos testes realizados, Goldani *et al.* (2008) perceberam que existem meios executáveis de se tratar um resíduo com alta carga poluidora como este. Além disso, o tratamento químico com agentes flocculantes mostrou-se economicamente viável, porquanto, que para uma indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000 litros (L), o custo de tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa, além da possibilidade de reúso da água tratada no próprio processo.

O lançamento de efluentes diretamente em corpos hídricos sem tratamento prévio, ou ainda tratados de maneira incorreta, é considerado hoje uma prática condenável.

Para a avaliação do impacto e da eficácia das medidas de controle, é necessária a quantificação das cargas poluidoras afluentes ao corpo d'água. De acordo com a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA, o art. 3º diz:

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os padrões de lançamento de efluentes de qualidade de corpos receptores, objetivando a preservação dos corpos d'água. Os mais graves problemas que afetam a qualidade da água de rios e lagos decorrem de vários fatores, dentre os quais, o tratamento inadequado de águas residuárias.

A classificação dos corpos d'água é estabelecida pela legislação ambiental, mais precisamente pela Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. As águas são divididas em três grandes categorias - doces, salinas e salobras. Em relação às águas doces tem-se:

Classe I: destinam-se ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas, à criação natural e/ou intensiva de espécies (aquicultura).

Classe II: são destinadas ao abastecimento doméstico, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, à criação natural e/ou intensiva de espécies.

Classe III: são destinadas aos usos de abastecimento doméstico, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, a dessedentação de animais.

Classe IV: à navegação, harmonia paisagística e aos usos menos exigentes.

Os efluentes brutos devem ser conduzidos a um sistema de tratamento adequado antes de seus lançamentos em corpos receptores. Para caracterização, tanto da quantidade, quanto da qualidade dos afluentes (efluentes brutos) à Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), é necessária a análise dos parâmetros estabelecidos como parâmetros de controle de qualidade, assim, como também, quais devem ser os procedimentos e os reagentes adequados para o tratamento.

O tratamento físico-químico é a opção mais indicada nas indústrias que geram resíduos líquidos tóxicos, inorgânicos ou orgânicos não biodegradáveis.

Normalmente, o tratamento biológico é menos dispendioso, baseando-se na ação metabólica de microrganismos, especialmente bactérias, que estabilizam o material orgânico biodegradável em reatores compactos e com ambiente controlado.

De acordo com a resposta técnica - meio ambiente, reciclagem e tratamento de resíduos do Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT, 2009) - para processos que geram efluentes na lavagem, como no processo de lavagem do biodiesel, o tratamento indicado é o físico-químico com sistema de eletrólise. A demanda biológica de oxigênio (DBO) desse tipo de efluente é na faixa de 3.000,0 a 4.000,0 mg O₂/L, enquanto a demanda química de oxigênio (DQO) é de 60.000,0 a 80.000,0 mg O₂/L e os principais componentes do efluente de lavagem do biodiesel são ácidos, bases e sais.

3.6 Águas de Lavagem

As águas de lavagem ou agente de purificação, segundo De Boni (2008), são as águas de arraste resultantes da adição da água usada para lavar/purificar o biodiesel. Portanto, é um resíduo (efluente) com alta carga poluidora orgânica, pois a água extrai, em função da sua maior afinidade, as impurezas, ou seja, tudo o que não reagiu e ficou contido no biodiesel produzido.

As águas de lavagem são compostas por uma mistura de sabão (sais orgânicos), glicerina, ácidos graxos (tri-, di- e monoglicerídeos), traços de metanol, traços do catalisador, cátions metálicos e outros produtos hidrossolúveis que ainda estejam presentes. (GOLDANI *et al.*, 2008).

3.6.1 Sabões - Sais Orgânicos

O sabão é um sal formado pela reação de gorduras ou óleos com hidróxido de sódio ou de potássio (reação de um ácido com uma base). O sal formado pela reação de saponificação possui característica básica, pois deriva de uma reação entre uma base forte e um ácido fraco (ácido graxo). As moléculas que constituem o sabão possuem características polar extremidade ($-\text{COONa}^+$) e apolares (cadeia carbonada)

O sabão pode ser formado por dois mecanismos diferentes - pela hidrólise do triacilglicerol e pela neutralização dos ácidos graxos livres. Os sabões de potássio e sódio comportam-se de forma diferente. O primeiro permanece suspenso na camada de éster formada e não se mistura com o glicerol. O sabão de sódio, ao contrário, decanta e facilita a solubilização do biodiesel no glicerol, favorecendo a formação de emulsões. (LEUNG *et al.*, 2006).

Estas moléculas, quando entram em contato com líquidos, polares ou apolares, dissolvem-se, interagindo com as moléculas desse líquido. Ocorre, pois, uma redução do número de interações das moléculas do líquido dissolvente e, como consequência, reduz-se amplamente sua tensão superficial. Por esse motivo, sabões são chamados de substâncias tensoativas. A tensão superficial é uma propriedade dos líquidos que se relaciona intimamente com as forças de atração e repulsão entre as moléculas. (RITTNER, 1995).

3.6.2 Cátions Metálicos Sódio (Na) ou de Potássio (K)

Conforme Hoydonckx *et al.* (2004), a transesterificação dos triglicerídeos é conduzida em presença de catalisadores em condições que podem ser homogêneas ou heterogêneas, Nos processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácido ou alcalino.

Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos e os metóxidos de sódio e potássio (SUAREZ *et al.*, 2007).

Os catalisadores básicos são os mais utilizados na produção do biodiesel, pois aumentam a velocidade da reação e permitem que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão. A formação de sabão, entretanto, produz emulsões e diminui o rendimento da reação. (VICENTE *et al.*, 2004).

A utilização de metóxidos (solução metanólica de hidróxido de sódio ou potássio) tem a vantagem de promover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto os hidróxidos, além da neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos, diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos. Como desvantagem, os alcóxidos exibem a dificuldade de manipulação, uma vez que são mais higroscópicos do que os hidróxidos, além de mais caros. (BONDIOLI, 2004).

Na reação de formação do catalisador, o elétron do anion hidróxido ataca o hidrogênio da hidroxila do metanol, quebrando a ligação (O – H), produzindo água e o aniôn metóxido. O metóxido (NaOMe), por sua vez, é o catalisador propriamente dito de produção dos ésteres lineares (biodiesel). Seu elétron em excesso ataca as moléculas do óleo, deslocando a glicerina. Paralelamente, a hidroxila em equilíbrio e o metóxido competem entre si, forçando uma reação indesejada de saponificação. (HOLANDA, 2006).

3.7 Parâmetros Seleccionados para Caracterização Físico-Química das Águas de Lavagem

Com base na composição dos compostos dos reagentes empregados para a produção do biodiesel e dos produtos obtidos, que são compostos orgânicos, e em alguns parâmetros importantes para o controle de qualidade dos efluentes a serem lançados, estabelecidos pela Resolução nº 430/2011, foram seleccionados para a caracterização físico-química das águas de lavagem os seguintes parâmetros: pH, amônia total, fósforo total, demanda química de oxigênio (DQO), teor de metanol e substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas).

3.7.1 pH

A medição do pH é um dos parâmetros mais importantes e frequentes na química e nas análises de águas e efluentes. (APHA, 2005).

No tratamento de efluentes por processos químicos ou biológicos, o pH deve ser mantido em faixas adequadas ao desenvolvimento das reações químicas ou bioquímicas do processo. (SANTOS, 2007).

Em águas naturais, é um parâmetro essencial para a flora e fauna aquáticas, representa a concentração de íons hidrogênio (H^+) dando uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. A faixa de pH é de 0 a 14. Pode ser causado por sólidos e gases dissolvidos provenientes da dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese. (VON SPERLING, 2005).

O grupo carboxila ($-COOH$) dissocia-se liberando um íon hidrogênio para a solução. A amônia combina-se diretamente com os íons hidrogênio. Outras bases, como o hidróxido de sódio, reduzem o número de íons de maneira indireta, por produzirem íons (OH^-) que então se combinam diretamente com os íons (H^+), formando H_2O .

3.7.2 Amônia Total: Grupos Químicos (C – N) – Aminoácidos

Pelo fato de o nitrogênio ser um constituinte natural de proteínas e muitos outros compostos biológicos, é um componente presente nas águas de lavagem. E merece atenção especial, não somente por ser um nutriente indispensável para o crescimento de microrganismos responsáveis pela depuração biológica, como também por possibilitar o desenvolvimento de microalgas e plantas aquáticas (eutrofização) e subsequente comprometimento da qualidade dos corpos receptores. (SANTOS, 2007).

Dentre os compostos nitrogenados dissolvidos na água, encontra-se uma forma ionizada NH_4^+ denominada íon amônio e outra não ionizada, NH_3 , amplamente conhecida como amônia, As duas formas juntas constituem a amônia total ou nitrogênio amoniacal. (SBRT, 2009).

Dentre os compostos biológicos que contêm o nitrogênio, estão as aminas e as amidas. As aminas são compostos derivados da amônia (NH_3) pela substituição

de um, dois ou três hidrogênios por grupos alquila ou arila. As aminas classificam-se como primárias, secundárias ou terciárias, com base no número de grupos orgânicos ligados ao nitrogênio. As amidas são compostos derivados da NH_3 pela substituição de um hidrogênio por um grupo acila. O grupo funcional das amidas é ($-\text{CONH}_2$). As aminas em água combinam-se com um íon H^+ e ficam carregadas positivamente. Ao contrário das aminas, as amidas não possuem cargas elétricas quando em água. (ALBERTS *et al*, 2010).

As funções aminas e amidas estão presentes nos aminoácidos, que, segundo Robertis *et al.* (1981), são as unidades constituintes das proteínas. As proteínas, além de constituírem o componente celular mais abundante, são as moléculas mais diversificadas estrutural e funcionalmente.

Os aminoácidos presentes nas células animais originam-se das proteínas dietárias exógenas e das proteínas endógenas. As proteínas das dietas contribuem com cerca de $\frac{1}{4}$ dos aminoácidos presentes no organismo, e as proteínas endógenas, com os $\frac{3}{4}$ restantes. (MAZZOOO; BAYARDO, 1990).

Essas moléculas são degradadas até aminoácidos. O aminoácido é um ácido orgânico no qual o carbono próximo ao grupo ácido ($-\text{COOH}$), denominado carbono alfa, está também ligado a um grupo básico ($-\text{NH}_2$). Além disso, o carbono alfa está ligado a uma cadeia lateral (R) diferente em cada aminoácido. As propriedades dos diversos aminoácidos dependem da composição química de suas cadeias laterais. Os aminoácidos mais comuns são agrupados conforme suas cadeias laterais sejam ácidas, básicas, polarizadas não carregadas e apolares. São comumente unidos por uma ligação amida denominada ligação peptídica. (MARZZOOO; BAYARDO, 1990).

. De acordo com Solomons (1996), os aminoácidos podem ser sintetizados por todos os organismos vivos, animais e vegetais. Muitos animais superiores, contudo não têm a capacidade de sintetizar todos os aminoácidos necessários às suas proteínas. Estes animais superiores exigem que certos aminoácidos façam parte obrigatória das respectivas dietas alimentares.

3.7.3 Fósforo Total: Grupos Químicos ($\text{C} - \text{PO}_4^{3-}$) - Fosfolipídeos

Está presente nos compostos biológicos (fósforo orgânico) e, por ser um nutriente, quando em excesso, causa a proliferação exagerada de algas na zona

fototrófica do corpo hídrico e conseqüente diminuição do oxigênio dissolvido. Em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos, são lipídeos que contêm fosfato em sua molécula, além de ácidos graxos e um álcool.

Os fosfolipídeos são compostos anfipáticos, pois têm sua molécula constituída de uma região com caráter hidrofílico e uma região com caráter hidrofóbico. Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfatídeos se insolubilizam no óleo. Nessa condição, facilmente são removidos (degomagem). (MORETTO; FETT, 1989).

Nos fosfolipídeos, dois dos grupos (-OH) do glicerol são ligados a ácidos graxos, enquanto o terceiro grupo (-OH) é ligado ao ácido fosfórico. O fosfato é ainda ligado a um dos vários pequenos grupos polares (alcoóis). (ALBERTS *et al.*, 2010).

O fósforo também faz parte da composição dos glicerofosfolipídeos, também chamados fosfoglicerídeos, que são derivados do ácido fosfórico, nos quais dois ácidos graxos estão ligados por meio de ligação éster aos primeiro e segundo átomos de carbono do glicerol e um grupo fortemente polar ou eletricamente carregado está ligado por ligação fosfodiéster ao terceiro carbono. (LEHNINGER *et al.*, 1986).

3.7.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é a demanda total de oxigênio (O_2), devido a substâncias não biodegradáveis somadas as biodegradáveis. É usada como uma medida do oxigênio equivalente à quantidade de matéria orgânica presente numa amostra, que é susceptível a oxidação por um forte oxidante químico. Embora o resultado obtido no teste de DQO seja uma indicação indireta do teor da matéria orgânica presente, é um parâmetro indispensável na caracterização da qualidade de esgotos domésticos e efluentes industriais. A DQO não determina a concentração de substâncias orgânicas específicas e individuais, mas sim o consumo de oxigênio do conjunto dos compostos orgânicos. (PIVELI, 2005).

Os compostos orgânicos, quando lançados na forma de efluentes não tratados, causam depleção da concentração de oxigênio nos recursos hídricos, por serem oxidados em dióxido de carbono (CO_2) e água, mediante a ação de

microrganismos. A presença de matéria orgânica biodegradável no meio aquático pode causar a destruição da fauna ictiológica e de outras espécies aeróbias em razão de consumo do oxigênio dissolvido pelos organismos decompositores. (BRAGA *et al.*, 2005).

3.7.5 Álcool Metílico ou Metanol: Grupos Químicos (C – O)

Na água doce ou salgada, o metanol pode ter efeitos muito prejudiciais a vida aquática. Em águas residuárias tem efeito tóxico em bactérias, retardando o processo de digestão.

O álcool é o principal insumo para produção de biodiesel, sendo o metanol o álcool mais utilizado. Em volume, ele representa cerca de 10-15% de insumos consumidos durante a reação. Por esta razão, está presente nas águas de lavagem. Os alcoóis são compostos químicos orgânicos derivados de hidrocarbonetos cujas moléculas têm um ou mais grupos hidroxila (OH) ligados diretamente a átomos de carbono saturados. O átomo de carbono saturado pode ser o de um grupo alquila simples (R – OH). O grupo funcional hidroxila é responsável pelas propriedades químicas desses compostos. (SOLOMONS, 1996).

O metanol é completamente miscível em água. A solubilidade dos alcoóis na água diminui gradualmente à medida que aumenta a parte hidrocarbônica da molécula.

3.7.5.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem a separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes de misturas complexas. É um método físico de separação, onde os componentes são distribuídos em duas fases, estacionária e móvel. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.7.6 Óleos e Graxas

Nas águas naturais, os óleos e graxas acumulam-se nas superfícies, podendo trazer sérios problemas ecológicos por dificultar as trocas gasosas que ocorrem entre a massa líquida e a atmosfera, especialmente a de oxigênio. (PIVELI, 2005).

Na matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, óleos e gorduras são, quase sempre, uma mistura de triglicerídeos mistos, pois os demais constituintes aparecem em menores proporções, inferiores a 5%. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma cadeia carbônica, geralmente, com número par de carbono, sem ramificações, podendo ser saturado, conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar, e a cadeia carbônica é a parte apolar. Se estiver livre, o grupo carboxila de um ácido graxo pode ionizar-se, entretanto, geralmente ele está ligado a outros grupos para formar ésteres. Constituem lipídeos apolares, pois as regiões polares de seus precursores desaparecem na formação das ligações éster. Assim, os ácidos graxos têm uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica e, quando em água, eles podem formar um filme na superfície, ou então miscelas. (ALBERTS *et al.*, 2010).

Na determinação de óleos e graxas, não se mede a quantidade de uma substância específica, mas sim um grupo de substâncias com características físicas semelhantes que sejam solúveis em hexano. Consideram-se, portanto, como óleos e graxas, os hidrocarbonetos, ácidos graxos, sabões, gorduras, ceras, óleos e todo e qualquer material extraído pelo solvente de uma amostra acidificada e que não seja volatilizado durante as manipulações analíticas.

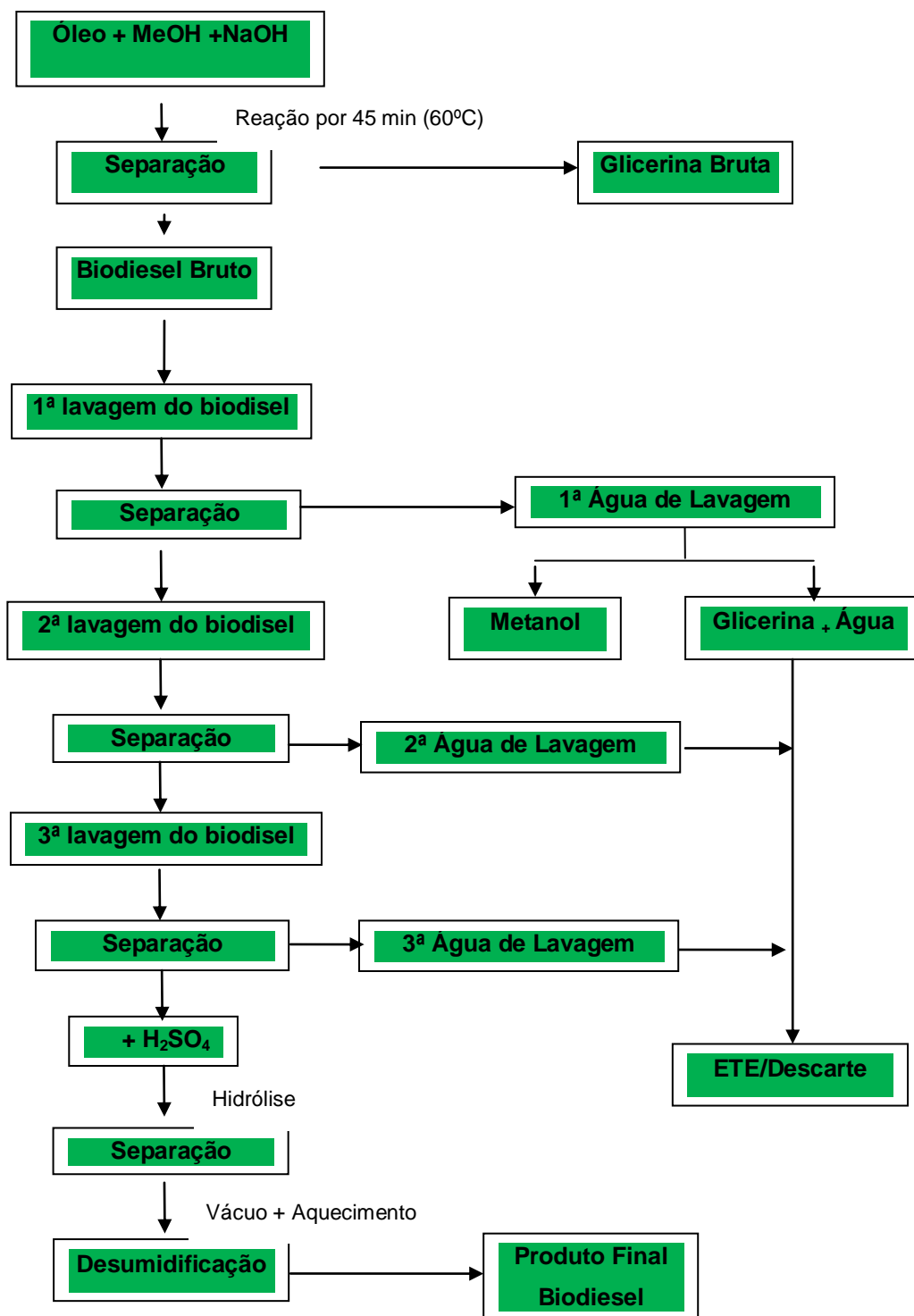
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Referência em Biocombustíveis (LARBIO) – Professor Expedito de Sá Parente e no Laboratório de Química Ambiental (LQA) da NUTEC. A NUTEC possui atualmente uma usina de produção de biodiesel em batelada

Para a obtenção das amostras - as águas de lavagem, foco deste estudo - 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 (com a prévia remoção dos ácidos biliares) como matéria-prima, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador e metanol (CH₃OH) como agente transesterificante.

O diagrama esquemático expresso na figura 8 mostra as etapas gerais adotadas para produção do biodiesel e obtenção das águas de lavagem.

Figura 8 – Processo de produção de biodiesel



4.1 Obtenção da Matéria-Prima - Extração do Óleo de Vísceras de Tilápia

A extração do óleo das vísceras de tilápia foi realizada mensalmente no LARBIO, na usina de biodiesel do NUTEC. A figura 9 ilustra as vísceras de tilápia com remoção prévia dos ácidos biliares, e a figura 10, a extração do óleo.

