

II-220 – IMPORTÂNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO EXTRAÍDO DAS VÍSCERAS DE TILÁPIA UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL PARA A REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS NAS ÁGUAS DE LAVAGEM

Erika de Almeida Sampaio Braga⁽¹⁾

Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará, Brasil (2012). Química Industrial da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará, Brasil.

Marisete Dantas de Aquino⁽²⁾

Doutorado em Meio Ambiente Recursos Hídricos pela Ecole des Hautes Études em Sciences Sociales, França (1996). Professor Associado IV, da Universidade Federal do Ceará, Brasil.

Jackson de Queiroz Malveira⁽³⁾

Graduação em Graduação Tecnológica em Gestão de Produção Industrial pela Faculdade de Tecnologia Internacional, Brasil (2011). Técnico de Laboratório da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará, Brasil.

Arislete Dantas de Aquino⁽⁴⁾

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campinas, Brasil (1998). Professor Associado I, da Universidade Federal do Paraná, Brasil.

Marcelo Monteiro Valente Parente⁽⁵⁾

Doutorado em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará, Brasil (2006). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Rua Júlio César, 237/204- Benfica - Fortaleza - CE - CEP: 60020-080 - Brasil - Tel: 55 (85) 3243-1662 e-mail: andreierika@yahoo.com.br

RESUMO

Sendo o biodiesel um combustível derivado de energia renovável, 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, as 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. Porém, em umas das etapas do processo de produção do biodiesel, a purificação, são gerados efluentes chamados águas de lavagem. As águas de lavagem são compostas por muitas impurezas, dentre as quais, o óleo que não reagiu na reação de transesterificação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a importância do pré-tratamento do óleo extraído das vísceras de tilápias para redução dos óleos e graxas nas águas de lavagem.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de tilápia, pré-tratamento, biodiesel, águas de lavagem, óleos e graxas.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes naturais e renováveis como os óleos vegetais e gorduras animais e se compõem de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa.

Os óleos e gorduras recém-extraídos de animais ou similares a oleaginosas denomina-se brutos ou crus, quanto a composição química, os óleos e gorduras são compostos principalmente por moléculas denominadas triglicerídeos, que são ésteres de três ácidos graxos ligados a uma glicerina. Os ácidos graxos são as partes predominantes e quimicamente ativa dos triglicerídeos, determinando desta forma as propriedades físico-químicas dos mesmos (Moretto e Fett, 1989). Contêm quantidades variáveis de outras substâncias presentes naturalmente, como ácidos graxos livres, proteínas, fosfolípidos, fosfatídeos, ceras, resinas e pigmentos (LAWSON, 1994).

A transesterificação é o processo, atualmente mais utilizado e mais viável comercialmente para produção do biodiesel (Lin e Li, 2009) (Meng *et al.*, 2008). Consiste de uma reação química de óleos ou gorduras animais com alcoóis de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de um catalisador básico (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) (COSTA, 2006).

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).

Diversas fontes de óleos e gorduras tem sido utilizadas para produção de biodiesel. A soja tem sido uma das principais fontes de produção de biodiesel no Brasil (Marques *et al.*, 2010) (Haas, 2005). Porém diferentes matérias primas, tais como mamona (Tabile *et al.*, 2009), girassol (Ferrari e Sousa, 2009), babaçu (Fukuda *et al.*, 2001), canola (Kulkarni *et al.*, 2006), óleo de peixe Dias (2009) (Lin e Li, 2009), gordura suína Ribeiro (2010), óleos de frituras Grangeiro (2009) e microalgas Christi (2007) tem sido aplicadas.

A tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) é hoje a espécie de peixe mais cultivada no Brasil. O estado do Ceará se destaca por ser o maior produtor nacional. Segundo Dias (2009), o percentual lipídico das vísceras é de 50,3(±3,3)% do óleo extraído em relação à massa das vísceras.

O aproveitamento das vísceras de tilápias, um resíduo rico em lipídeos, e que seria desperdiçado, surge como uma excelente matéria-prima para produção de biodiesel, contribuindo para minimizar os problemas de poluição que estão sendo gerados por falta de destino adequado para esse resíduo (NUTEC, 2008).

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 (biodiesel) poderão deteriorar o combustível, assim como também assegurar uma máxima conversão de triglicerídeos (óleo) a ésteres (biodiesel). Quando a conversão não é bem sucedida, produtos intermediários da transesterificação (monoglicerídeos e diglicerídeos) resultantes do óleo que não reagiu, aparecerão como resíduos nas águas de lavagem (efluentes).