Figura 9 – Vísceras



Fonte: Braga (2012)

Figura 10 – Extração do óleo



Fonte: Braga (2012)

O óleo obtido das vísceras de tilápia foi extraído, seguindo-se as condições de extrações otimizadas por meio de experimentos laboratoriais, pelo método de extração a quente indireto por aquecimento em chapa aquecedora, num becker, agitador mecânico, nas condições de temperatura de 60 a 80°C e pressão atmosférica, tempo de 45 minutos e agitação mecânica constante. Após a extração, o óleo, misturado com diatomácia (5% da massa do óleo) foi filtrado (figura 11) a vácuo em funil de Buchner, com papel de filtro faixa azul-filtração lenta e uma camada de sulfato de sódio (1% da massa do óleo) para remoção das impurezas.

Figura 11 – Filtração do óleo



Fonte: Braga (2012)

4.2 Pré-tratamento do Óleo Extraído

A purificação do óleo foi realizada mediante das etapas descritas na sequência:

- a) Degomagem: consistiu na adição de água aquecida à temperatura de 60°C, a uma quantidade de 5% em relação à massa de óleo aquecido a 60°C, sob agitação magnética, por 20 minutos. Em seguida a mistura foi colocada em um funil de separação/decantação por 24 horas para a separação da água e do óleo degomado, O objetivo da degomagem é o de remover ácidos biliares, compostos fosfóricos (fosfatídeos), partículas sólidas.
- b) Neutralização: o óleo foi neutralizado com solução de NaOH, utilizando a relação de equivalência entre ácidos e bases, mais o excesso de 6% em relação à massa do óleo, com a temperatura de 70°C. Adicionou-se 5 % de glicerina em relação a massa do óleo, para arrastar sabão, excesso de NaOH e outras impurezas. O processo foi conduzido sob agitação mecânica moderada, por 15 minutos. Terminada a agitação, transferiu-se a mistura reacional para um funil de separação/decantação para separação das fases (fase oleosa-superior e fase aquosa-inferior);
- c) Lavagem: foram adicionados 5% de água em relação à massa de óleo neutralizado a 80°C, sob agitação magnética por 10 minutos Em seguida,

foi submetida a decantação por 45 minutos, em funil de separação das fases aquosa e oleosa.

d) Desumidificação: aqueceu-se o óleo em um Becker até a temperatura de 110°C, sob pressão atmosférica e agitação mecânica moderada com finalidade de eliminar toda a umidade presente no óleo.

e) Desodorização e branqueamento: foram adicionados 5% de carvão ativado em relação à massa do óleo desumidificado e, em seguida, deixou-se a mistura (carvão-óleo) sob agitação mecânica, temperatura ambiente, pressão atmosférica por 20 minutos e filtrou-se a vácuo, com o objetivo de remover o odor característico de peixe e a coloração dos ácidos biliares de peixe.

f) Filtração: foi preparada uma pré-capa de sulfato de sódio anidro e terra diatomácea num funil de Buchner (1% em relação à massa do óleo) e submetida a filtração por um aparato constituído por uma bomba de vácuo, kitassato e papel de filtro lento (faixa azul), com a finalidade de remover traços de umidade, sabão, partículas sólidas e outras impurezas.

g) Fracionamento/winterização do óleo extraído: o óleo de vísceras de tilápia foi submetido ao fracionamento após o pré-tratamento, com a finalidade de separar a fração sólida (estearina, saturada) da fração líquida (oleína, insaturada). Foram utilizadas as seguintes condições operacionais: temperatura de 65°C sob agitação constante para homogeneizar toda a amostra e, em seguida, deixou-se a amostra à temperatura ambiente por 24 horas. Com a ajuda de uma centrífuga modelo Novatécnica, foram separadas as frações sólida da líquida nas condições de rotação de 2500 rpm, temperatura de 25°C e tempo de 10 minutos.

4.3 Caracterização do Óleo de Visceras de Tilápia

4.3.1 Índice de Acidez - 325/IV (IAL, 1985)

a) Procedimento analítico: as amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Foram pesadas 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer. Adicionaram-se 25 ml de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicionaram-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos. Para o cálculo do índice de acidez (IA), usou-se a equação 1.

$$IA \text{ (mg KOH/g)} = V \cdot M \cdot F \cdot 56,11 / m \quad (1)$$

Onde:

IA = Índice de Acidez

V = volume (ml) gasto de NaOH 0,1M na titulação da amostra

M = molaridade de NaOH 0,1 M

F = fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1M

m = massa (g) da amostra (óleo)

4.3.2 Índice de Saponificação - Official Method 920.160 (AOAC, 2005)

a) Procedimento analítico: filtrou-se a amostra completamente líquida em papel de filtro para remoção das impurezas e traços de umidade. Foram pesadas 5 g da amostra em balão de fundo chato de 250 ml e adicionaram-se 50 ml da solução alcoólica de KOH. Preparou-se um branco da mesma forma descrita para amostra, com exceção da massa de 5 g. Conectaram-se os balões ao condensador de refluxo e deixou-se ferver até a completa saponificação da amostra. Em seguida, lavaram-se as paredes do condensador de refluxo com pouco de água destilada, recolhendo o mesmo nos balões. Adicionou-se 1 ml do indicador fenolftaleína e procedeu-se à titulação com a solução de ácido clorídrico

0,5 M até o desaparecimento da tonalidade rósea. Para o cálculo do índice de saponificação, usou-se a equação 2.

$$\text{IS (mg KOH/g)} = (V_b - V) \cdot M \cdot F \cdot 28,05 / m \quad (2)$$

Onde:

IS = Índice de Saponificação

V_b = volume (ml) gasto de HCl - 0,5 M na titulação do branco

V = volume (ml) gasto de HCl - 0,5 M na titulação da amostra

M = molaridade da solução de HCl - 0,5 M

F = fator de correção da solução de HCl - 0,5 M

m = massa (g) da amostra (óleo)

4.3.3 Índice de Peróxido - Official Method 965.33 (AOAC, 2005)

a) Procedimento analítico: foram pesadas 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se 30 ml da solução ácido acético-clorofórmio 3:2, agitando-se até dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 ml da solução saturada de iodeto de potássio (KI), deixando-se em repouso ao abrigo da luz por um (1) minuto. Acrescentaram-se 30 ml de água e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1M, com agitação constante. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tinha quase desaparecido. Adicionou-se 0,5 ml de solução de amido indicadora e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições, e titulou-se. No caso do branco, o volume gasto não deve exceder a 0,1 ml da solução de tiossulfato de sódio 0,1 M. Para o cálculo do índice de peróxido, usou-se a equação 3.

$$\text{IP (meq/1000g da amostra)} = (V_a - V_b) \cdot M \cdot F \cdot 1000 / m \quad (3)$$

Onde:

IP = Índice de peróxido

V_a = volume (ml) gasto de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1 M na titulação da amostra

V_b = volume (ml) gasto de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1 M na titulação do branco

M = Molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1M

F = fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1 M

m = massa (g) da amostra (óleo)

4.3.4 Índice de Iodo – Official Method 993.20 (AOAC, 2005)

a) Procedimento analítico: filtrou-se o óleo através de papel de filtro para remoção de algumas impurezas sólidas e traços de umidade. Pesou-se 0,25 g em frasco Erlenmeyer de 500 ml com tampa e adicionaram-se 10 ml de tetracloreto de carbono. Transferiu-se, com auxílio de bureta, 25 ml da solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. Tampou-se e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação, assegurando perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Adicionaram-se 10 ml da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 ml de água fervida e fria. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até o desaparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se de 1 a 2 ml de solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou-se um branco e procedeu-se da mesma maneira como na amostra. Para o cálculo do índice de iodo (II), usou-se a equação 4.

$$\text{II (\% iodo absorvido)} = (V_b - V_a) \cdot M \cdot 12,69 / m \quad (4)$$

Onde:

II = Índice de iodo

V_b = volume (ml) gasto da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1M na titulação do branco

V_a = volume (ml) gasto solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1M na titulação da amostra

M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,1M

m = massa (g) da amostra (óleo)

4.4 Reação de Transesterificação para Produção do Biodiesel

Foram pesadas 200 g do óleo extraído das vísceras de tilápia e pré-tratado em balão volumétrico de 1000 ml de fundo chato esmerilhado com duas bocas, que foi levado para aquecimento em chapa aquecedora sob agitação magnética para homogeneização da mistura à temperatura de 60°C, a que foi adicionada uma solução catalisadora de hidróxido de sódio (NaOH) e metanol (CH₃OH), por um tempo de 45 minutos. A tabela 2 mostra as condições reacionais estabelecidas na literatura para produção de biodiesel.

Tabela 2 – Condições reacionais para as 12 reações de transesterificação.

Massa do óleo(g)	Razão molar MeOH/Óleo	% NaOH	t (min)	T (°C)
200	6:1	0,50	45	60

Fonte: Braga (2012)

Para preparar a solução catalisadora, foram pesadas 20% de metanol em relação à massa do óleo extraído e tratado, e calculou-se a massa de hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com o percentual estabelecido de NaOH, o índice de acidez (IA) do óleo tratado e a pureza do reagente NaOH (PA), segundo a equação 5:

$$m_{\text{NaOH}} = \text{massa}_{\text{óleo}} (\% \text{ NaOH} + \text{IA}/1000) \times \text{pureza NaOH}/100 \quad (5)$$

Misturou-se em um balão de fundo chato em chapa aquecedora sob agitação magnética, até completa dissolução que, em seguida, foi adicionada, também sob agitação, ao outro balão contendo o óleo já aquecido, mantendo-se a temperatura de 60°C, e o tempo da reação foi de 45 minutos. Observou-se uma mudança de coloração de amarelo para marrom em virtude da formação da glicerina (figura 12).

Figura 12 – Formação do biodiesel



Fonte: Braga (2012)

Ao término do tempo estabelecido, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, para que ocorresse a separação das fases éster-metilíco/biodiesel (superior e menos densa) e da glicerina (inferior e mais densa (figura 13).

Figura 13 – Separação das fases



Fonte: Braga (2012)

Separadas as fases, biodiesel e glicerina, procedeu-se com a lavagem do biodiesel. O biodiesel produzido foi transferido para um balão de separação, onde se acrescentou uma quantidade proporcional de água destilada (10%). Feito isso, foi promovida uma forte agitação para que ocorresse a interação do biodiesel e da água

e a água pudesse extrair, em função de sua maior afinidade, tudo o que não reagiu, ou seja, ácidos graxos (tri-, di- e monoglicerídeos), traços de metanol, traços do catalisador – (hidróxido de sódio), cátions metálicos - Na^+ , sais orgânicos e substâncias hidrossolúveis. As figuras 14 a 17 ilustram estas etapas.

Figura 14 – Retirada da glicerina



Fonte: Braga (2012)

Figura 15 – Glicerina



Fonte: Braga (2012)

Figura 16 – Retirada do biodiesel



Fonte: Braga (2012)

Figura 17 – Biodiesel



Fonte: Braga (2012)

4.5 Purificação: Lavagem Aquosa do Biodiesel - Obtenção das Águas de Lavagem

Após a separação das fases biodiesel (fase superior-amarela) e glicerina (fase inferior-marrom), o biodiesel foi submetido a três lavagens consecutivas com água destilada, com a finalidade de remover glicerina livre, álcool, hidróxido de sódio e outras impurezas. O biodiesel produzido foi pesado e, a partir dessa massa calculou-se a quantidade de água necessária (10% em relação à massa do biodiesel) para realizar cada uma das três lavagens. Este procedimento consistiu da adição da massa de água calculada à massa do biodiesel produzido em funil de separação, agitando-se vigorosamente por cinco minutos e deixando-se em repouso

por duas horas para separação das fases oleosa (éster) e fase aquosa (água de lavagem/inferior). Depois de separadas as fases, retirou-se a fase aquosa, pesou-se novamente e repetiu-se o processo de lavagem por mais duas vezes. As figuras 18 a 20 mostram as três águas de lavagem obtidas.

Figura 18 – 1ª água de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Figura 19 – 2ª água de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Figura 20 – 3ª água de lavagem



Fonte: Braga (2012)

A tabela 3 mostra as massas médias necessárias para realização das três lavagens da fase éster (biodiesel) em cada uma das 12 reações de transesterificação.

Tabela 3 – Etapa de purificação – lavagens do biodiesel com água.

LAVAGENS	Massa/fase éster	Massa/água	Resíduo
1ª	208,260g	20,800g ± 0,013	25,770g
2ª	201,388g	20,130g ± 0 004	24,371g
3ª	195,405g	19,500g ± 0,020	19,124g

Fonte: Braga (2012)

Retirou-se a fase inferior (água de lavagem) do funil de separação e pesou-se. Em seguida pesou-se também a fase superior (biodiesel).

Pesou-se a massa do biodiesel a fim de calcular a massa de água necessária para fazer as lavagens. A massa de água a ser pesada corresponde a 10% da massa do biodiesel.

- a) 1ª Lavagem: pesou-se a massa do biodiesel a fim de calcular a massa de água para fazer a 1ª lavagem. A massa do biodiesel foi 208,260 g e a quantidade de água destilada foi 20,800 g, correspondente a 10% da massa de biodiesel pesada. Adicionou-se ao funil de separação contendo o biodiesel, agitando-se vigorosamente por cinco minutos. Deixou-se em repouso para separação das fases. Retirou-se a 1ª água de lavagem, pesou-se e obteve-se uma massa igual a 25,770 g, que apresentou maior valor do que a massa de água destilada necessária para a lavagem, indicando que já houve arraste de metanol, catalisador, sabão e glicerina;
- b) 2ª Lavagem: pesou-se novamente a massa de biodiesel para calcular a massa de água necessária para fazer a 2ª lavagem. A massa de biodiesel foi 201,388 g e a quantidade de água destilada necessária foi 20,130 g. Pesou-se também a 2ª água de lavagem para saber quanto ainda foi arrastado de traços dos reagentes. A massa da 2ª água de lavagem obtida foi de 24,371g, indicando que ainda foram arrastadas impurezas, já que a massa da 2ª água de lavagem mostrou maior resultado do que a massa de água pesada para fazer a lavagem;
- c) 3ª Lavagem: pesou-se novamente a massa de biodiesel para calcular a massa de água destilada necessária para fazer a 3ª lavagem. A massa de biodiesel foi 195,405 g e a quantidade de água destilada necessária foi de 19,500 g.. A massa da 3ª água de lavagem retirada do funil de separação foi de 19,124 g, indicando que as impurezas que tinham maior facilidade de reagir com a água que era adicionada, em função da polaridade e solubilidade, foram arrastadas pela água da 2ª lavagem, já que a massa da 3ª água de lavagem foi menor do que a massa de água destilada necessária para fazer a última lavagem.

Em seguida, determinaram-se a alcalinidade livre (presença de catalisador) e a alcalinidade combinada (presença de sabão) e da glicerina livre e glicerina combinada (presença do óleo-mono e di e triacilgliceróis), nas 3ª águas de lavagem provenientes das reações de transesterificação, por serem indicativas da

presença de compostos orgânicos que não reagiram durante a reação de transesterificação.

4.5.1 Determinação da Alcalinidade Livre e Combinada - NTB A-0301 (TECBIO)

A alcalinidade livre é relativa à concentração de catalisador ativo, enquanto a alcalinidade combinada é a concentração de sabão presente na amostra. A alcalinidade livre é dosada com ácido clorídrico (HCl 0,1M), usando fenolftaleína como indicador, até a coloração rósea mudar para transparente. A titulação prossegue com outro indicador (azul de bromofenol) até que todo o sabão tenha sido titulado com a mudança de coloração de azul para amarelo esverdeado.

a) Procedimento: foram pesadas 2 g da 3ª água de lavagem de cada reação de transesterificação e em seguida adicionaram-se 25 ml de álcool etílico ou éter-álcool previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M). Titulou-se a mistura com ácido clorídrico (HCl 0,1M), até o aparecimento do tom róseo, obtendo o volume (V) lido na bureta. Na mesma amostra, prosseguiu-se a titulação após adicionar 3 gotas do indicador azul de bromofenol até mudança de coloração azul para amarelo - esverdeado, indicando o ponto de viragem e fim da reação, obtendo o V_2 . Para a determinação do branco (água destilada), procedeu-se da mesma forma utilizada para obter V_1 com exceção da amostra obtendo V_b . Os resultados de alcalinidade livre e combinada foram calculados utilizando as equações 6 e 7, respectivamente. Para o cálculo da alcalinidade total somaram-se os resultados da AL e AC.

$$AL \text{ (meq/g)} = (V_1 \cdot M \cdot F) / m \quad (6)$$

$$AC \text{ (meq/g)} = (V_2 - V_1 - V_b) \cdot M \cdot F / m \quad (7)$$

Onde:

AL = alcalinidade livre

AC = alcalinidade combinada

V_1 = volume (ml) gasto de HCl - 0,1 M na titulação da amostra para AL

V_2 = volume (ml) gasto de HCl - 0,1 M na titulação da amostra para AC

V_b = volume (ml) gasto de HCl - 0,1 M na titulação do branco

m = massa (g) da amostra de água de lavagem

M = molaridade da solução de HCL - 0,1 M

F = fator de correção da solução de HCl - 0,1 M

4.5.2 Determinação da Glicerina Livre e Combinada - NTB A-0101 A e NTB A - 0101 B (TECBIO)

A glicerina livre, glicerina total, triacil, diacil e monoacilglicerídeos ocorrem como contaminantes no biodiesel em duas formas - a livre e a glicerina combinada - que são os mono e diacilgliceróis, intermediários da reação de transesterificação, ou ainda o óleo não reagido. A glicerina total corresponde a soma da glicerina livre e combinada, e não deve ultrapassar 0,25 % em massa no biodiesel. Estes são compostos não voláteis, prejudicam a combustão e causam a formação de depósitos. Assim, quanto maiores os valores obtidos nas águas de lavagem, menores serão os teores desses compostos no biodiesel.

a) Procedimento para glicerina livre: foram pesadas 3 g da 3ª água de lavagem de cada reação de transesterificação em um funil de separação de 250 ml. Adicionaram-se 20 ml de água destilada e 0,5 ml de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso por 10 minutos para a separação das duas fases (fase superior orgânica e fase inferior aquosa). A fase inferior mais densa foi retirada do funil de separação e colocada em um Erlenmeyer de 250 ml. A glicerina livre foi determinada com a fase inferior do funil de separação. Adicionaram-se 25 ml de solução de periodato de sódio 0,1M deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se 4 g de bicarbonato de sódio P.A. e 2 g de iodeto de potássio P.A., agitando para homogeneizar. Titulou-se essa solução com arsenito de sódio 0,1M até a coloração ficar levemente marrom. Em seguida adicionaram-se 3 gotas de amido 1%, prosseguiu-se a titulação até a viragem para coloração incolor. Para o cálculo da glicerina livre, usou-se a equação 8.

$$GL (\%) = (V_b - V_1) / m \cdot T \cdot 0,1 \quad (8)$$

Onde:

GL = glicerina livre

V_b = volume (ml) gasto de arsenito de sódio na titulação do branco

V_1 = volume (ml) gasto de arsenito de sódio na titulação da amostra

T = título da solução de arsenito de sódio (mg de glicerina/ml)

m = massa (g) da amostra de água de lavagem

a) Procedimento para glicerina combinada: determinou-se a glicerina combinada com a fase superior, conforme descrito na determinação da glicerina livre. Com o auxílio de 20 ml de água destilada, transferiu-se todo o conteúdo superior do funil de separação para o balão de fundo chato. Lavou-se as paredes do funil com 10 ml de álcool absoluto, recolhendo-o no balão de fundo chato;

b) E em seguida foram adicionados 3 ml de hidróxido de sódio 50 % no balão. A mistura reacional foi colocada numa chapa aquecedora com refluxo, até a completa saponificação da amostra, ficando claro e translúcido, mesmo após a agitação. Manteve-se a amostra na chapa por mais 10 minutos. Em seguida, procedeu-se com a lavagem das paredes do condensador com 25 ml de água destilada, recolhendo o mesmo no balão. Transferiu-se a solução reacional para um balão volumétrico de 250 ml e aferiu-se até o menisco. Em seguida foram retirados 50 ml da solução do balão volumétrico e transferiu-se para um funil de separação de 250 ml. Adicionaram-se duas gotas de indicador azul de bromofenol e agitou-se até completa mistura. Acrescentou-se solução de ácido sulfúrico 20% até mudança da coloração azul para amarela. Adicionaram-se 10 ml de tolueno P.A. e agitou-se vagarosamente até completa homogeneização do meio e deixou-se em repouso por 10 minutos. Separaram-se as duas fases (fase aquosa inferior e fase orgânica superior). A fase aquosa foi recolhida num Erlenmeyer de 250 ml para a dosagem de glicerina total, procedendo-se da mesma forma como descrito anteriormente para análise de glicerina livre. Os resultados foram calculados utilizando a equação 9.

$$GC (\%) = (V_b - V_2) \cdot T \cdot 0,1 \cdot V_{\text{balão}} / m \cdot V_{\text{aliquota}} \quad (9)$$

Onde:

GC = glicerina combinada

V_b = volume (ml) de arsenito gasto na titulação do branco

V_2 = volume (ml) de arsenito gasto na titulação da amostra

$V_{\text{balão}}$ = volume (ml) do balão volumétrico usado para diluição da amostra

$V_{\text{alíquota}}$ = volume (ml) da alíquota utilizada para análise

T = título da solução de arsenito de sódio

m = massa (g) da amostra de água de lavagem

4.6 Biodiesel Lavado e Purificado

O biodiesel produzido lavado e purificado foi aquecido em chapa aquecedora sob agitação constante até temperatura de 110°C, para remover a água remanescente (desumidificação) da etapa de lavagem. Depois desta etapa de desumidificação, calculou-se o rendimento do biodiesel produzido, dividindo-se a massa do biodiesel pela massa do óleo. O rendimento foi de $97,7 \pm 0,5 \%$. Após esta etapa, o biodiesel purificado (figura 21) e desudimificado (figura 22) segue para a etapa de caracterização, mediante as análises dos parâmetros especificados pela (ANP, 2008).