As principais etapas do pré-tratamento (refino) de óleos e gorduras são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), lavagem, desumidificação, desodorização, filtração e fracionamento.

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.

A determinação da 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 triglicerídeos), nas águas de lavagem, são indicativas da presença de compostos orgânicos que não reagiram durante a reação de transesterificação e contribuíram para justificar os resultados do teor de óleos e graxas nesta pesquisa..

Apesar das vantagens ambientais o processo produtivo gera elevada produção de efluente, chamados águas de lavagem. A etapa de purificação por lavagem aquosa é uma das mais importantes, pois tem como objetivo a retirada de resíduos de distintas naturezas como álcool, glicerina, catalisador e o óleo usado como matéria-prima que não reagiu. Os óleos pertencem à classe dos lipídeos e são substâncias insolúveis em água (Moretto e Fett, 1989). Os efluentes contendo grandes quantidades de óleo, quando lançados sem tratamento em corpos receptores, dificultam as trocas gasosas nas superfícies das águas afetando o ambiente aquático e nas redes coletoras de esgotos causam obstrução.

A legislação Brasileira, Resolução N° 430/11 CONAMA, estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que não altere a qualidade do mesmo.

Desta forma, fica clara a relevância da caracterização e tratamento das águas de lavagem resultantes da etapa de lavagem (Grangeiro, 2009).

Pelos motivos citados, a pesquisa teve como objetivo mostrar a importância do pré-tratamento do óleo bruto por meio da quantificação do teor de óleos e graxas, teor esse que será maior ou menor, dependendo da qualidade do óleo, que implica diretamente na conversão do óleo em biodiesel (rendimento da reação de transesterificação).

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em escala de laboratório no Laboratório de Referência em Biocombustíveis (LARBIO) – Professor Expedito de Sá Parente e no Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Para a produção do biodiesel foram realizadas doze reações de transesterificação e utilizou-se como matéria-prima óleo extraído e pré-tratado das vísceras de tilápia, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, metanol (CH₃OH) como agente transesterificante. Para purificação do biodiesel, foi feita a lavagem com água, etapa onde foram geradas as águas de lavagem nas quais foram realizadas a determinação de óleos e graxas seguindo-se os procedimentos descritos em (APHA, 2005). A figura 1 mostra o processo de produção do biodiesel.

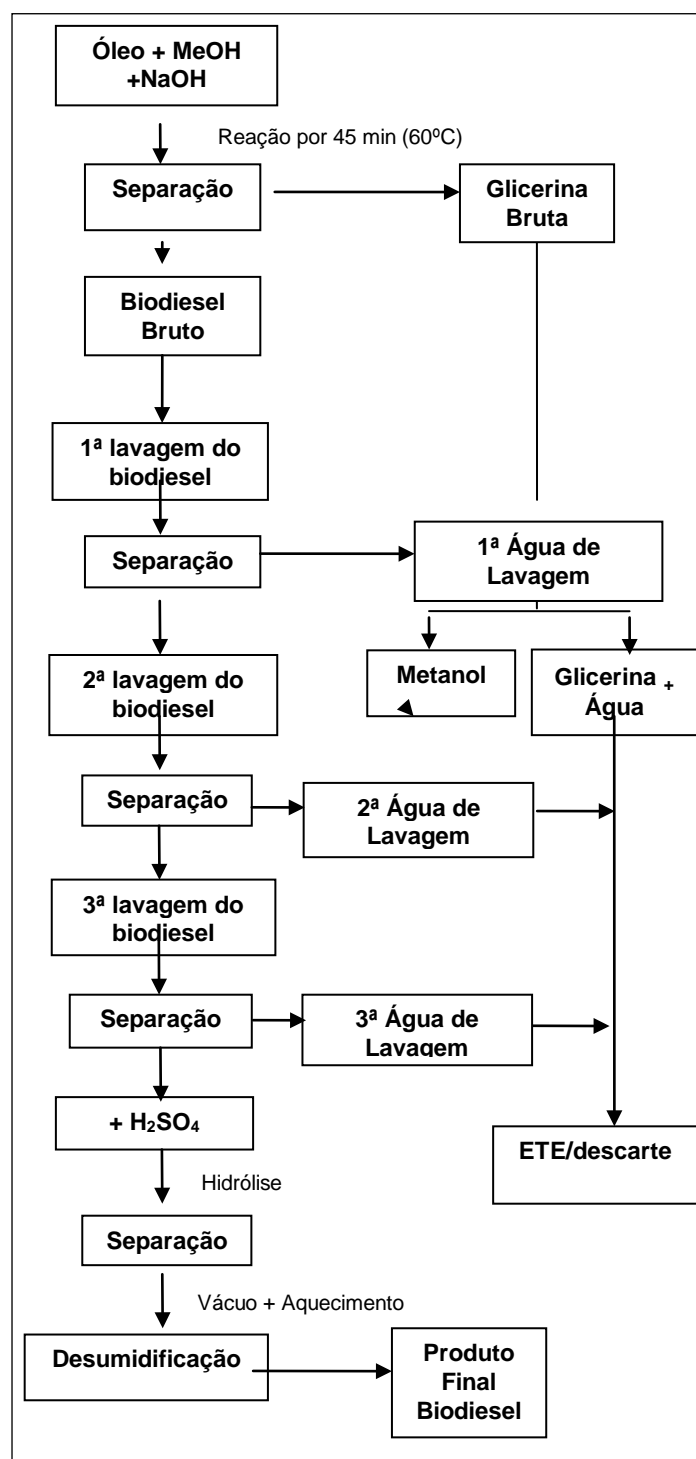


Figura 1: Processo de Produção do Biodiesel e Geração das Águas de Lavagem

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE TILÁPIA

O óleo obtido das vísceras de tilápia, com a remoção prévia dos ácidos biliares, 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 à 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.

PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO EXTRAÍDO

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

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.

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);

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.

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.

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.

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.

Fracionamento 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.

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE VÍSCERAS DE TILÁPIA

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

ÍNDICE DE ACIDEZ - 325/IV (IAL, 1985)

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.

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

equação (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)

ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO - OFFICIAL METHOD 920.160 (AOAC, 2005)

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.

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

equação (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)

ÍNDICE DE PERÓXIDO - OFFICIAL METHOD 965.33 (AOAC, 2005)

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.

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

equação (3)

Onde:

IP = Índice de peróxido

V_a = volume (ml) gasto de Na₂S₂O₃.5H₂O - 0,1 M na titulação da amostra

V_b = volume (ml) gasto de Na₂S₂O₃.5H₂O - 0,1 M na titulação do branco

M = Molaridade da solução de Na₂S₂O₃.5H₂O - 0,1M

F = fator de correção da solução de Na₂S₂O₃.5H₂O - 0,1 M

m = massa (g) da amostra (óleo)

ÍNDICE DE IODO – OFFICIAL METHOD 993.20 (AOAC, 2005)

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 tiossulfato 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.

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

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)

Em seguida, foram realizadas doze reações de transesterificação em escala de bancada de laboratório para o posterior processo de purificação, a lavagem aquosa. Para as reações de transesterificação utilizou-se óleo extraído e pré tratado das vísceras de tilápia como matéria-prima, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador e metanol (CH_3OH) como agente transesterificante.

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 (CH_3OH), por um tempo de 45 minutos.

A tabela 1 mostra as condições reacionais estabelecidas na literatura para produção de biodiesel.

Tabela 1: 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

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:

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

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.

PURIFICAÇÃO: LAVAGEM DO BIODIESEL COM ÁGUA PARA OBTENÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM

Após a separação das fases biodiesel e glicerina, 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.

A tabela 2 mostra as massas médias necessárias para realização das três lavagens da fase éster (biodiesel) em cada uma das 12 reações de transesterificação.

Tabela 2: Etapa de purificação – Lavagem do Biodiesel com Água.

LAVAGENS	MASSA/FASE ÉSTER	MASSA/ÁGUA	RESÍDUO
1ª	208,260g	20,800g \pm 0,013	25,770g
2ª	201,388g	20,130g \pm 0,004	24,371g
3ª	195,405g	19,500g \pm 0,020	19,124g

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.

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;

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;

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 triglicerídeos), 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.

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.

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 V₂. Para a determinação do branco (água destilada), procedeu-se da mesma forma utilizada para obter V₁ 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.

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

equação (6)

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

equação (7)

Onde:

AL = alcalinidade livre

AC = alcalinidade combinada

V₁ = volume (ml) gasto de HCl - 0,1 M na titulação da amostra para AL

V₂ = 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

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.

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.

$$GL \text{ (\%)} = (V_b - V_1) / m \cdot T \cdot 0,1$$

equação (8)

Onde:

GL = glicerina livre

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

V₁ = 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

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;

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.

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

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

DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS (5520 B. APHA, 2005)

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.