Figura 21 – Biodiesel



Fonte: Braga (2012)

Figura 22 – Aquecimento



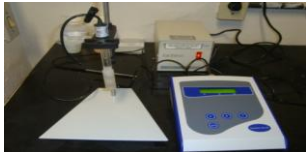



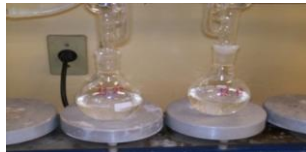



Fonte: Braga (2012)

4.7 Caracterização das Águas de Lavagem - Análises Físico-Químicas

Para caracterização das águas de lavagem, foram realizadas análises físico-químicas para determinação dos seguintes parâmetros: pH, amônia total, fósforo total, demanda química de oxigênio (DQO), óleos e graxas (substâncias solúveis em hexano) e teor de metanol, seguindo-se os procedimentos descritos nos

métodos em APHA/1998 e 2005 e em EN 14110/2001 VARIAN respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Métodos utilizados

EQUIPAMENTOS	PARÂMETROS	MÉTODOS
	pH a 25°C	Eletrométrico (APHA, 2005)
	Amônia Total	Nessler (ASTM, 1988)
	Fósforo Total	Persulfato /Ácido Ascórbico (APHA, 2005)
	Demanda Química de Oxigênio - DQO	Refluxo fechado (APHA, 2005)
	Óleos e graxas (mg/L)	Gravimétrico (APHA, 2005)
	Metanol (%CH ₃ OH)	Cromatografia CG (EN 14110/2001/VARIAN)
	Ácidos graxos (%)	Cromatografia CG 053/IV (IAL, 1995)
	Sódio (mgNa ⁺ /L)	Fotometria de chama (APHA, 2005)

Fonte: Braga (2012)

4.7.1. Determinação do pH (4500–H⁺ pH value B. APHA, 2005)

O método para a determinação de pH é o método eletrométrico de medição de H⁺, baseado no Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater, 21^a Edição. O princípio básico da determinação eletrométrica do pH é a medição da concentração (atividade) do íon de hidrogênio através de um eletrodo de vidro combinado. O eletrodo de vidro combinado responde à concentração do íon hidrogênio, desenvolvendo um potencial elétrico na interface de vidro/líquido. O eletrodo consiste de uma semicélula e uma célula referencial, que juntas, formam o sistema de eletrodo. (APHA, 2005).

A determinação do pH das amostras foi realizada em um potenciômetro digital da marca TecnoPON. Inicialmente, o eletrodo foi calibrado com duas soluções - tampão pH 4 e pH 7. Ligou-se o instrumento, efetuando-se o ajuste da temperatura para a temperatura do ambiente (25°C). Lavou-se o eletrodo com água destilada, enxugou-se com papel macio e transferiu-se uma quantidade adequada de uma solução tampão para um Becker (150 ml). Imergiu-se o eletrodo na primeira solução - tampão e leu-se o valor do pH mostrada no próprio potenciômetro. Repetiu-se o mesmo procedimento para a segunda solução - tampão e as amostras, tendo-se o cuidado de lavar e enxugar o eletrodo após cada imersão.

4.7.2 Determinação de Amônia Total (D 1426-79 ASTM, 1988)

O método para a determinação da amônia é o método colorimétrico com reativo de Nessler. O reativo de Nessler é adicionado à amostra na presença de íons de NH₄⁺ ou NH₃ e forma uma coloração amarela a qual, em concentrações elevadas, torna-se marrom. Para eliminar interferências de íons de magnésio e cálcio por precipitação no meio alcalino, são adicionados tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle). Acima de 30 mg Mg⁺⁺/L, recomenda-se a destilação do amônio. A medição é feita em espectrofotômetro e a intensidade da coloração é proporcional à concentração de NH₃. A faixa de medição é de 0,02 a 5,0 mg/L. (ASTM, 1988).

a) Procedimento para a preparação da curva de calibração: preparou-se uma solução - padrão de concentração conhecida de 100 mg N-NH₃/L (solução - padrão 1), pesando-se 1,9094 g de NH₄Cl (seco a 100°C durante 1-2 h), dissolvendo-se em água destilada e deionizada e

transferindo-se para um balão volumétrico de 500 ml. A partir da solução - padrão de 100 mg N-NH₃/L, calcularam-se pela equação $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$, os volumes necessários para preparar as soluções padrão da curva e diluiu-se em balões volumétricos de 100 ml;

b) curva de calibração: a curva de calibração, construída por meio da leitura das absorbâncias correspondentes às concentrações das soluções - padrão preparadas mediante regressão linear para obter a equação da reta (equação 10), para determinação da concentração de amônia, foi editada pelo próprio espectrofotômetro.

$$C(\text{mg N-NH}_3/\text{L}) = (\text{Abs} - A) \cdot F / B \quad (10)$$

Onde:

Abs = Absorbância da amostra

A = Coeficiente linear da reta

B = Coeficiente angular da reta

F = Fator de diluição da amostra, se existir

c) Procedimento para a preparação das amostras; adicionaram-se a 100 ml das amostras de águas de lavagem diluídas, 1ml de ZnSO₄ e 5 gotas de NaOH (6N). Agitou-se e deixou-se o precipitado decantar por \pm 10 minutos. Foram retirados 10 ml do sobrenadante e adicionaram-se 2 gotas de sal de Rochele. Agitou-se e adicionou-se 0,4 ml de reagente de Nessler. A leitura das absorbâncias das amostras foi realizada entre 5 a 10 minutos no espectrofotômetro PHARO 300 da Merck, em comprimento de onda de 420 nm. Foi preparado um branco dos reagentes, usando água destilada e deionizada e adicionando-se todos os reagentes usados na curva de calibração.

4.7.3 Determinação de Fósforo Total (4500-P E. APHA, 2005)

O método para determinação de fósforo, as formas condensadas (poli, piro e meta) e orgânicas de fósforo precisam ser convertidas em ortofosfatos mediante a hidrólise ácida e/ou digestão, pois somente os reagentes específicos

indicados nos métodos reagem com ortofosfatos, formando complexos coloridos para sua determinação fotométrica. A amostra pode ser submetida diretamente à análise para determinar fósforo total ou pode ser filtrada sobre um filtro de membrana, de porosidade 0,45 µm, para separar o fósforo em duas frações denominadas suspensa e dissolvida. Um dos métodos para determinação de fósforo total é o método da digestão com persulfato de sódio e método colorimétrico do ácido ascórbico. A faixa de medição é de 0,01 a 6,0 mg P/L. (APHA, 2005).

a) Procedimento para preparação da curva de calibração; preparou-se uma solução - padrão de KH_2PO_4 - 50 mg P- PO_4^{3-} /L, pesando-se 0,05 g de KH_2PO_4 (seco a 100°C durante 1-2h), dissolvendo-se em água destilada e deionizada e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml. A partir da solução - padrão de 50 mg P- PO_4^{3-} /L, foram calculadas pela equação $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$, os volumes necessários para preparar as soluções padrão da curva e diluiu-se em balões volumétricos de 100 ml.

b) Curva de calibração: a curva de calibração, construída por meio da leitura das absorbâncias correspondentes às concentrações das soluções padrão preparadas mediante regressão linear para obter a equação da reta (equação 11), para calcular a concentração de fósforo, foi editada pelo próprio espectrofotômetro;

$$C(\text{mg P-PO}_4^{3-}/\text{L}) = (\text{Abs} - A) \cdot F / B \quad (11)$$

Onde:

Abs = Absorbância da amostra

A = Coeficiente linear da reta

B = Coeficiente angular da reta

F = Fator de diluição da amostra, se existir.

c) Procedimento para a preparação das amostras: foram pipetados 10 ml de cada amostra das águas de lavagem, para tubos de ensaio. Em seguida, adicionou-se 1 gota de fenolftaleína e caso ficasse avermelhado, adicionava-se solução de ácido sulfúrico (5N) até descolorir. Adicionou-se, com pipeta graduada, 0,2 ml de ácido sulfúrico (11N) e com uma

espátula adicionou-se 0,08 g de persulfato de amônio. Prosseguiu-se para a etapa da digestão das amostras em autoclave à temperatura de 121°C, à pressão atmosférica, por 30 minutos. Terminado o tempo da digestão, os tubos de ensaio contendo as amostras foram retirados do autoclave e, depois de esfriarem, deu-se seguimento à preparação das amostras para a análise colorimétrica, adicionando-se 1 gota de fenolftaleína, e algumas gotas de hidróxido de sódio (6N) até a coloração das amostras ficar avermelhada. Em seguida, adicionaram-se algumas gotas de ácido sulfúrico (5N) até descolorir. A próxima etapa foi preparar o reagente combinado (RC), com a mistura dos seguintes reagentes para cada 20 ml: 10 ml de ácido sulfúrico (5N), 1 ml da solução de tartarato de antimônio e potássio, 3 ml de molibdato de amônio e 6 ml de ácido ascórbico. Este reagente tem uma estabilidade por até 4h. Depois de preparar o reagente combinado (RC), adicionou-se 1,6 ml do deste nos tubos contendo as amostras. A leitura das absorvâncias das amostras foi realizada entre 10 e 30 minutos em espectrofotômetro PHARO 300 da Merck, em comprimento de onda de 880 nm.

4.7.4 Determinação de DQO: (5220 C. DQO APHA, 2005)

Um dos métodos para a determinação da DQO é o método do refluxo fechado titulométrico onde os reagentes e a amostra são pipetados para tubo de vidro com diâmetro e comprimento definidos, com tampa rosqueada, e colocados no bloco digestor por duas horas a 150°C ou autoclave por uma hora a 121°C. Após a oxidação, a quantidade de dicromato consumido pode ser determinada titulometricamente com solução padrão de sulfato de ferro II e amônio – FAS ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), medindo-se a quantidade de dicromato não reagido (hexavalente alaranjado). São produtos de oxidação dióxidos de carbono, água e vários estados de íons de cromo. O consumo de solução padrão de dicromato de potássio, adicionado em excesso, é denominado pela retrotitulação com FAS, usando como indicador a ferroína. (APHA, 2005).

Foram preparadas soluções diluídas das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, pipetando-se uma alíquota de 5 ml de cada uma para um balão volumétrico de 1000 ml e aferindo-se com água destilada. De cada solução diluída, pipetaram-se

6 ml e transferiu-se para tubos de ensaios, adicionando-se em todos os tubos de ensaios 2 ml de solução digestora e 4 ml de solução catalítica. Em seguida, os tubos de ensaios contendo as amostras e o branco (água destilada + reagentes) foram colocados na autoclave, sob temperatura de 120°C e pressão de 1 atmosfera (atm) constantes, por 1 hora para digestão das amostras. Terminado o tempo da digestão, os tubos de ensaios foram retirados da autoclave, esfriados e os conteúdos transferidos para Erlenmeyres e titulados com solução - padrão de sulfato de ferro II e amônio, em presença do indicador ferroína. Para determinação da concentração de DQO, foi usada a equação 12.

$$\text{DQO (mg O}_2\text{/L)} = ((V_b - V_a) / V_{\text{amostra}}) \cdot 8000 \cdot F \quad (12)$$

Onde

V_b = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco

V_a = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra

V_{amostra} = volume da amostra

F = fator de correção da solução de sulfato ferroso amoniacal

4.7.5 Determinação de Óleos e Graxas (5520 B. APHA, 2005)

Para a determinação total de óleos e graxas, existem três métodos analíticos: partição gravimétrico, partição infravermelho e extração Soxhlet. Existe ainda a possibilidade de separar os hidrocarbonetos dos óleos e graxas (total) com base na polaridade dos compostos presentes na amostra. A escolha do método analítico vai depender da concentração de óleos e graxas presentes na amostra, bem como do tipo de hidrocarboneto que se quer determinar. Os métodos citados são adequados para determinação de lipídeos biológicos e hidrocarbonetos encontrados em águas naturais, despejos domésticos e industriais. (APHA, 2005).

No método de partição gravimétrico, os óleos e graxas dissolvidos e emulsionados são extraídos da água por íntimo contato com o solvente. Algumas graxas (gorduras) e ácidos graxos, especialmente os não saturados extraídos, se oxidam com rapidez. Em consequência, se incluem precauções especiais com respeito a temperatura e desprendimento de vapor do solvente para reduzir este

feito. O solvente tem capacidade de dissolver não somente óleo e gordura, mas também outras substâncias orgânicas.

No método de extração Soxhlet, os sabões metálicos solúveis são hidrolisados por acidificação. Somente os óleos e graxas sólidas ou viscosas presentes se separam das amostras líquidas, por filtração. Depois da extração no equipamento Soxhlet, pesa-se o resíduo que fica depois da evaporação do solvente para determinar a quantidade de óleos e graxas. (APHA, 2005).

Um volume de 100 ml das amostras de águas de lavagem diluídas e aquecidas, foi transferido para um funil de separação de 250 ml. Em seguida acidificou-se a amostra com ácido clorídrico (HCl) 1:1 até $\text{pH} \leq 2$; adicionaram-se hexano e 6 gotas de alaranjado de metila. Agitou-se vigorosamente e deixou-se em repouso para separação das fases. Separadas as fases, fase inferior de coloração rósea e fase superior incolor, drenou-se primeiramente a fase inferior para um Becker. Em seguida, a fase superior para um balão volumétrico de fundo chato, previamente seco em estufa e pesado, contendo funil com papel de filtro umedecido com hexano. Repetiu-se este processo de extração de óleos e graxas contidos na amostra, pelo solvente, por mais duas vezes.

Depois da etapa de extração, os balões de fundo chato foram levados à bateria Soxhlet para evaporação do hexano. Depois da etapa de evaporação, os balões volumétricos foram colocados na estufa à temperatura entre 103 – 105°C por uma hora e trinta minutos. O resíduo que ficou depois da evaporação do solvente foi pesado para determinar a quantidade de óleos e graxas (APHA, 2005), utilizando-se a equação 13.

$$C_{\text{óleos e graxas}} \text{ (mg/L)} = (A - B) \cdot 1000 / \text{ml amostra} \quad (13)$$

Onde:

A = peso do balão volumétrico vazio e seco antes da extração

B = peso do balão volumétrico com o resíduo após extração

4.8 Análises Cromatográficas - Cromatografia Gasosa CG/FID

O método para determinação do teor de metanol em amostras contendo derivados de óleos e gorduras, ésteres metílicos/etilicos de ácidos graxos é por cromatografia gasosa. (EUROPEAN STANDARD EN-14110/2001 - VARIAN).

A concentração de metanol presente nas águas de lavagem provenientes da purificação aquosa do biodiesel, produzido com o óleo extraído das vísceras de tilápia, foi determinado por cromatografia gasosa CG, com detector de ionização de chama (FID). O metanol foi identificado por comparação de tempos de retenção das amostras de água de lavagem com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de metanol para análise (P.A). A quantificação foi feita pela conversão das áreas dos picos em concentrações mediante curvas de calibrações dos padrões. As análises cromatográficas foram realizadas em um equipamento CP-3800 Gas Chromatograph-VARIAN, 1177 Injetor: Split/Splitless, Detector: FID, Software: Galaxie Software from VARIAN (Figura 23).

As condições de análises foram as seguintes: Coluna: Select Biodiesel for Methanol, 30 m X 0.32 mm X 3 µm, Varian Part N°: CP-9083 Injetor: 275°C, Detector: 300°C, FID, Coluna: 50°C, isotérmica, Gás de arraste: Hidrogênio, 80 kPa (11.6 psi) e condições Headspace: Temperatura do forno: 80°C, Tempo: 40 minutos, Temperatura da seringa: 60°C, Volume injetado: 250 µL.

Figura 23 – Cromatógrafo CP-3800 VARIAN



Fonte: Braga (2012)

4.8.1 Determinação do Teor de Metanol nas Águas de Lavagem por CG/FID (EUROPEAN STANDARD EN-14110/2001 - VARIAN)

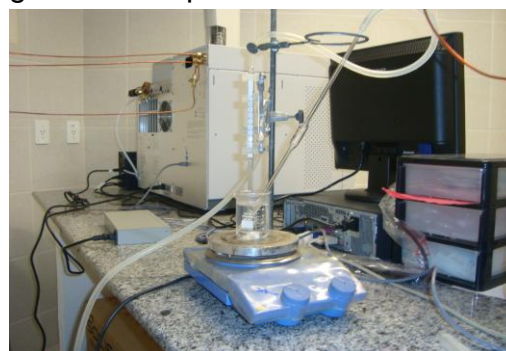
a) Princípio: foram aquecidos 80 ml das amostras de águas de lavagem até 60°C durante 40 minutos com a injeção de gás argônio (figuras 24 e 25) para eliminação de todo o conteúdo de metanol nas águas de lavagem, provenientes de cada uma das 12 reações de transesterificação para produção do biodiesel. Esse procedimento foi necessário para determinar a concentração de metanol por adição de padrão externo, usando álcool metílico (metanol) para análise (PA);

Figura 24 - Torneiras dos gases



Fonte: Braga (2012)

Figura 25 – Aquecimento da amostra



Fonte: Braga (2012)

- b) Preparação da curva de calibração: foram preparadas em triplicata soluções de concentrações de 0,5; 0,1; e 0,01% das águas de lavagem;
- c) solução de calibração de concentração = 0,5%: encheu-se um balão volumétrico de 25 ml com 25 ml de água de lavagem e adicionaram-se 112 mg (142 µl) de metanol P.A., em seguida agitou-se vigorosamente o balão;
- d) solução de calibração de concentração = 0,1%: transferiram-se 5 ml da solução de 0,5% para um balão volumétrico de 25 ml e completou-se o volume com água de lavagem;
- e) solução de calibração de concentração = 0,01%: transferiu-se 1 ml da solução de 0,1% para um balão volumétrico de 10 ml e completou-se o volume com água de lavagem.

Figura 26 – padrões



Fonte: Braga (2012)

Após a preparação dos padrões (figura 26), foram transferidos 2 ml de cada padrão para tubos de vidros chamados septos devidamente identificados com as respectivas concentrações, lacrando-os em seguida (figura 27);

Figura 27 – septos lacrados

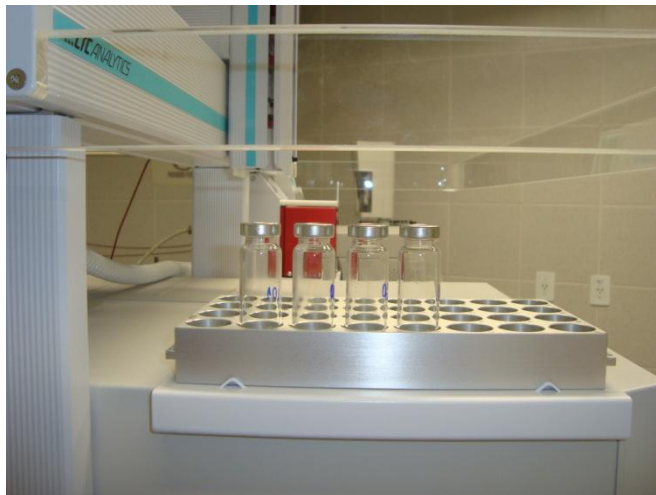


Fonte: Braga (2012)

- f) preparação da solução do branco: água de lavagem previamente aquecida e sem a presença de metanol;
- g) preparação das amostras: foram transferidos 2 ml das amostras das águas de lavagem obtidas na etapa de purificação do biodiesel gerado em cada uma das 12 reações, diluídas 200 vezes, para os septos devidamente identificados, lacrando-os em seguida.