A determinação de óleos e graxas (ou substâncias solúveis em hexano) foi realizada pelo método da partição gravimétrica, seguida da extração do solvente (hexano) em bateria Soxhlet, conforme recomendado por (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 10.

$$C_{\text{óleos e graxas}} (\text{mg/L}) = (A - B) \cdot 1000 / \text{ml amostra} \quad \text{equação (10)}$$

Onde:

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

B = peso do balão volumétrico com o resíduo após extração

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade do óleo, justificando-se a importância do pré-tratamento do óleo bruto. Quanto menores os valores dos índices e mais próximos dos recomendados pela literatura, melhor será a conversão do óleo em biodiesel e menor residual de óleos e graxas presentes nas águas de lavagem. O recomendado 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 %.

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRUTO

A tabela 3 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.

Tabela 3: Resultados Médios Obtidos dos Índices para o 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

RESULTADOS DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

Os resultados médios obtidos de óleos e graxas foram: (2.075,0); (4.833) e (3.408,3) mg/L para as 1ª, 2ª e 3ª águas de lavagem respectivamente. A presença de óleos e graxas pode ser justificada pela própria composição química dos compostos que os constituem, os lipídeos (gorduras).

A figura 2 mostra a comparação dos resultados médios obtidos entre as três águas de lavagem nas doze reações de transesterificação.

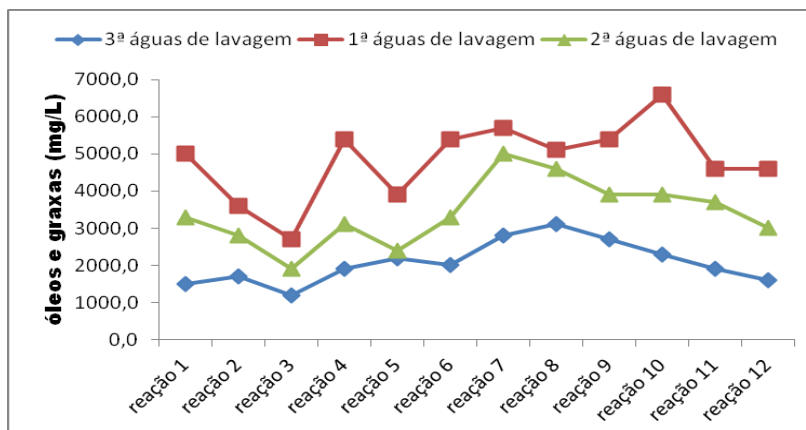


Figura 2: Resultados de Óleos e Graxas Nas Três Lavagens

De acordo com os resultados obtidos de óleos e graxas pode-se observar que, as 3ª águas de lavagem apresentaram concentrações menores que os resultados das 2ª águas de lavagem.

Foi feito em todos os parâmetros analisados uma estatística descritiva através do programa The R Project for Statistical Computing. Também foram providenciados os gráficos de caixa tipo boxplot (figura 3) para a avaliação da variabilidade dos resultados.

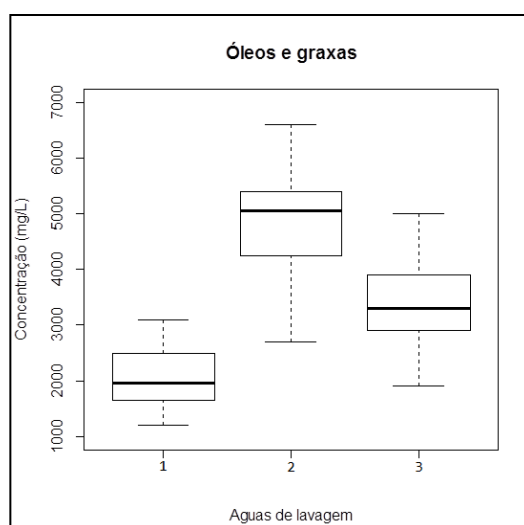


Figura 3: Boxplot Mostrando a Variabilidade Dos Resultados

Com relação aos óleos e graxas temos as médias de concentração de 2.075,0 mg/L para a lavagem 1, 4.833,3mg/L para a lavagem 2 e 3.408,3 mg/L para a lavagem 3. Analisando os boxplots acima podemos 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.

Com base nos resultados, observou-se que o teor de óleos e graxas em ordem foi: 1ª lavagem < 3ª lavagem < 2ª lavagem. Isto pode ser justificado pelo arraste primeiramente dos compostos que têm maior afinidade pela água, ou seja, os compostos polares como o (álcool) metanol, os resíduos do catalisador (hidróxido de sódio) logo após a reação de transesterificação, nas 1ª águas de lavagem. O valor maior na 2ª água de lavagem, seria devido ao início do arraste, pela agitação com a água de lavagem, dos compostos orgânicos, como, por exemplo, os ácidos graxos de cadeia mais longa.