A etapa seguinte foi colocar os septos nos respectivos runs (figura 28) do cromatógrafo a gás CP – 3800 VARIAN, para leitura das concentrações de metanol residual contido nas amostras de água de lavagem.

Figura 28 – septos nos runs



Fonte: Braga (2012)

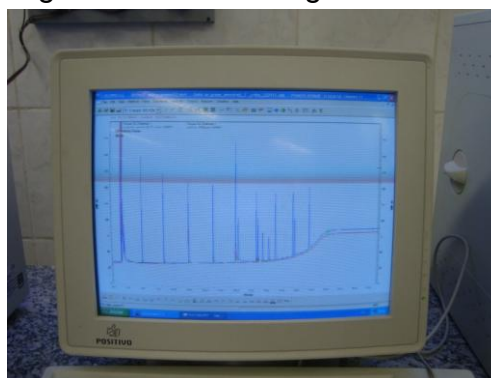
4.8.2 Identificação e Quantificação dos Ácidos Graxos Presentes nas Águas de Lavagem por CG/FID – 344/IV (IAL, 2005)

Figura 29 – GC-FID



Fonte: Braga (2012)

Figura 30 – Cromatograma



Fonte: Braga (2012)

As figuras 29 e 30 ilustram o cromatógrafo usado para a realização da análise e o cromatograma mostrando os ácidos graxos presentes nas águas de lavagem, respectivamente. As amostras submetidas a esterificação foram as obtidas na quantificação dos óleos e graxas. A esterificação dos ácidos graxos foi realizada

conforme procedimentos recomendados por Adolfo Lutz (2005), para posterior injeção no cromatógrafo gasoso.

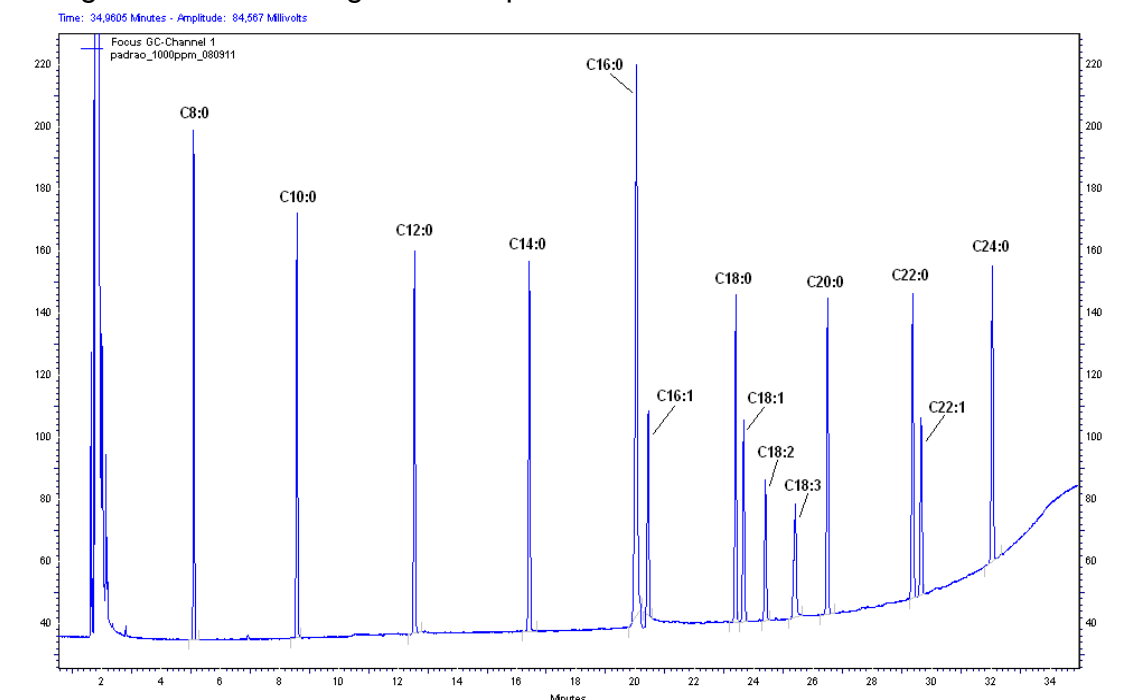
A identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem provenientes do biodiesel produzido com o óleo extraído das vísceras de tilápia, foram realizadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID), marca Thermo Scientific, modelo FOCUS, coluna capilar CARBOWAX, com fase estacionária polietilenoglicol (30m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme). Foram injetados 2,0 µl de amostra, com temperatura do detector de 280°C, injetor a 250°C, no modo split 1:50. A rampa de temperatura foi: 70°C aumentando para 240°C, mantida por 10 minutos, 3°C/min. Todas as análises foram realizadas com o gás de arraste nitrogênio e fluxo de 1,0 ml/min.

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 (figura 31), nas mesmas condições da análise das amostras.

4.8.3 Determinação de sódio – Method 3500 – Na B (APHA, 2005)

O método utilizado para a determinação de sódio foi o da fotometria de chama. Preparou-se uma solução padrão 100 mgNa⁺/L pesando-se 0,2543g de cloreto de sódio (NaCl), dissolvendo-se em água destilada e deionizada e avolumando-se em balão volumétrico de 1000ml. Para construir a curva de calibração, foram preparadas a partir dessa solução, as soluções padrões de concentrações 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 e 15,0 mgNa⁺/L. A leitura dos padrões e das amostras feita em um fotômetro de chama da marca DIGIMED modelo DM – 61. O valor encontrado da intensidade de radiação no fotômetro de chama é relacionado ao gráfico feito com os padrões conhecidos que dá diretamente o valor da concentração. O resultado é expresso em mgNa⁺/L.

Figura 31 – Cromatograma dos padrões



Fonte: Braga (2012)

4.9 Estudo Estatístico

Em todos os parâmetros analisados foi feita uma estatística descritiva e os gráficos de caixa tipo Boxplot, para auxiliar na avaliação da eficiência da etapa de purificação e a comparação visual entre as três águas de lavagem. Quando duas ou mais caixas são colocadas lado a lado, se compara a variabilidade entre elas, a mediana e assim por diante.

O boxplot é formado pelo primeiro e terceiro quartil e pela mediana. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior ao limite inferior e do quartil superior até o maior valor não superior ao limite superior, os pontos fora destes limites são considerados valores discrepantes (outliers) e são denotados por asterisco (*). Outro ponto importante é a diferença entre os quartis ($Q_3 - Q_1$) que é uma medida da variabilidade dos dados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados do Pré-Tratamento do Óleo Bruto Extraído das Vísceras de Tilápia

A tabela 5 mostra os resultados médios obtidos dos índices necessários para a caracterização físico-química do óleo de vísceras de tilápia para adequá-lo às condições recomendadas na literatura para a reação de transesterificação. A reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade do óleo. Segundo Lawson (1994), o ideal para a produção de biodiesel utilizando catalisador básico é que o óleo tenha o índice de acidez inferior a 2,0 mg KOH/g e teor de umidade inferior a 0,5 %.

Tabela 5 – Resultados médios obtidos do óleo pré-tratado.

Índices	unidades	Resultados médios
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,076 ± 0,020
Índice de Saponificação	mg KOH/g	133,475 ± 0,125
Índice de Peróxido	meq/kg	3,325 ± 0,060
Índice de Iodo	gI ₂ /g	70,960 ± 0,125

Fonte: Braga (2012)

Os resultados obtidos para os índices de acidez, saponificação e iodo, com a finalidade da caracterização do óleo extraído das vísceras de tilápia, mostrados na tabela 6, mostraram-se próximos aos resultados obtidos para os mesmos índices por Dias (2009) destacados na tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do óleo de peixe

Índices	unidades	Resultados médios
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,056 ± 0,010
Índice de Saponificação	mg KOH/g	172,7 ± 0,045
Índice de Peróxido	meq/kg	3,35 ± 0,030
Índice de Iodo	gI ₂ /g	78,8 ± 0,120

Fonte: Dias, 2009

5.2 Resultados da Caracterização das Águas de Lavagem

A tabela 7 mostra os resultados médios obtidos para as análises de alcalinidade livre, alcalinidade combinada, glicerina livre e glicerina combinada,

realizadas nas terceiras (3^{as}) águas de lavagem provenientes de cada reação de transesterificação.

Tabela 7 – Concentrações médias obtidas para as 3^{as} águas de lavagem

ANALISES	RESULTADOS MÉDIOS 3 ^a ÁGUA DE LAVAGEM
Alcalinidade livre (meq/gAL)	0,0012 ± 0,0000
Alcalinidade combinada (meq/gAC)	0,0025 ± 0,0000
Glicerina livre (%GL)	0,0461 ± 0,0362
Glicerina combinada (%GC)	0,7277 ± 0,1205

Fonte: Braga (2012)

Observando-se os dados da tabela 7, pode-se verificar que ainda estão presentes nas águas de lavagem resíduos de catalisador, sabão, glicerina e mono, di e triglicerídeos, que não reagiram durante a reação de transesterificação, pois estas análises dão indicativos da presença dos compostos citados. Além disso, os resultados encontrados também colaboram para justificar a presença dos parâmetros físico-químicos selecionados para caracterização das águas de lavagem.

Na tabela 8 estão expressos os resultados médios obtidos da concentração desses parâmetros multiplicados pelo fator de diluição das amostras nas 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, provenientes de cada uma das 12 reações de transesterificação.

Tabela 8 – Resultados médios obtidos para os parâmetros analisados nas três águas de lavagem para cada uma das reações de transesterificação

Águas de lavagem	pH	Fósforo total (mgP/L)	Amônia total (mgN-NH ₃ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	Oleos e graxas(mg/L)
1 ^a	10,43±0,29	8,63±1,18	11,48±2,11	25.140,58±1.415,44	2.075,0±569,1
2 ^a	9,24±0,38	6,43±1,94	8,40±1,60	21.376,81±3.285,78	4.833,3±1.043,9
3 ^a	8,94±0,34	5,03±2,22	5,75±1,97	16.275,83±2.132,93	3.408,3±0,9

Fonte: Braga (2012)

As tabelas de 9 a 13 exibem os resultados médios obtidos ao somatório das triplicatas das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem em cada uma das 12 reações de transesterificação para cada parâmetro, separadamente, e o tratamento estatístico.

Tabela 9 – Resultados de pH

Lavagens	Resultados médios - pH	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	10,43	0,29	0,03
2 ^a	9,24	0,38	0,04
3 ^a	8,94	0,34	0,04

Fonte: Braga (2012)

Tabela 10 – Resultados de fósforo total

Lavagens	Resultados médios (mgP/L)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	8,63	1,18	0,14
2 ^a	6,43	1,94	0,30
3 ^a	5,03	2,22	0,44

Fonte: Braga (2012)

Tabela 11 – Resultados de amônia total

Lavagens	Resultados médios mgN-NH ₃ /L	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	11,48	2,11	0,18
2 ^a	8,40	1,60	0,19
3 ^a	5,75	1,97	0,34

Fonte: Braga (2012)

Tabela 12 – Resultados de DQO

Lavagens	Resultados médios DQO (mgO ₂ /L)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	25140,58	1415,44	0,06
2 ^a	21376,81	3285,78	0,15
3 ^a	16275,83	2132,93	0,13

Fonte: Braga (2012)

Tabela 13 – Resultados de óleos e graxas

Lavagens	Resultados médios óleos e graxas (mg/L)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	2.075,0	569,1	0,274
2 ^a	4.833,3	1.043,9	0,216
3 ^a	3.408,3	0,9	0,000

Fonte: Braga (2012)

Observando-se os resultados mostrados nestas tabelas, verificou-se que, embora as reações de transesterificação tenham sido realizadas nas mesmas condições reacionais estabelecidas para a produção do biodiesel, os resultados dos

parâmetros mostraram variações nas concentrações. Uma justificativa seria de que, como as vísceras foram coletadas em meses diferentes, estas variações podem ser justificadas por causa das mudanças ocorridas nas percentagens dos ácidos graxos constituintes do óleo de tilápia, de acordo com a dieta a que os peixes foram submetidos (BAHURMIZ; NG, 2006).

Outra justificativa para ter ocorrência dessas variações nas concentrações, é intrínseca ao próprio processo - o fato de que, quando a torneira do funil de separação era aberta para escoamento e recolhimento da água de lavagem, pode ter sido deixado escoar quantidades diferentes de água de lavagem e/ou de biodiesel e, como o procedimento é manual e visual, tanto a velocidade de fechamento da torneira como o nível da separação água/óleo possibilitaram diferenças nas concentrações dos parâmetros analisados..

No total, foram geradas 36 águas de lavagem, sendo três por reação, provenientes das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} lavagens aquosas do biodiesel produzido nas 12 reações de transesterificação realizadas sob as mesmas condições reacionais, como: razão molar metanol/óleo de tilápia de (6:1), percentual de catalisador (0,5% NaOH), temperatura de 60°C, tempo de 45 minutos e agitação constante. Os parâmetros físico-químicos pH, fósforo total, amônia total, DQO e óleos e graxas, foram analisados em cada uma das três águas de lavagem provenientes de cada uma das 12 reações de transesterificação.

Da primeira até a décima segunda reação de transesterificação, o biodiesel produzido foi submetido a uma purificação por meio da lavagem aquosa, processo esse em que se adicionou água destilada ao biodiesel por três vezes consecutivas, obtendo-se assim a 1^a, a 2^a e a 3^a águas de lavagem. As amostras das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem provenientes de cada uma das 12 reações de transesterificação, foram diluídas, pipetando-se 5 ml das águas de lavagem, transferindo-se para um balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com a água destilada. De cada diluição, foram realizadas em triplicata as análises físico-químicas para determinação dos parâmetros citados. As concentrações obtidas para as doze 1^{as} águas de lavagem de cada triplicata foram somadas para se obter um resultado médio. Procedeu-se de igual forma para as 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem. Com os resultados médios de cada parâmetro, foi feito um tratamento estatístico.

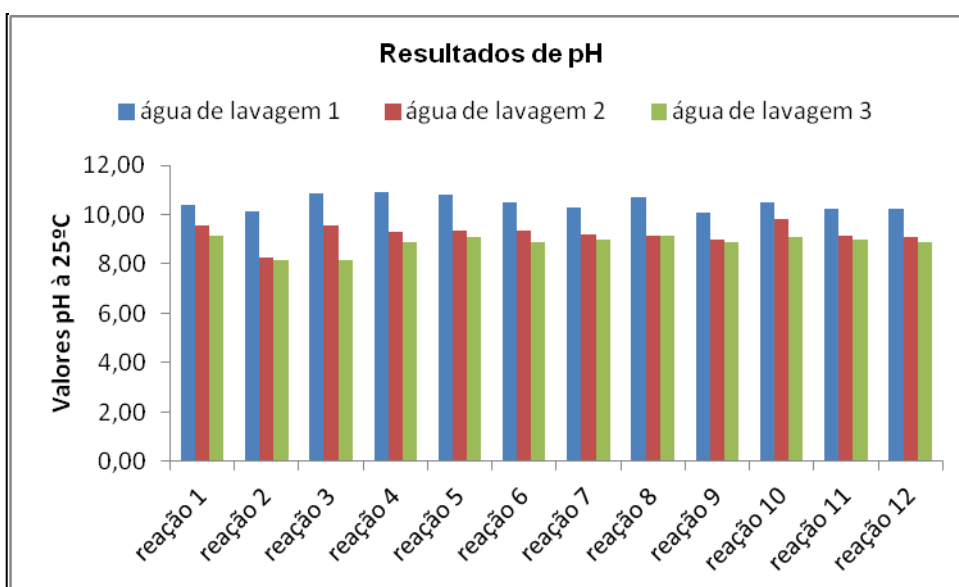
As figuras seguintes (32 a 36) mostram o comportamento dos parâmetros analisados para as três águas de lavagem geradas em cada uma das 12 reações de

transesterificação. Observou-se que, somente no parâmetro óleos e graxas, as 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem mostraram valores maiores do que os das 1^{as} águas de lavagem embora o valor das 3^{as} águas de lavagem, da mesma forma que para os demais parâmetros, foram menores do que os valores das 2^{as} águas de lavagem. Para os demais parâmetros, as concentrações decresceram das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem e esses resultados foram justificados e discutidos na sequência:

5.3 Resultados de pH

De acordo com a tabela 9 e a figura 32, pode-se observar que o valor do pH foi mais elevado e mais básico ($10,43 \pm 0,29$) nas 1^{as} águas de lavagem, diminuindo para ($9,24 \pm 0,38$) nas 2^{as} águas de lavagem e o menor valor, (de $8,94 \pm 0,34$) foi obtido nas 3^{as} águas de lavagem.

Figura 32 – Resultados médios de pH para as águas de lavagem de cada reação



Fonte: Braga (2011)

Comparando-se os valores de pH obtidos nesta pesquisa com os valores de pH tomados no relatório solicitado à empresa Engenharia Ambiental e Laboratório (AMBIENGE) pela empresa de Tecnologias Bioenergéticas (TECBIO) para caracterização dos efluentes da usina de biodiesel de Mato Grosso (UNISELVA) onde foram obtidos valores de pH de (10,37); (9,55) e (9,13) para as 1^a,

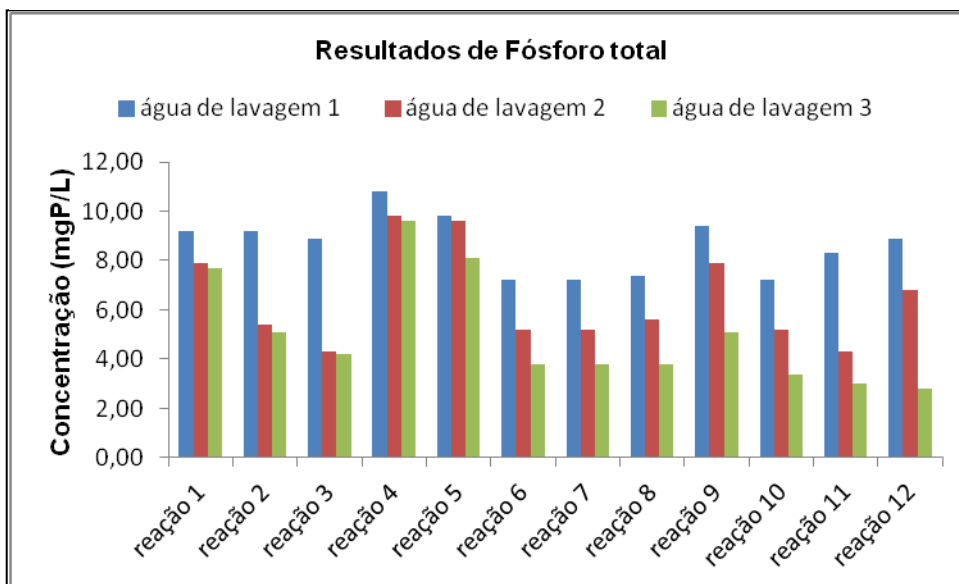
2ª e 3ª águas de lavagem, respectivamente, para o biodiesel produzido com o óleo de mamona, e com os valores obtidos por Granjeiro (2009), que obteve valores de pH de (10,26); (9,62) e (8,56) nas 1ª; 2ª e 3ª águas de lavagem para o biodiesel produzido com óleo de soja e valores de pH de (10,65); (9,97) e (8,52) nas 1ª; 2ª e 3ª águas de lavagem para o biodiesel proveniente de óleo de frituras, pode-se observar que os valores foram semelhantes e decrescentes, confirmando assim os valores encontrados neste trabalho. O valor do pH mais elevado nas 1ªs águas de lavagem pode ter sido consequência do hidróxido de sódio (NaOH), usado como catalisador, que se encontrava mais concentrado. À medida que mais água destilada foi adicionada para lavar o biodiesel, o NaOH foi sendo cada vez mais diluído e menos básica se tornaram as águas de lavagem seguintes. Também pode-se justificar o valor de pH mais elevado nas 1ªs águas de lavagem, a formação de sabão que ocorre em paralelo à reação de transesterificação e o pH do sabão está intimamente ligado ao peso molecular do glicerídeo, pois, quanto maior a relação entre o álcali (NaOH) e o radical gorduroso, maior quantidade de álcali é liberada na dissociação, determinando pH mais elevado do meio.

Somente os valores de pH das 3ªs águas de lavagem encontrados nesta e na pesquisa de Granjeiro (2009) estão em conformidade com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, que fixa o pH na faixa de 5,00 a 9,00 para condições de lançamento de efluentes. As 1ªs e 2ªs águas de lavagem demonstraram valores fora desta faixa.

5.4 Resultados de Fósforo Total (mg P/L)

De acordo com a tabela 10 e a figura 33, as elevadas concentrações obtidas para o parâmetro fósforo total, podem ser justificadas pelo fato de os óleos e gorduras, presentes na matéria-prima, mostrarem como componentes em sua estrutura substâncias como os não glicerídeos, cujos principais representantes são os fosfatídeos e os lipídeos complexos, os fosfoglicerídeos, compostos em que a glicerina é esterificada não só por ácidos graxos, mas também por ácido fosfórico.

Figura 33 – Resultados médios fósforo total nas 3 águas de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Comparando-se os resultados obtidos nesta pesquisa de $(8,63 \pm 1,18)$ mg P/L; $(6,43 \pm 1,94)$ mg P/L e $(5,03 \pm 2,22)$ mg P/L para as 1^{as}; 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, com os resultados médios de fósforo total obtidos por Prado (2010) de $(18,6 \pm 0,02)$ mg P/L; $(14,4 \pm 0,01)$ mg P/L e $(11,4 \pm 0,01)$ mg P/L para as 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem provenientes do biodiesel do óleo extraído de vísceras de tilápia, pode-se observar que os resultados obtidos nas duas pesquisas são elevados e decrescentes, concorrendo para confirmar as elevadas concentrações desse parâmetro nas águas de lavagem provenientes da purificação do biodiesel. Como explicação para as maiores concentrações encontradas por Prado (2010), provavelmente, pode ter ocorrido por diferenças nas condições reacionais e qualidade do óleo usado como matéria-prima.

Os valores decrescentes das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem, podem ser justificados pelo fato de que, nas moléculas dos fosfatídeos, há uma região de grande afinidade pela água (sítio hidrofílico) e outra representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, parte hidrofóbica. Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfatídeos se insolubilizam no óleo e, nessa condição, facilmente são removidos (da mesma forma que na etapa da degomagem). Portanto, à medida que mais água é adicionada, as interações moleculares da água com os compostos orgânicos polares tornam-se maiores e o fósforo vai sendo arrastado do biodiesel.

A Resolução CONAMA nº 430/2011, que classifica as águas em três categorias - doces, salinas e salobras - estabelece a concentração máxima permitida do nutriente fósforo total em cada classe, segundo a tabela 14; no entanto, não estabelece padrões no que diz respeito à concentração máxima desse parâmetro para o lançamento em corpos d'água.

Tabela 14 – Referências do CONAMA- As águas são divididas em três grandes categorias: doces, salinas e salobras

Classes	Fósforo total (mg P/L)
Tabela III-Classe 3 – Águas doces	
Ambiente lântico	0,050
Ambiente intermediário (*)	0,075
Ambiente lótico (**)	0,150
Tabela IV-Classe 1 – Águas salinas	0,062
Tabela V- Classe 1 – Águas salinas (***)	0,093
Tabela VII- Classe 1 – Águas salobras	0,124
Tabela IX- Classe 2 – Águas salobras	0,186

Fonte: CONAMA

(*) Ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico.

(**) Ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários.

(***) Padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo.

De acordo com Moreto e Fett (1989), elevadas concentrações de fósforo procedem, provavelmente, dos fosfatídeos residuais que não foram removidos na etapa de pré-tratamento (degomagem do óleo bruto), assim como por causa dos fosfoglicerídeos não hidrolisáveis, que são lipídeos complexos mais difíceis de hidratar.

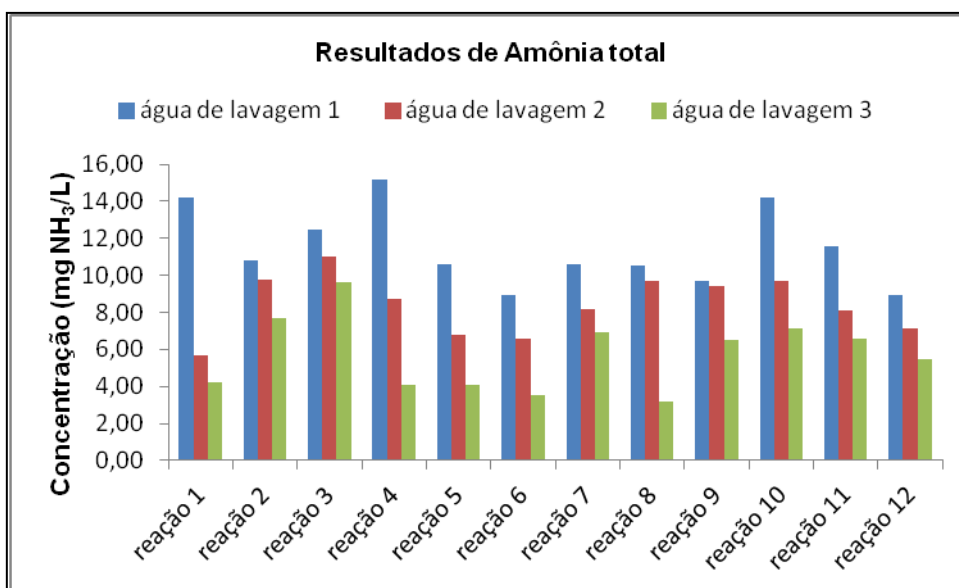
Segundo Piveli (2005), o tratamento para a remoção de fósforo em efluentes industriais consiste de processos físico-químicos e biológicos. Dentre os processos físico-químicos, destacam-se as precipitações químicas com sulfato de alumínio ou com cloreto férrico, nas quais o fósforo é precipitado nas formas de fosfato de alumínio ou de ferro. Outro método que pode ser utilizado é a precipitação com cal hidratada, em que o fósforo se precipita na forma de hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$; este constitui um tratamento mais barato, porém de rendimento

inferior. O processo biológico de remoção de nutrientes é citado nas literaturas mediante lodos ativados. Muitos estudos identificam esse processo como um dos mais eficientes e econômicos.

5.5 Resultados de Amônia Total (amônia NH_3 + íon amônio NH_4^+)

De acordo com a tabela 11 e a figura 34, os resultados obtidos de $(11,48 \pm 2,11)$, $(8,40 \pm 1,60)$ e $(5,75 \pm 1,97)$ $\text{mgN-NH}_3/\text{L}$ para amônia total nas 1^{as}; 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, também foram elevados e decresceram das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem.

Figura 34 – Resultados médios amônia total nas 3 águas de lavagem



Fonte: Braga (2012)

A presença de amônia nas águas de lavagem também decorre da própria composição das células, constituídas por proteínas sintetizadas a partir dos diferentes tipos de aminoácidos. A hidrólise ácida ou alcalina das proteínas leva à mistura de aminoácidos diferentes. (SOLOMONS, 1996). Os compostos orgânicos nitrogenados são aqueles que contêm nitrogênio, além do carbono e do hidrogênio; os aminoácidos fazem parte do ciclo do nitrogênio e este é um constituinte importante das macromoléculas biológicas. Como ainda não existem pesquisas sobre caracterização das águas de lavagem provenientes da lavagem do biodiesel produzido com óleo de tilápia, não foram encontrados resultados para o parâmetro

amônia total em águas de lavagem. Santos (2007) cita que o nitrogênio na forma de amônia, em esgotos domésticos, aparece na faixa de 10,0 a 50,0 mg/L), o que pode colaborar para confirmar as elevadas concentrações encontradas para o parâmetro amônia, já que os esgotos domésticos têm grande contribuição de compostos orgânicos constituídos de nitrogênio em suas moléculas como, por exemplo a ureia, que se decompõe em amônia.

Explica-se o decréscimo das concentrações de amônia total para as 1^{as}; 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, pois, como a amônia é um composto nitrogenado derivado da quebra das moléculas de aminoácidos, e as moléculas de aminoácidos contêm um grupo básico (-NH₂) e um grupo ácido (-CO₂H), em solução aquosa, existe equilíbrio entre o íon dipolar e as formas aniônica e catiônica do aminoácido, mas, em soluções fortemente alcalinas, os aminoácidos estão presentes como ânions e, sendo as águas de lavagem alcalinas, esses compostos são solúveis e vão sendo arrastados à medida que mais água é adicionada para lavagem do biodiesel. As aminas e as amidas são também compostos orgânicos derivados da amônia e de ácidos carboxílicos e que se caracterizam pelo grupo funcional (-COOH-N-) e (-COON-) pela substituição de um, dois ou três hidrogênios da molécula de amônia por grupos alquila ou arila para formar as aminas, e de um hidrogênio da amônia por um grupo acila para formar as amidas, respectivamente. A amônia é extremamente solúvel na água.

As aminas são substâncias moderadamente polares e as moléculas das aminas primárias e secundárias podem formar ligações hidrogênio fortes umas com as outras e também com a água, enquanto as moléculas de aminas terciárias não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, mas formam estas ligações com moléculas de água ou de outros solventes hidroxílicos. As aminas são bases relativamente fracas, são bases mais fortes do que a água, mas são bases muito mais fracas do que os íons hidróxidos, os íons alcóxidos e os carbônions. As moléculas de amida são muito menos básicas do que as aminas, em geral possuem caráter polar por apresentarem o grupo carbonila, um poderoso efeito atrator de elétrons. Assim, são solúveis em água, embora possam exibir certa solubilidade em solventes orgânicos sendo também arrastadas pela águas de lavagem. (SOLOMONS, 1996),

A resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece no art. 16, II - padrões de lançamento de efluentes, que a concentração máxima permitida para o parâmetro nitrogênio amoniacal total é 20,0 mg N-NH₃/L. Portanto os valores de amônia encontram-se de acordo com esta resolução. A legislação ambiental estadual, porém, portaria SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002, que dispõe sobre padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, estabelece no artigo 4º o valor máximo de 5,0 mg N-NH₃/L para este parâmetro em seus padrões de lançamento, onde se lê:

Art. 4º As indústrias ou qualquer fonte poluidora localizadas em áreas não dotadas de Rede Pública de Esgoto provida de Sistema de Tratamento, deverão possuir Estação de Tratamento Própria, de maneira a atender aos padrões de qualidade dos cursos de água estabelecidos em função de sua classe, segundo seus usos preponderantes, bem como a enquadrar seus despejos líquidos aos seguintes padrões:

VII - valores máximos admissíveis das substâncias constantes do Anexo III.

Amônia total ≤ 5,0 mg N/L

Comparando-se os valores de amônia total encontrados com os valores estabelecidos pela legislação ambiental estadual - Portaria SEMACE 154/02 - observou-se que estavam muito além da faixa permitida e, dependendo da vazão do corpo receptor e considerando o volume de efluente gerado numa usina de biodiesel e caso esse tipo de efluente seja lançado em corpos d'água sem tratamento, poderá facilmente alterar a qualidade da água, infringindo a legislação ambiental federal CONAMA 430/11, que estabelece a concentração máxima permitida do nutriente amônia total para cada classe de classificação da água, segundo tabela 15.

Tabela 15 – Referências do CONAMA - As águas são divididas em três grandes categorias: doces, salinas e salobras

Classes	Amônia total (mg N-NH ₃ /L)
Tabela I-Classe 1 – Águas doces	
pH ≤ 7,5	3,7
7,5 < pH ≤ 8,0	2,0
8,0 < pH ≤ 8,5	1,0
pH > 8,0	0,5
Tabela III-classe 3 – Águas doces	
pH ≤ 7,5	13,3
7,5 < pH ≤ 8,0	5,6
8,0 < pH ≤ 8,5	2,2
pH > 8,0	1,0
Tabela IV-Classe 1 – Águas salinas	
-	0,40
Tabela VII- Classe 1 – Águas salobras	
-	0,40
Tabela IX- Classe 2 – Águas salobras	
-	0,70

Fonte: CONAMA

A entrada de amônia em corpos de água em quantidades muito elevadas pode acarretar crescimento descontrolado do fitoplâncton, provocando florações de algas, as quais ocasionam sérios distúrbios na qualidade da água.

Os processos de tratamento aplicados para a remoção de compostos de nitrogênio em efluentes industriais podem ser físico-químicos e biológicos. Um dos processos físico-químicos é o arraste com ar (“ammonia air stripping”), porém este processo tem seu uso restrito em razão da necessidade de grandes unidades o que decorre das baixas taxas de aplicação, resultando em custo elevado. Outro processo físico-químico que pode ser empregado é a cloração ao “break-point”, processo que também possui seu uso limitado economicamente, em razão, principalmente, da necessidade de se utilizar elevadas quantidades de cloro. Além disso, outras reações paralelas podem ocorrer, dependendo da composição do efluente ou da água, decorrentes, em especial da ação oxidante do cloro.

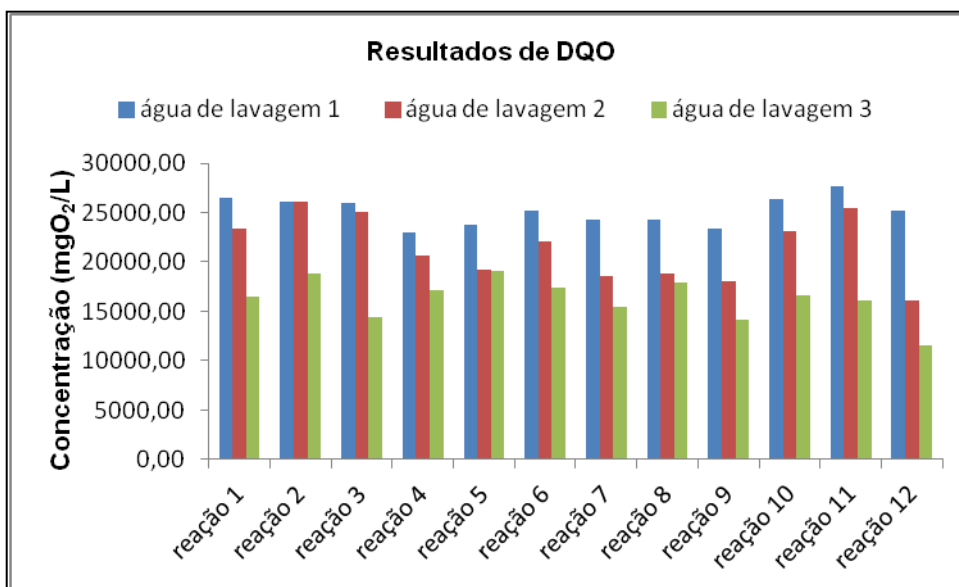
Os processos biológicos normalmente empregados não se apresentam eficientes na remoção de nitrogênio amoniacal. Os processos de lodos ativados devem ser modificados para melhorar neste aspecto, aumentando-se a aeração e o

tempo de residência celular. Os estudos conduzem para o uso de sistemas híbridos anaeróbios-anóxidos-aeróbios. Pesquisas são realizadas em sistemas de lodos ativados, modificando-se o sistema de aeração no sentido de se produzir zonas anaeróbias e anóxicas. (PIVELI, 2005).

5.6 Resultados de DQO (mg O₂/L)

De acordo com a tabela 12, e observando-se os resultados de DQO obtidos para as três águas de lavagem (figura 35), verificou-se que esses valores de (25.140,58 ± 1.415,44); (21.376,81 ± 3.285,78) e (16.275,83 ± 2.132,93) para as 1^a; 2^a e 3^a águas de lavagem foram bastantes elevados. Comparando-se os resultados encontrados de DQO neste trabalho com aqueles obtidos de DQO na faixa de 6.000,0 a 18.000,0 mgO₂/L, porém, após tratamento - teste das águas de lavagem, por Goldani *et al.* (2008), em seu estudo sobre tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel de óleo de soja usado, observou-se que os resultados do pesquisador são elevados, porém menores. Isto pode ser justificado, pois a análise de DQO foi realizada após as águas de lavagem terem sido submetidas a diferentes tipos de tratamento, tais como, adição de solução de ácido acético, filtração e dosagem com agentes coagulantes.

Figura 35 – Resultados médios DQO para as águas de lavagem de cada reação



Fonte: Braga (2012).

Comparando-se com os resultados obtidos por Grangeiro (2009) de (8.000,0); (7.200,0) e (5.500,0) mg O₂/L para o biodiesel de soja e de (9.500,0); (8.000,0) e (6.400,0) mg O₂/L para biodiesel de óleo de fritura, observa-se que os valores encontrados por esse outro pesquisador são elevados, mas também com valores menores. Isto pode ser justificado, provavelmente, pelo tipo de matéria-prima, o álcool utilizado para produção do biodiesel e pelas diferentes condições reacionais empregadas para a reação de transesterificação. Nesta pesquisa, a matéria-prima foi o óleo proveniente de gordura animal, e metanol, enquanto Grangeiro (2009) utilizou como matérias-prima óleo de soja e óleo de fritura e como agente transesterificante o álcool etílico.

Comparando-se, porém, os resultados deste experimento com os valores encontrados de DQO no relatório solicitado à Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) pela empresa Brasilecodiesel para estudo de caracterização de seus efluentes, de (46.502,15); (28.924,52) e (27.221,10) mg O₂/L para as 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem, pode-se verificar que os valores desse relatório encontram-se próximos, corroborando os resultados encontrados neste ensaio.

De acordo com o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT/SENAI, 2006) a DQO desse tipo de efluente é na faixa de (60.000,0 a 80.000,00) mg O₂/L. Altos valores de DQO significam a presença de matéria

orgânica não biodegradável. As 1^{as} águas de lavagem mostraram as mais elevadas concentrações de DQO, provavelmente em razão do metanol.

Ainda com relação aos resultados de DQO, pode ser observado que as concentrações de DQO foram decrescendo das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem, que é a água de lavagem que contém a menor concentração de DQO. Isso ocorre porque, como expresso anteriormente, os compostos orgânicos, como, por exemplo, aminoácidos, ácidos graxos, possuem em sua estrutura uma parte polar (hidrofílica) e outra parte apolar (hidrofóbica) e, à medida que mais água é adicionada para lavagem do biodiesel, os grupos hidrofílicos (polares) dos compostos orgânicos vão interagindo com a água (que é um composto polar) e sendo arrastados e/ou extraídos pelas águas de lavagem seguintes. As águas de lavagem demonstram elevado teor de metanol, pois o metanol é miscível na água por causa da formação de pontes de hidrogênio entre as suas moléculas e as moléculas da água polar. O radical (R) ($\text{H}_3\text{C}-$) é a parte hidrofóbica e o grupo OH a parte hidrofílica. Assim, conforme haja predomínio do grupo R (cadeia hidrocarbonada) ou OH, prevalecerão as propriedades do primeiro ou do segundo grupo. Este fato contribui também para justificar a influência deste parâmetro na elevação da concentração da DQO nas águas de lavagem.

A causadora do principal problema de poluição de esgotos e corpos d'água é a matéria orgânica presente. Utilizam-se métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor, sendo a DQO e a DBO os parâmetros de maior importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água de efluentes brutos e tratados. (VON SPERLING, 2005).

A resolução CONAMA nº 430/2011 não faz referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos. A legislação ambiental estadual, no entanto, Portaria SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002, que dispõe sobre padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, estabelece no artigo 4º o valor máximo de 200,0 mg O₂/L para este parâmetro em seus padrões de lançamento, onde se lê:

Art. 4º As indústrias ou qualquer fonte poluidora localizadas em áreas não dotadas de Rede Pública de Esgoto provida de Sistema de Tratamento, deverão possuir Estação de Tratamento Própria, de maneira a atender aos

padrões de qualidade dos cursos de água estabelecidos em função de sua classe, segundo seus usos preponderantes, bem como a enquadrar seus despejos líquidos aos seguintes padrões:

VIII - Demanda Química de Oxigênio (DQO): 200,0 mg/L;

Comparando-se os valores de DQO encontrados com os valores estabelecidos pela Portaria SEMACE 154/02, observou-se que estavam muito além da faixa permitida contribuindo para comprovar que as águas de lavagem são efluentes com elevada carga de matéria orgânica e, como se expressou, dependendo da vazão do corpo receptor, e considerando o volume de efluente gerado numa usina de biodiesel, caso esse tipo de efluente seja lançado em corpos d'água sem tratamento, poderá facilmente alterar a qualidade da água, infringindo a legislação ambiental federal CONAMA 430/11 transcrito a seguir:

Art. 11. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

Art. 12. O lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água, estabelecidas para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência ou volume disponível, além de atender outras exigências aplicáveis.

Os processos mais adequados para remoção da matéria orgânica das águas residuárias, esgotos sanitários e efluentes industriais são os de natureza biológica. Quando comparados aos processos físico-químicos, revelam as grandes vantagens de resultarem em eficiências mais elevadas na remoção de DBO e DQO, a um custo operacional mais baixo, quando se compara, por exemplo, o custo de energia elétrica para a aeração do sistema (processos biológicos aeróbios mecanizados) com o custo de produtos químicos necessários à floculação.

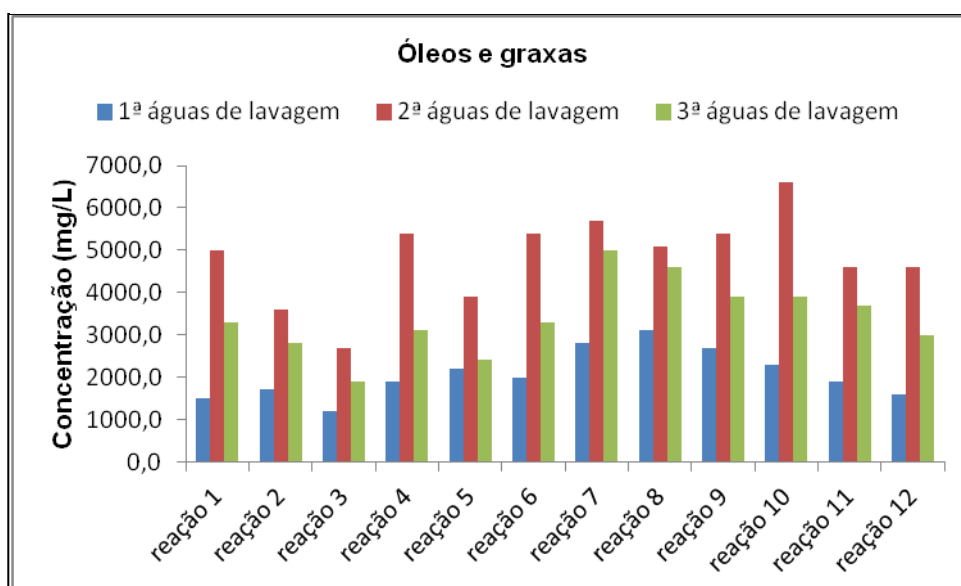
Os processos biológicos podem ser agrupados, de acordo com a natureza do metabolismo predominante, em aeróbios e anaeróbios (processos de lodos ativados e suas variações, filtros biológicos aeróbios, lagoas aeradas mecanicamente, lagoas de estabilização fotossintética). Os processos anaeróbios podem ser de filtros anaeróbios, reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manto

de lodo (UASB) e os reatores de leito fluidizado, dentre outros modelos de reatores. Alguns efluentes industriais necessitam ser pré-tratados por processos físico-químicos para a remoção de componentes tóxicos antes de serem submetidos ao tratamento biológico. (PIVELI, 2005).

5.7 Resultados de Óleos e Graxas (mg/L)

Ainda de acordo com a tabela 13 e os resultados obtidos de óleos e graxas (figura 36), significa que a presença de óleos e graxas pode ser justificada pela própria composição química dos compostos que os constituem, os lipídeos (gorduras).

Figura 36 – Resultados médios óleos e graxas nas 3 águas de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Os lipídeos, compostos orgânicos constituídos por ácidos graxos, que são moléculas apolares. Segundo Solomons (1996), os lipídeos são compostos de origem biológica que se dissolvem em solventes apolares, como, por exemplo, o hexano.

Somente pequena parcela da fração total de lipídeos extraídos por solvente apolar é constituída por ácidos carboxílicos de cadeia longa. A maior parte dos ácidos carboxílicos de origem biológica encontra-se na forma de éster de

glicerol, isto é, como triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os triacilgliceróis são os óleos de vegetais ou as gorduras de origem animal. Os triacilgliceróis podem ser triacilgliceróis simples, nos quais todos os grupos acila são iguais; ou o que é ainda mais comum, o triacilglicerol é triacilglicerol misto, nos quais os grupos acila são diferentes.

De acordo com Lehninger *et al.* (1986), os lipídeos biológicos (gorduras e os óleos) são um grupo de compostos quimicamente diferentes entre si, mas têm na insolubilidade em água uma característica definidora e própria de todos. As gorduras e os óleos empregados quase universalmente nos organismos vivos como formas de reserva são derivados de ácidos graxos. Por sua vez, os ácidos graxos são derivados dos hidrocarbonetos, isto é, são ácidos carboxílicos com cadeias de hidrocarbonetos. As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são determinados em grande parte pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia hidrocarbonada. Esta cadeia é a responsável pela pequena solubilidade dos ácidos graxos na água. Quanto maior a cadeia carbônica de um ácido graxo e menor o número de ligações duplas, menor é sua solubilidade na água. O grupo carboxílico ácido é polar (é ionizado em pH neutro) e é o responsável pela discreta solubilidade em água exibida pelos ácidos graxos de cadeia curta. Os resultados médios obtidos para óleos e graxas foram de (2.075,0); (4.833,3); (3.408,3) mg/L para as 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem respectivamente.

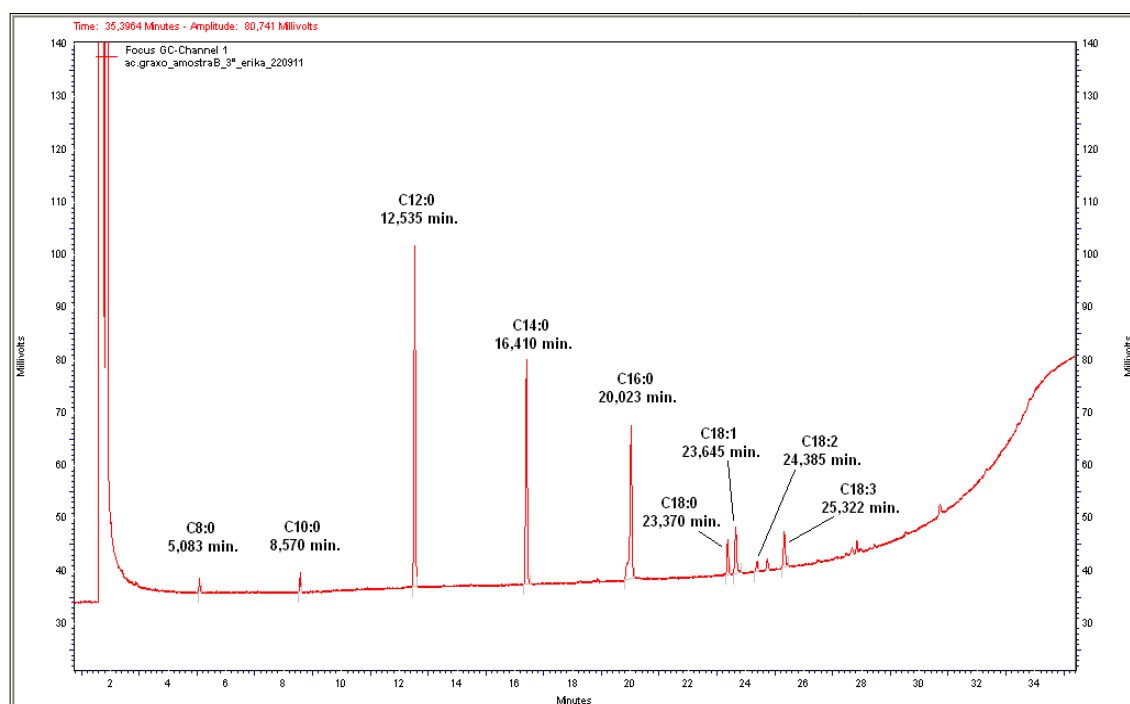
Com base nos resultados, observou-se que foi obtido o menor valor nas 1^{as} águas de lavagem e maior valor nas 2^{as} águas de lavagem, sendo o valor da 3^{as} águas de lavagem maior que o valor da 1^a água de lavagem, mas menor do que o valor da 2^{as} águas de lavagem. Isto pode ser compreendido pelo arraste primeiramente dos compostos que têm maior afinidade pela água, ou seja, os compostos mais solúveis como o (álcool) metanol, os resíduos do catalisador (hidróxido de sódio) e os compostos contendo ligações carbono e fósforo (C – P) e ligações carbono e nitrogênio (C – N), pois, sendo os elementos P e N eletronegativos, formam ligações de H com as moléculas de água. O valor maior nas 2^{as} águas de lavagem, decorreria do início do arraste, pela agitação, com a água de lavagem, dos compostos orgânicos, como, por exemplo, os ácidos graxos de cadeia mais longas. Segundo Dias (2009), dentre os 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%). O ácido oléico é um ácido graxo insaturado e possui 18 carbonos na cadeia hidrocarbonada.

Na figura 37, porém, que mostra o cromatograma identificando e na tabela 16 que traz a quantificação os 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, 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. Ou seja, quanto maior o peso molecular do glicerídeo, menor seu índice de saponificação (IS). Sendo assim, o ácido graxo láurico, com menor número de carbono, é o de maior presença nas águas de lavagem, pois, tendo menor peso molecular, tem maior índice de saponificação. O número de carbonos do ácido gorduroso tem influência no (IS), pouco variando o IS com a saturação ou insaturação para um mesmo número de carbono. 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 37 – Ácidos graxos presentes na águas de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Tabela 16 – Composição de ácidos graxos verificados na mistura das 3ª águas de lavagem na produção do biodiesel de vísceras de tilápia

Ácidos Graxos	Tempo (min)	% (m/m)
C8:0 (caprilic 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
	∑ Saturados	80.2
	∑ Insaturados	16.3
	Total	96.5

Fonte: Braga (2012)

Comparando-se os resultados obtidos de óleos e graxas com os resultados do relatório solicitado à empresa Engenharia Ambiental e Laboratório (AMBIENGE) pela Empresa de Tecnologias Bioenergéticas (TECBIO) para

caracterização dos efluentes da usina de biodiesel de Mato Grosso (UNISELVA), de (3.800,0 mg/L); (9.100,0 mg/L) e (5.200,0 mg/L) de óleos e graxas para as 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem provenientes do biodiesel de óleo de mamona, respectivamente, observou-se que os valores se assemelham, o que ajuda a confirmar as concentrações obtidas. Quando, porém, comparados com os resultados obtidos por Granjeiro (2009) de (1.225,0 mg/L) para biodiesel de soja e (1.105,0 mg/L) para biodiesel de fritura para as 1^{as} águas de lavagem, de (1.855,0 mg/L) para biodiesel de soja e (1.515,0 mg/L) para biodiesel de fritura para as 2^{as} águas de lavagem e de (1.615,0 mg/L) para biodiesel de soja e (1.450,0 mg/L) para biodiesel de fritura para as 3^{as} águas de lavagem, verifica-se que os resultados obtidos por Granjeiro (2009) são menores, podendo ser explicados pelas matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel e pelo método de análise (extração líquido-líquido) que foi adaptado para a determinação do parâmetro e a uma solução preparada com óleo de soja e água destilada (branco).

A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece padrões de lançamento de efluentes com as concentrações de óleos e graxas inferiores a 20,0 mg/L para óleos minerais e 50,0 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais. Portanto, os teores de óleos e graxas encontrados nas águas de lavagem, provenientes da lavagem aquosa do biodiesel de óleo de tilápia, encontram-se muito acima dos valores permitidos, portanto não se encontram obedientes à Legislação Federal vigente.

Estes resultados mostram que, apesar da baixa solubilidade de óleos e graxas, eles aparecem como resíduos no efluente gerado na purificação do biodiesel, independentemente do tipo de matéria-prima. Em processo de decomposição a presença de óleos e graxas reduz o oxigênio dissolvido, elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático. Da mesma forma do que foi citado para os parâmetros amônia total e DQO, dependendo da vazão do corpo receptor, e considerando o volume de efluente gerado numa usina de biodiesel, este tipo de efluente facilmente poderá alterar a qualidade da água, infringindo o disposto na Resolução CONAMA 430/11, no Art. 16.

A legislação ambiental estadual, Portaria SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002, que dispõe sobre padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, estabelece no artigo 4º parágrafo (§) 5º V, os mesmos valores da resolução CONAMA 430/11, conforme se lê:

V - substâncias solúveis em hexano, da seguinte forma:

a) óleos minerais até 20,0 mg/L;

b) óleos vegetais e gorduras animais até 50,0mg/L;

Em geral, à vista dos resultados obtidos, pode-se concluir que somente o parâmetro óleos e graxas exibiu comportamento diferente em relação aos outros parâmetros analisados e avaliados. Observou-se que as concentrações dos parâmetros pH, fósforo total, amônia total e DQO foram decrescentes das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem, respectivamente. Isto pode ser compreendido, pois, antes da 1^{as} lavagem, o biodiesel se encontra com muitos resíduos e contaminantes ainda provenientes da produção e, à medida que a lavagem seguinte é realizada, as impurezas são arrastadas/extraídas pela água. Para os óleos e graxas, que são constituídos por compostos orgânicos de baixa solubilidade, somente depois que a água arrasta, em função de sua maior afinidade (polaridade), os compostos mais solúveis, tais como os resíduos do catalisador (NaOH) e traços do álcool (metanol), é que os compostos orgânicos de cadeias longas e baixa solubilidade, começam a ser arrastados por causa da interação aos grupos hidrofílicos (parte polar) de suas moléculas com as moléculas da água. O NaOH em presença de água se dissocia em íons Na^+ e OH^- , e as moléculas de álcool formam pontes de hidrogênio com a água.

As unidades mais simples utilizadas para a remoção de óleos e graxas são os separadores gravitacionais. Estes incluem as simples caixas de retenção de gordura em que o óleo flutua por ter menor peso específico do que a água e é retido entre anteparos, enquanto a descarga do efluente tratado é feita pelo fundo do tanque. A instalação de placas de coalescência pode resultar em ganho substancial de eficiência para determinados efluentes. Partículas mais finas podem ser removidas, empregando-se o processo da flotação com ar dissolvido (FAD). Neste, após a floculação química dos efluentes com sais de alumínio ou ferro, que pode ser auxiliada com o uso de polieletrólitos, os efluentes recebem a adição de ar dissolvido sob pressão, no tanque de pressurização. Após o alívio da pressão, os efluentes passam para a câmara de flotação, onde ocorre a flutuação dos flocos com as bolhas de ar aprisionadas. O material flotado é posteriormente removido.

Muitos efluentes industriais que não poderiam ser submetidos diretamente ao tratamento biológico em decorrência de toxicidade e de sedimentabilidade dos flocos biológicos, após estes processos prévios de separação tornam-se compatíveis, obtendo-se remoção adicional por degradação biológica do reator. Determinados tipos de efluentes oleosos podem ser tratados por meio da quebra de emulsão com ácidos. Finalmente, existe ainda a possibilidade de emprego de bactérias “biofixadas” (inóculos concentrados) para melhorar a operação de caixas de gordura ou para aliviar tratamentos biológicos sobre carregados, mas esta tecnologia encontra-se pouco desenvolvida no Brasil até o presente. (PIVELI, 2005).

Ainda com base nos resultados obtidos, foi observado que, dentre todas as águas de lavagem, as 3^{as} águas de lavagem foram as que demonstraram as menores concentrações para todos os parâmetros analisados, e isso pode ser justificado pelo arraste e diluição desses resíduos e contaminantes pelas águas de lavagem, o que contribui para afirmar a importância da purificação do biodiesel por meio da lavagem aquosa para adequá-lo para uso como combustível.

Também contribuiu para que as 3^{as} águas de lavagem apresentassem as menores concentrações a presença de sabão, pois sabe-se que, mesmo a reação de transesterificação ocorrendo em condições ótimas, sucede a formação de sabão. Como as moléculas que constituem o sabão possuem características polar e apolar, essas moléculas, quando entram em contato com líquidos, polares ou apolares, dissolvem-se, interagindo com as moléculas desse líquido (água de lavagem). Ocorre, pois, uma redução do número de interações das moléculas do líquido dissolvente (água) e, como consequência, reduz-se amplamente sua tensão superficial. Assim, à medida que mais água é adicionada para lavagem do biodiesel, há formação de ligações intermoleculares das moléculas do óleo e a parte apolar da molécula do sabão (parte hidrofóbica que não interage com as moléculas de água) e a parte polar da molécula do sabão (parte hidrofílica) também começa a interagir com as moléculas de água.

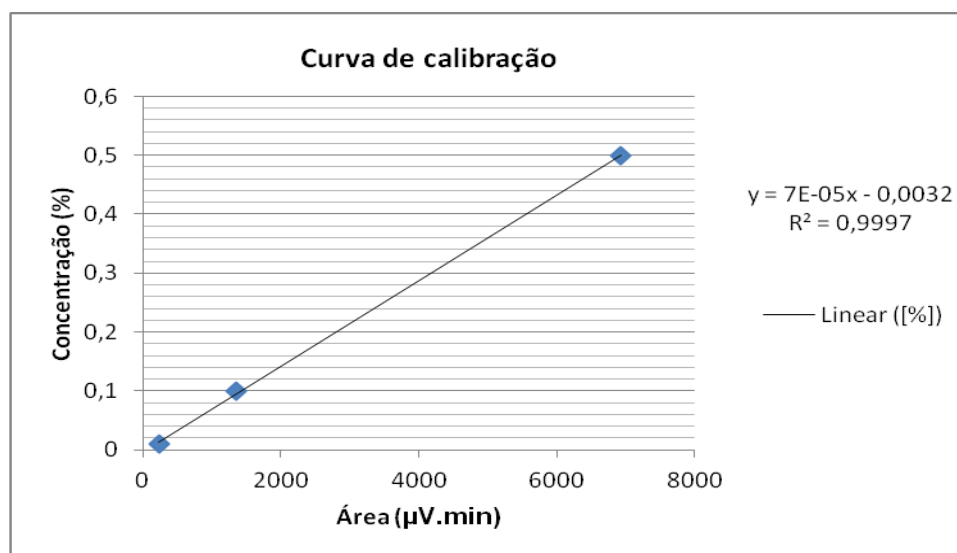
Um fato interessante observado foi que a composição dos ácidos graxos presentes nas águas de lavagem é inversa à composição dos ácidos graxos presentes no óleo de tilápia, ou seja, o ácido graxo de maior percentual no óleo é o ácido graxo de menor percentual nas águas de lavagem, o que pode ser comprovado pela comparação dos cromatogramas mostrados nas tabelas de 1 e 17.

5.8 Resultados do Teor de Metanol por Cromatografia Gasosa

5.8.1 Primeiras (1^{as}) Águas de Lavagem

5.8.1.1 Curva de Calibração

Figura 38 – curva de calibração



Fonte: Braga (2012)

5.8.1.2 Resultados

Tabela 17 – Resultados médios das triplicatas de metanol para as 1^{as} águas de lavagem

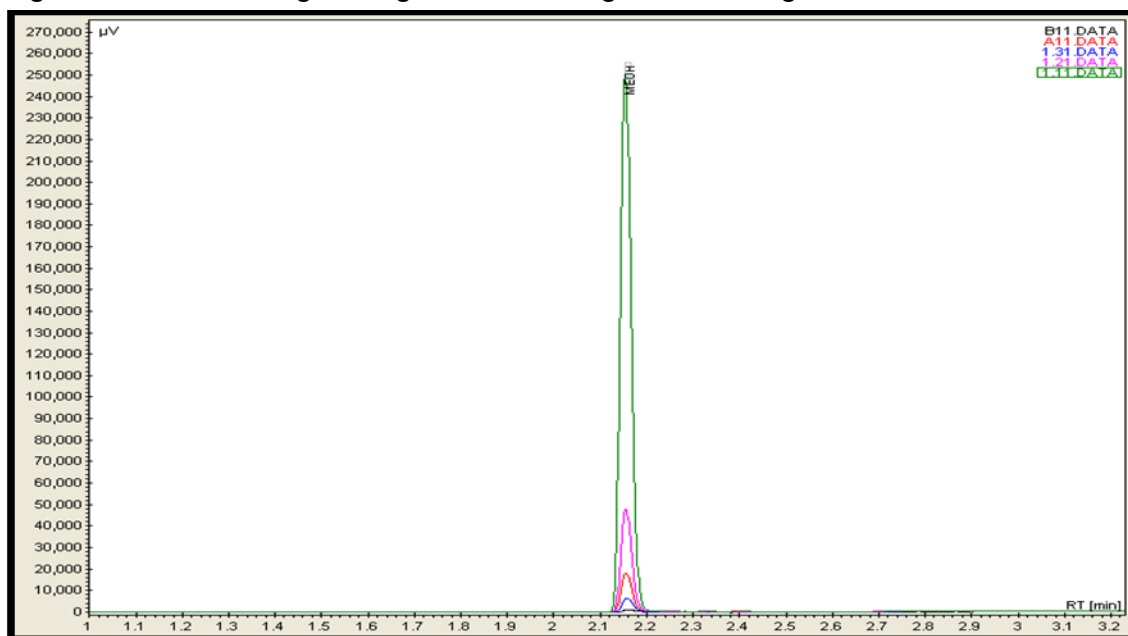
1 ^a Água de Lavagem						
Amostras	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	[Concentração – Branco] (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão
A _{1.1}	534	0,0342		0,0332		
A _{1.2}	518	0,0331	0,0010	0,0321	0,0330	0,0007
A _{1.3}	542	0,0347		0,0337		

Fonte: Braga (2012)

5.8.1.3 Cromatograma

A figura 39 apresenta o cromatograma mostrando o teor médio de metanol para o resultado médio das 1^{as} águas de lavagem.

Figura 39 – Cromatograma geral das 1^{as} águas de lavagem

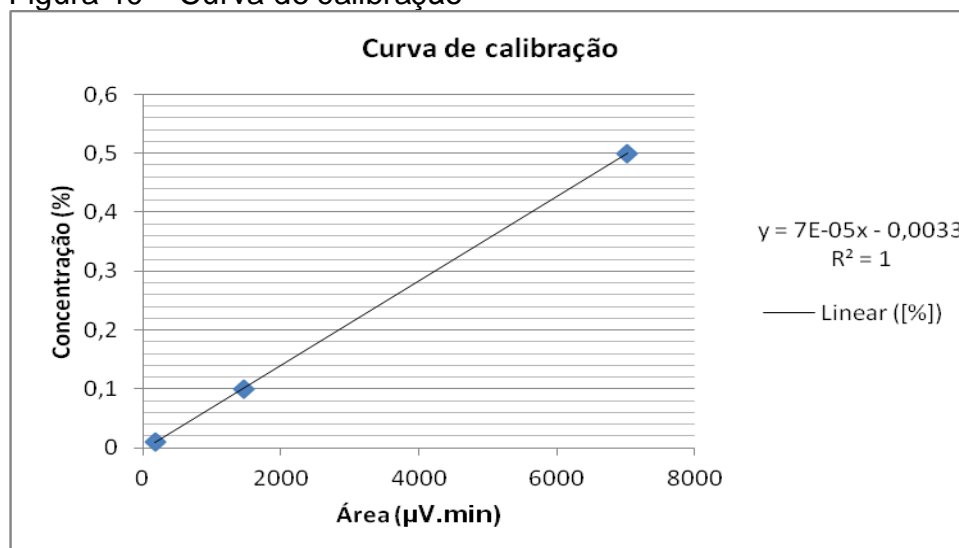


Fonte: Braga (2012)

5.8.2 Segundas (2^{as}) Águas de Lavagem

5.8.2.1 Curva de calibração

Figura 40 – Curva de calibração



Fonte: Braga (2012)

5.8.2.2 Resultados

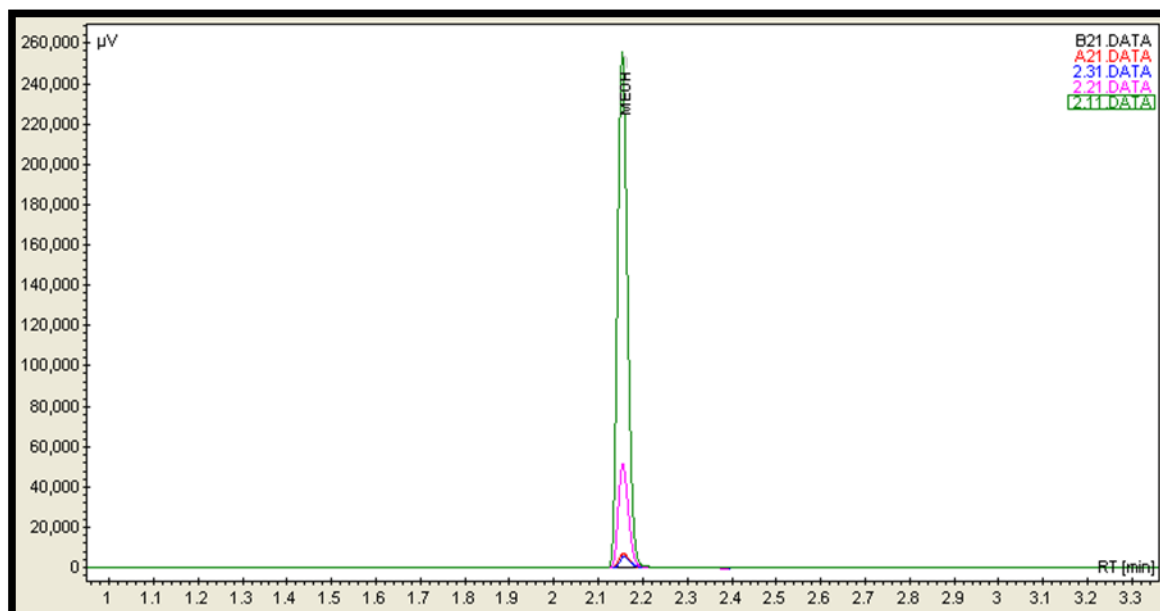
Tabela 18 – Resultados médios das triplicatas para as 2^{as} águas de lavagem

2 ^a Águas de Lavagem						
Amostras	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	[Concentração – Branco] (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão
A _{2.1}	212,1	0,0116		0,0109		
A _{2.2}	216,3	0,0119	0,0007	0,0112	0,0109	0,0002
A _{2.3}	210,2	0,0115		0,0108		

Fonte: Braga (2012)

5.8.2.3 Cromatograma

A figura 41 contém o cromatograma, trazendo o teor médio de metanol para o resultado médio das 2^{as} águas de lavagem.

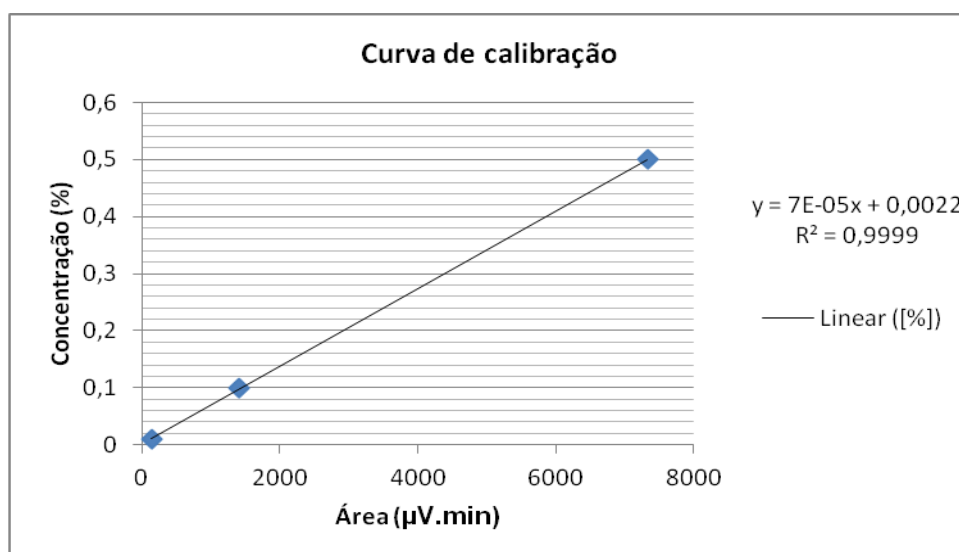
Figura 41 – Cromatograma geral das 2^{as} águas de lavagem

Fonte: Braga (2012)

5.8.3 Terceiras (3^{as}) Águas de Lavagem

5.8.3.1 Curva de calibração

Figura 42 – Curva de calibração



Fonte: Braga (2012)

5.8.3.2 Resultados

Tabela 19 – Resultados médios das triplicatas para as 3^{as} águas de lavagem

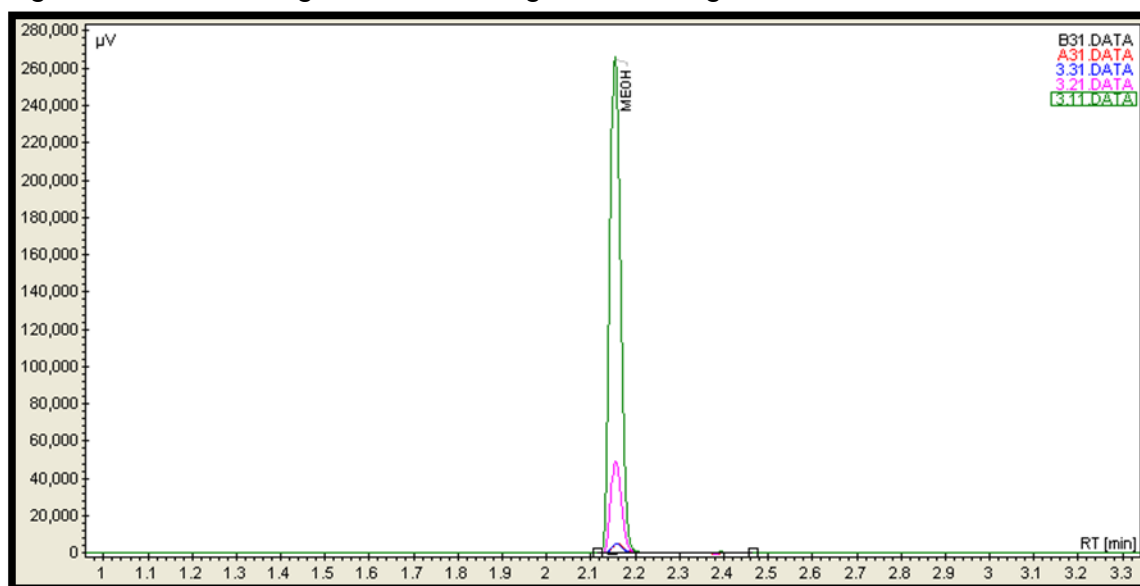
3 ^a Águas de Lavagem						
Amostras	Área (µV.min)	Concentração (%)	Branco (%)	[Concentração – Branco] (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão
A _{3.1}	200,4	0,0108		0,0097		
A _{3.2}	198,7	0,0107	0,0011	0,0096	0,0096	0,0001
A _{3.3}	197,2	0,0106		0,0095		

Fonte: Braga (2012)

5.8.3.3 Cromatograma

A figura 43 exibe o cromatograma, apresentando o teor médio de metanol para o resultado médio das 3^{as} águas de lavagem.

Figura 43 – Cromatograma das 3^{as} águas de lavagem



Fonte: Braga (2012)

Todas as 1^{as} águas de lavagem provenientes das 12 reações de transesterificação, foram misturadas, foram pipetados 5 ml desta mistura, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com a água destilada. Desta diluição, foram realizadas em triplicata as análises cromatográficas para determinação do teor de metanol na mistura das 1^a águas de lavagem.. As concentrações obtidas para as doze 1^{as} águas de lavagem de cada triplicata foram

somadas para se obter um resultado médio. Procedeu-se de igual maneira para as 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem. Na tabela 20, são mostrados os resultados médios obtidos do teor de metanol nas amostras das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem provenientes de cada uma das 12 reações de transesterificação e o tratamento estatístico.

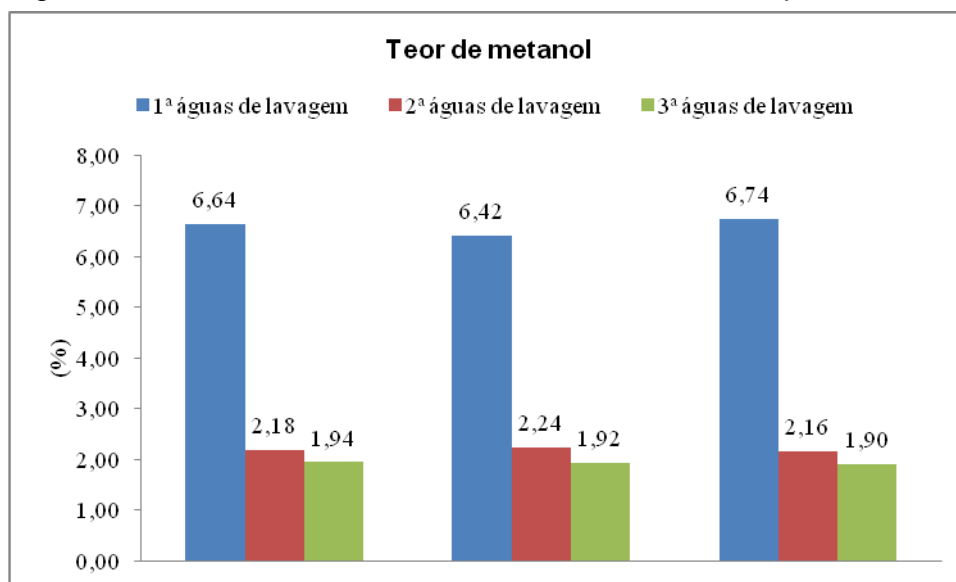
Tabela 20 – Resultados médios do teor de metanol para as três águas de lavagem

Lavagens	Resultados médios (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	6,59	0,160	0,024
2 ^a	2,19	0,042	0,019
3 ^a	1,92	0,020	0,010

Fonte: Braga (2012)

A figura 44 compara os resultados médios obtidos por cromatografia gasosa dos teores de metanol para as águas de lavagem provenientes de cada reação de transesterificação. Observa-se que as concentrações decresceram das 1^{as} para as 2^{as} e das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem.

Figura 44 – Resultados dos teores médios de metanol por CG



Fonte: Braga (2012)

O metanol empregado na reação de transesterificação é utilizado em excesso com relação às necessidades estequiométricas da reação e, desta forma, os excessos constituem sobras presentes nas fases resultantes da reação.

Então, o excesso de álcool que não foi consumido na reação de transesterificação é extraído pelas águas de lavagem. Justifica-se a presença do metanol nas águas de lavagem, além da quantidade que é usada em excesso na reação de transesterificação, com o fato de o metanol, ser miscível na água por causa da formação de pontes de hidrogênio entre as suas moléculas e as moléculas da água. Segundo Knothe *et al.* (2006), após a separação das fases, o biodiesel, pode conter de 2 a 4% de metanol, o que pode representar até 40% do excesso de metanol empregado na reação. Conforme Knothe *et al.* (2006), o excesso de metanol tende a se comportar como solvente e pode diminuir a eficiência da separação. Este excesso, no entanto, não é geralmente removido do meio em razão da possibilidade da reversão da reação de transesterificação. A relação estequiométrica entre o agente transesterificante e o triglicerídeo é de 3:1, porém o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Uma relação de 6:1 é satisfatória para deslocar o equilíbrio e obter melhores rendimentos de ésteres graxos (biodiesel). Apesar de o metanol ser um composto orgânico de alta toxicidade, a Resolução CONAMA Nº 430/2011 não faz referência ao parâmetro metanol, mas cita no Art. 18.

O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

5.9 Resultados de Sódio (mgNa^+/L)

A tabela 21 mostra os resultados médios das concentrações do cátion metálico (Na^+) obtidos nas águas de lavagem. Observou-se que as concentrações decrescem das 1^{as} para as 2^{as}, das 2^{as} para as 3^{as} águas de lavagem.

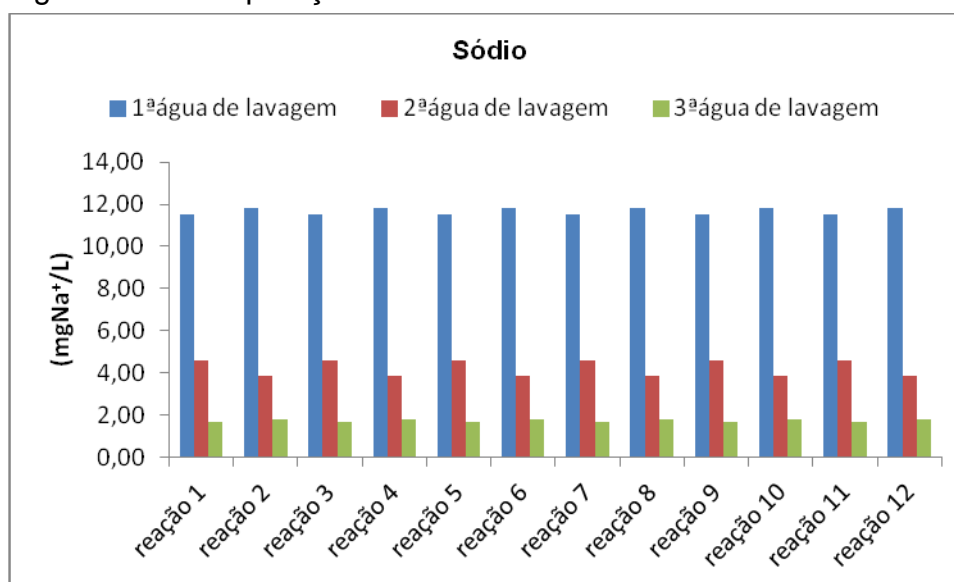
Tabela 21 – Resultados médios de sódio

Lavagens	Resultados médios (mgNa^+/L)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1 ^a	11,65	0,16	0,01
2 ^a	4,25	0,37	0,09
3 ^a	1,75	0,05	0,03

Fonte; Braga (2012)

A figura 45 compara as concentrações médias de sódio das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem

Figura 45 – Comparação dos resultados de sódio



Fonte: Braga (2012)

O cátion metálico sódio (Na^+) está presente na composição das águas de lavagem, pois o biodiesel foi produzido mediante a reação de transesterificação por catálise básica, utilizando-se o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. Quando o NaOH é adicionado ao álcool metílico, forma-se o metóxido de sódio. Na etapa

seguinte da reação, o metóxido é adicionado ao óleo sob aquecimento com a finalidade de acelerar a velocidade da reação e minimizar a formação de sabão.

Na etapa de purificação do biodiesel produzido, a lavagem com água, o NaOH que se recupera depois de concluída a reação de transesterificação, é alvo da dissociação e os íons cátions são liberados na solução aquosa.

5.10 Estudo Estatístico

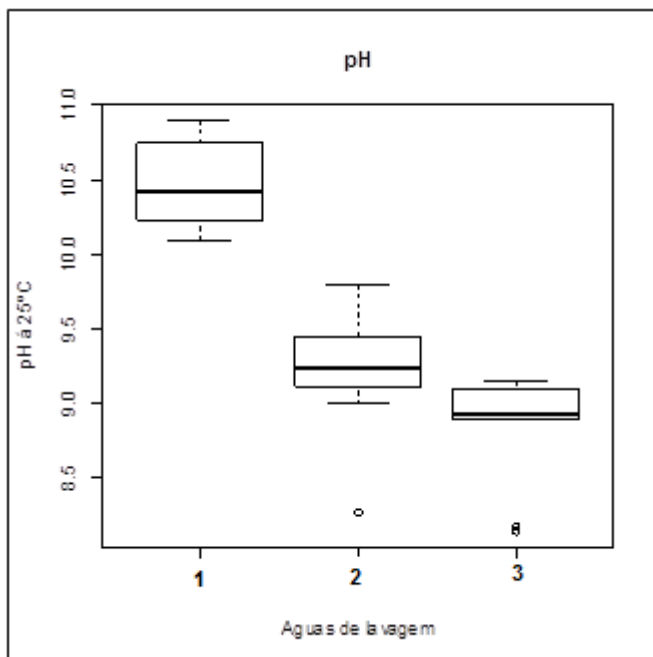
As Figuras 46 a 52 mostram os limites máximos e mínimos, a mediana e a média dos resultados para cada um dos parâmetros analisados em triplicata, obtidos para as 1ª, 2ª e 3ª águas de lavagem provenientes das 12 reações de transesterificação realizadas sob as mesmas condições. Observa-se que as águas de lavagem apresentaram variabilidade entre os resultados e que as 3ª águas de lavagem apresentaram os menores valores.

Quando se trabalha com metanol recomenda-se uma razão molar de Metanol/óleo (6:1) para assegurar a máxima conversão de triglicerídeos a ésteres, portanto, teoricamente, a última água de lavagem (3ª), em condições próximas da recomendada é para apresentar as menores concentrações dos parâmetros.

A variabilidade das concentrações entre as águas de lavagem pode ser justificada pela dieta dos peixes e a condições intrínsecas ao próprio processo de produção do biodiesel.

Para a figura 46 temos o boxplot do pH para as águas de lavagem 1, 2 e 3. As médias de pH são de (10,46) para a lavagem 1, (9,24) para a lavagem 2 e (8,94) para a lavagem 3. Analisando o boxplot observa-se que suas medianas e a variabilidade do pH diminui de acordo com as lavagens, e que também há ocorrência de alguns pontos outliers nas lavagens 2 e 3.

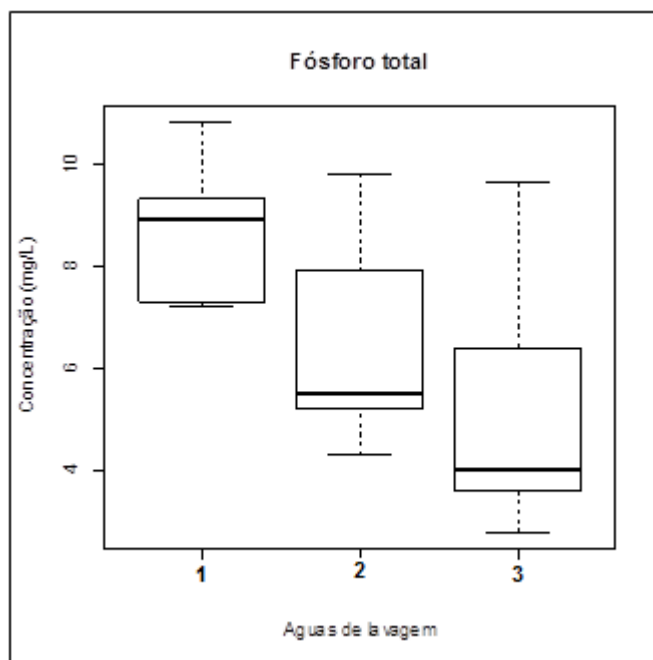
Figura 46 – Boxplot pH



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 47, com relação ao fósforo total temos as médias de concentração de (8,63 mg/L) para a lavagem 1, (6,43 mg/L) para a lavagem 2 e (5,03 mg/L) para a lavagem 3. Analisando o boxplot pode-se observar que a concentração tem uma grande variabilidade que aumenta com as lavagens e ocorrendo nas lavagens 2 e 3 uma grande assimetria negativa.

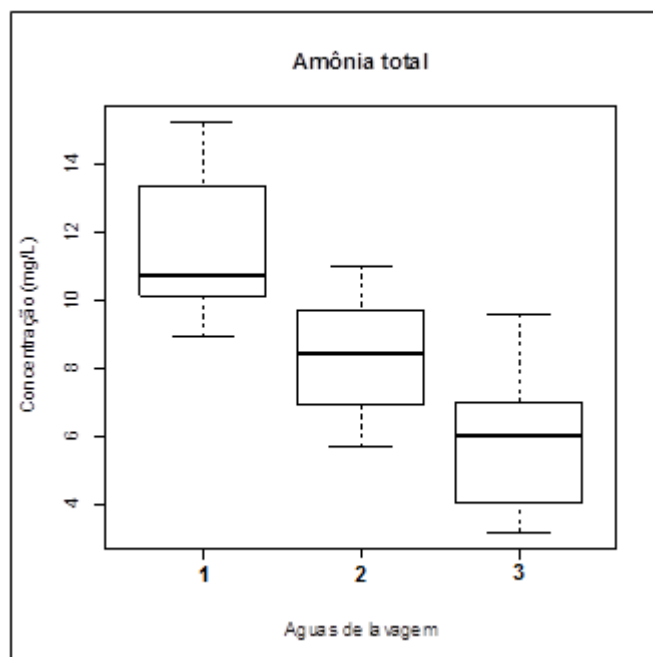
Figura 47 – Boxplot fósforo total



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 48, com relação à amônia total temos as médias de concentração de (11,48 mg/L) para a lavagem 1, (8,40 mg/L) para a lavagem 2 e (5,75) para a lavagem 3. Analisando o boxplot pode-se observar que a concentração também tem uma variabilidade significativa, onde desta vez as lavagens 2 e 3 se aproximam mais de uma simetria e a lavagem 1 apresenta uma assimetria negativa.

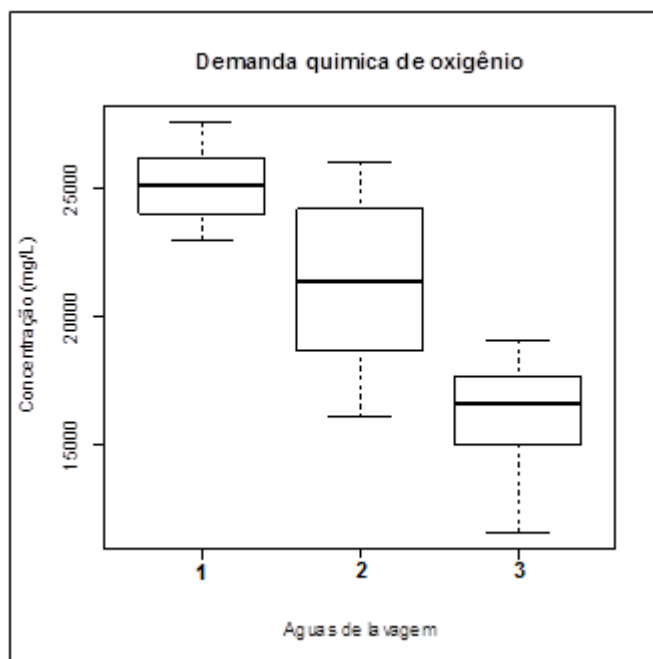
Figura 48 – Boxplot amônia total



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 49, com relação à DQO temos as médias de concentração de (25.140,58 mg/L) para a lavagem 1, (2.376,81mg/L) para a lavagem 2 e (1.6275,83) mg/L para a lavagem 3. Analisando o boxplot pode-se observar que a concentração também tem uma significativa variabilidade, onde a lavagem 2 é a que apresenta a maior variação com uma grande simetria juntamente com a lavagem 1 e a lavagem 3 uma significativa assimetria positiva.

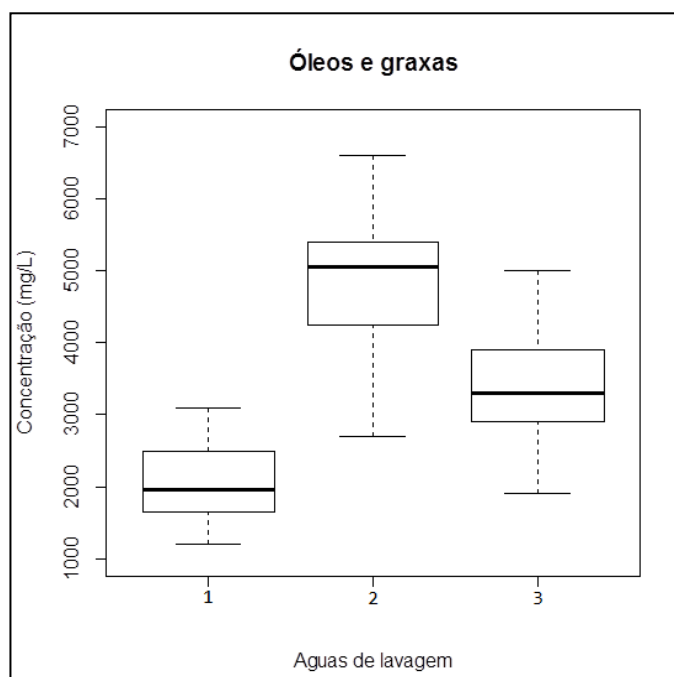
Figura 49 – Boxplot DQO



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 50, com relação aos óleos e graxas temos as médias de concentração de (2.075,0 mg/L) para a lavagem 1, (4.833,3 mg/L) para a lavagem 2 e (3.408,3 mg/L) para a lavagem 3. Analisando o boxplot pode-se observar que os valores aumentam bastante da lavagem 1 para a lavagem 2, onde a concentração tem uma grande variabilidade com uma assimetria positiva, e na lavagem 3 esse valor decresce voltando a uma maior simetria com um deslocamento para a esquerda.

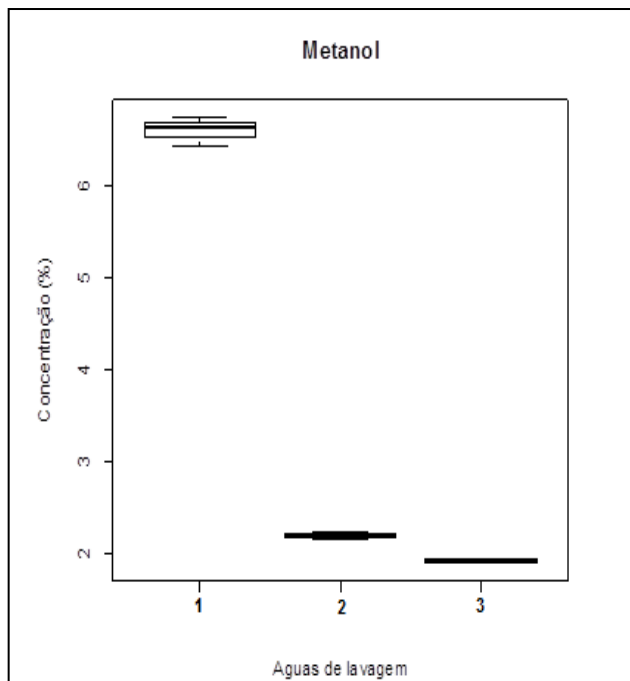
Figura 50 – Boxplot óleos e graxas



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 51, com relação ao metanol temos as médias de concentração de (6,60 mg/L) para a lavagem 1, (2,19 mg/L) para a lavagem 2 e (1,92 mg/L) para a lavagem 3. Analisando o boxplot pode-se observar um grande decaimento dos valores da lavagem 1 para a lavagem 2. Sobre a variabilidade temos variabilidades muito pequenas nas três lavagens.

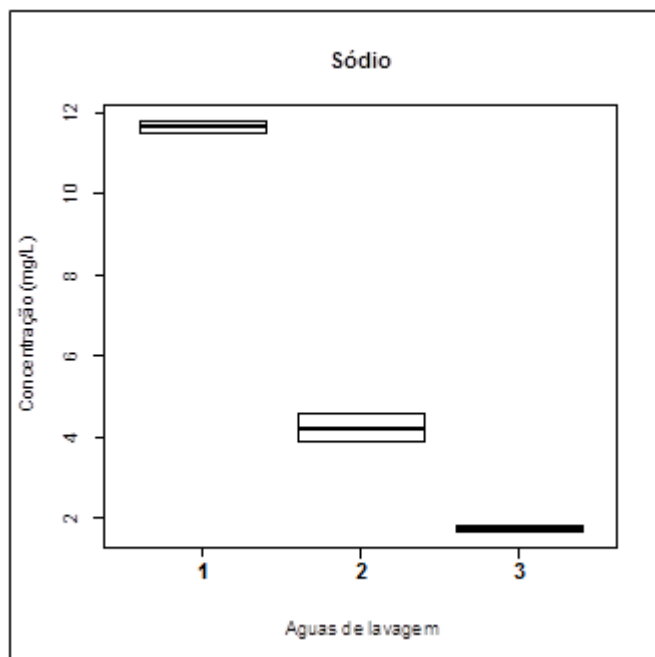
Figura 51 – Boxplot metanol



Fonte: R Project for Statistical Computing

Na figura 52, com relação ao sódio temos as médias de concentração de (11,65 mg/L) para a lavagem 1, (4,25 mg/L) para a lavagem 2 e (1,75 mg/L) para a lavagem 3. Analisando o boxplot mais uma vez pode-se observar um grande decaimento dos valores da lavagem 1 para a lavagem 2 e também um outro decaimento para a lavagem 3. Sobre a variabilidade também temos variabilidades muito pequenas nas três lavagens.

Figura 52 – Boxplot sódio



Fonte: R Project for Statistical Computing

Assimetria negativa significa valores concentrados à esquerda e, em geral, a média é menor que a mediana. Assimetria positiva significa valores concentrados à direita e, em geral a média é maior que a mediana.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados para os parâmetros analisados nas águas de lavagem provenientes da etapa da purificação aquosa do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia, é possível exprimir as seguintes conclusões:

a) as águas de lavagem contêm resíduos de sabões de sódio, ácidos graxos, metanol e glicerina, portanto, são efluentes com elevada carga orgânica;

b) as 3^{as} águas de lavagem demonstraram as menores concentrações, o que colabora para justificar que existem possibilidades de minimizar a elevada carga orgânica desde tipo de efluente, otimizando o processo de produção do biodiesel;

c) comparados com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011 e Portaria SEMACE nº 154/2005, as águas de lavagem não estão aptas para serem descartadas em corpos hídricos, o que afetaria o ambiente aquático superficial de maneira negativa, podendo impactar até mesmo as águas subterrâneas;

d) o processo de refino do óleo bruto e do biodiesel são importantes, pois essas etapas reduzem a presença das impurezas melhorando o rendimento da reação;

e) e as águas de lavagem são efluentes com alto potencial poluidor e devem ser tratados para que se consiga produzir um efluente com baixos teores dos parâmetros analisados antes do lançamento.

REFERÊNCIAS

ALBERTS, B. *et al.* **Biologia Molecular da Célula**. 5 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

ALVES, C. T.; TORRES, E. A. **Otimização do processo de lavagem da planta de biodiesel da UFBA**. 2007. In: II Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007. p. 152-152.

AMBIENGE ENGENHARIA E MEIO AMBIENTE. **Relatório de ensaio 2005: caracterização dos efluentes para a usina do Mato Grosso – UNISELVA**. Fortaleza, 2005.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the Oil Chemists Society**. 3. ed. Champaign: AOCS, 1995.

ARRUDA, L. F. **Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subprodutos**. 2004. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, São Paulo, n. 26, dez./jan. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração**. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação**. 3. ed. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC international**. 18 th. ed. Copyright. AOAC, 2005.

AQUINO, D. **Vísceras de peixe na produção de biodiesel**. [S.l.]: Portal Luis Nassafi, 2010. Disponível em: <<http://blogln.ning.com/profiles/blogs/visceras-de-peixe-na-producao>>. Acesso em: 05 mai. 2010.

ASTM (org.) **Annual book ASTM standards**. Water and environmental technology. American: Copyright By American Society for Testing and materials, 1988.

BAHURMIZ, O. M.; NG, W. K. Effects of dietary palm oil source on growth, tissue fatty acid composition and nutrient digestibility of red hybrid tilapia, *Oreochromis sp.*, raised from stocking to marketing size. **Aquaculture**, n. 262, p. 382-392, 2007.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, 2004.

BOURNAY, L. *et al.* New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, p. 190-192, 2005.

BRAGA, BENEDITO *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8-9. Disponível em: www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004.../2005/Lei/L11097.htm. Acesso em: 2 maio 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energias. Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 9 dez. 2004. Seção 1, p. 53. Disponível em: <http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=09/12/2004&pagina=1&total/Arquivos=192>.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (2008)**. Homepage. Brasília: MDA, [2008?]. Disponível em: <http://www.pronaf.gov.br>. Acesso em: 22 jan. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 01 jul. 2011.

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. 2011.

CASAS, A. L. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado**. 2004. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS. **Óleo de mamona**. São Bernardo do Campo, [200-]. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleo-de-mamona.shtml>>. Acesso em: 22 jan. 2011.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**. v. 42, n. 1, p. 1203-1210, 1999.

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 ago. 2010.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. **Efluentes industriais**. Santa Catarina: CIMM, 2009. Disponível em: <<http://www.cimm.com.br/portal/noticia/materialdidatico/3669>>. Acesso em: 22 maio 2009.

CHEFTEL, J.; CHEFTEL, H; BESANCON, P. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1992. v. 1.

COPYRIGHT EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14110**. Determination of methanol content in biodiesel. Determination of methanol in fatty acid methyl esters (FAME). Application note 00737 VARIAN, 2001.

CORDEIRO, S. C. **Síntese e caracterização de biodiesel etílico para utilização em motores do ciclo-diesel**. 2003. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2003.

COSTA, J. B. Biodiesel: uma visão geral. In: WORKSHOP Identificação de Gargalos Tecnológicos na Agroindústria Paranaense. 2004. Curitiba. **Resultados/workshop...** Curitiba: Ipardes, 2005. p. 85 -106.

COSTA, J. B.; OLIVEIRA, S. M. M. de. **Produção de biodiesel**. [Curitiba]: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006. Dossiê Técnico elaborado para o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas.

COSTA, R. M. *et al.* **Normas para apresentação de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza: [s. n.], 2007. 90 p.

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

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2271-2282, 2006.

DE ROBERTIS, E. D. P; DE ROBERTIS, E. M. F. **Bases da biologia celular e molecular**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1985.

DIAS, F. P. **Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

FANGRUI, M.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3768-3771, 1998.

FREIRE, M. M. R.; SOUSA, L. R.; SALDANHA, L.; MILANI, M.. **Avaliação da qualidade do óleo de mamona de diferentes genótipos**. 2º Congresso Brasileiro de Mamona-Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-2005. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/.../121.pdf>>. Acesso em: 22. Jun. 2010.

FRIEDRICH, S. **A word wide review of the commercial production of biodiesel: a technological, economic and ecological investigation based on case studies**. Viena: Institut für Technologie und nachhaltiges Produktmanagement der Wirtschaftsuniversität, 2004.

FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ. **Biopeixe: produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas automatizadas**. Fortaleza, 2008.

FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ. Usina de biodiesel. **Relatório de controle ambiental 2009**. Fortaleza, 2009. 10 p.

FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ. Usina de biodiesel. Memorando biodiesel. **Tratamento de efluentes**. Fortaleza, 2008.

GALLUCCI, L. **Aquicultura e pesca**: tilápias: relatório completo. [S.l.]: Sebrae, 2008. Disponível em: <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/77DBF2893A380B398325749E0067E2C5/\\$File/NT00038BEE.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/77DBF2893A380B398325749E0067E2C5/$File/NT00038BEE.pdf)>. Acesso em: 1 jul. 2011.

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 maio 2010.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. 2009. 40 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

GREENBERG, A. E.; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. (Série Cadernos de Altos Estudos, n. 1).

HOLLED, F. JAMES; SKOOG, DOUGLAS A.; CROUCH, STANLEY R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

HOYDONCKX, H. E. *et al.* Esterification and transesterification of renewable chemicals. **Topics Catalysis**, n. 27, p. 83-96, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4. ed. Brasília, 2005.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA. **Relatório final de atividades**: aproveitamento econômico do óleo gerado em estação de tratamento de efluentes oleosos. Rio de Janeiro, 2005.

JORDAN, V.; GUTSCHE, B. Development of environmentally benign process for the production of fatty acid methyl esters. **Chemosphere**, v. 43, p. 99-105, 2001.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LAWSON, H. **Aceites y grasas alimentarios**: tecnologia, utilización y nutrición. Zaragoza: Acribia, 1994.

LEBEDEVAS, S. *et al.* 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, n. 5, p. 2274-2280, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883-890, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, n. 70, p. 1-15, 1999. Disponível em: <<http://www.cti2000.it/Bionett/BioD-1999-101%20Biodiesel%20production%20review.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2010.

MARQUES, M. V.; FONTOURA, L. A. M. **A química do biodiesel**. Universidade Federal do Ceará, 2009. Curso apresentado ao projeto de desenvolvimento de competências e de especialistas em tecnologia e gestão do biodiesel, na Universidade Federal do Ceará.

MARZZOCO, A.; BAYARDO, B. T. **Bioquímica básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1990.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MENANI, R.; INKE, S. E.; OLIVA, T. Setor em ascensão. **Revista Biodiesel**, São Paulo, n. 44, p. 40, mar. 2010.

MENDAHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel**: análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais**: processamento e análises. 2. ed. Florianópolis: UFSC, 1989.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of biochemistry**. 4th ed. [New York]: W. H. Freeman, 2004.

NITSCHKE, M; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 772-776, 2002.

PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PIVELI, R. P. **Qualidade das águas e poluição**: aspectos físico-químicos. [S.l.: s.n.], 2005.

PRADO, D. A. **Estudo do teor de fósforo total nos efluentes da indústria de biodiesel**. 2010. 50 f. Monografia (Graduação em Licenciatura em Química) – Centro de Ciências, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Analytica**, Curitiba, n. 27, p. 60-66, fev./mar. 2007.

RITTNER, HERMAN. **Sabão**: tecnologia e utilização. São Paulo, 1995.

SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. [S.l.], [2009]. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br>>. Acesso em: 22 maio 2010.

SCHARMER, K. **Biodiesel**: Energy and environmental Evaluation of Rapeseed-Oil-Methy-Ester. [S.l.]: Union for Promoting Oilseeds and Proteinplants, 2001.

SCHUCHARDT, U. L. F.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetais oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHEEHAM, J. *et al.* **As overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles**. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 1998.

SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, DAVID J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. [Reimpr.]. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

STORI, F. T.; BONILHA, L. E. C.; PESSATTI, M. I. **Proposta de reaproveitamento dos resíduos das indústrias de beneficiamento de pescado de Santa Catarina a partir de um sistema gerencial de bolsa de resíduos.** São Paulo: [Ethos], 2000. Disponível em: <http://www.ethos.org.br/_Uniethos/Documentos/PROPOVEITAMENTO.PDF>. Acesso em: 10 dez. 2010.

TOLEDO, L. R. Tilápia: vocação para ficar em primeiro plano. **Revista Globo Rural**, São Paulo, ano 17, n. 195, p. 38-44, jan. 2002.

VIANI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 400-407, 1996.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, p. 429-442, 2001.