Resultados semelhantes foram obtidos por Granjeiro (2009), cuja pesquisa mostrou que as águas provenientes das 2ª águas de lavagem do biodiesel de óleo de soja (1.85,0 mg/L) e de fritura (1.515,0 mg/L) apresentavam maiores teores de óleos e graxas que a 1ª lavagem (1.225,0 mg/L) para biodiesel de soja e (1.105,0 mg/L) para biodiesel de fritura, o que corrobora para confirmar os resultados obtidos.

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM

A tabela 4 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 4: Concentrações Médias Obtidas Para As 3^{as} Águas de Lavagem

ANALISES	RESULTADOS MÉDIOS 3ª 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

Observando-se os dados da tabela 4, 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 colaboraram para justificar a presença dos óleos e graxas nas águas de lavagem.

PADRÕES DE EMISSÃO DE EFLUENTES

A análise do teor de óleos e graxas é utilizada como parâmetro de qualidade de água. O controle do descarte de óleos e graxas da etapa de lavagem do biodiesel é de grande importância, pois se trata de um parâmetro requerido pela legislação.

A Resolução nº 430/2011 CONAMA estabelece padrões de lançamento de efluentes com 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.

Estes resultados mostram que apesar da baixa solubilidade de óleos e graxas, os mesmos aparecem como resíduos no efluente gerado na purificação do biodiesel. Em processo de decomposição a presença de óleos e graxas reduz o oxigênio dissolvido, causando alteração no ecossistema aquático (PIVELI, 2005).

(Menezes *et al.*, 2000) utilizaram eletrocoagulação/flotação para o tratamento de efluente de biodiesel. De acordo com a pesquisa, a cerca de 99,23% dos óleos e graxas presentes no efluente foram removidos após o tratamento.

Existe ainda a possibilidade de emprego de bactérias biofixadas 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).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Apesar dos valores dos índices que caracterizam a boa qualidade do óleo para a produção do biodiesel estarem dentro dos valores estabelecidos pela ANP, as águas de lavagem ainda apresentaram elevados teores de óleos e graxas, pois a reação de transesterificação é afetada por outros insumos tais como a pureza da álcool;

O pré-tratamento do óleo bruto utilizado como matéria-prima para a produção do biodiesel é importante, pois essa etapa melhora o rendimento da reação, contribuindo para minimizar a presença de óleos e graxas nas águas de lavagem;

As terceiras (3^{as}) águas de lavagem apresentaram menores teores de óleos e graxas que as 2^a o que era esperando, pois na última água de lavagem estão presentes os compostos que possuem pouca afinidade com a água;

Comparando os resultados obtidos com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, as águas de lavagem apresentaram valores superiores aos permitidos, portanto não podem ser lançadas em corpos receptores, podendo impactar o ambiente aquático;

Os óleos e graxas presentes nas águas de lavagem são provenientes dos lipídeos, que são compostos orgânicos constituídos por ácidos graxos presentes na matéria-prima, pois na água de lavagem verificou-se a presença de compostos orgânicos por meio da determinação das alcalinidade e glicerina livres e combinadas;

Portanto, as águas de lavagem são efluentes com alto potencial poluidor e devem ser tratados para que se consiga produzir um efluente com baixo teor do parâmetro analisado antes do lançamento.

Apesar da carga poluidora, segundo a literatura, existem meios executáveis de tratamento para as águas de lavagem, evitando-se e ou minimizando-se possíveis impactos ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, Washington, USA.
2. BRASIL. (2011) Resolução nº 430, de 13 de maio. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
3. CHISTI, Y. (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*.
4. Costa, J. B.; De Oliveira, S. M. M. (2006) Produção de biodiesel. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR.
5. DIAS, F. P. (2009) Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel.. Dissertação (Mestrado em engenharia civil-saneamento ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 106 pp.
6. FERRARI, R. A.; SOUSA, W. L. (2009) Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*. 32(1), 106-111.
7. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. (2001) Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 92(5), 405-416.
8. FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ. (2008) Biopeixe: produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas automatizadas. Fortaleza.
9. GOLDANI, E. *et al.* (2008) Tratamento físico-químico de efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel. In: Simpósio Estadual de Agroenergia, 2.; Reunião Técnica Anual de Agroenergia. Porto Alegre.
10. GRANGEIRO, R. V. T. (2009) Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Dissertação (Mestrado) – Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba – Paraíba, 40 f..
11. HAAS, M. J. (2005) Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology* 86, 1087-1096.
12. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. (2005) Normas Analíticas de Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. Brasília, 1018 p.
13. KULKARNI, M. G.; DALAI A. K., BAKHSHI, N. N. (2006) Utilization of green seed canola oil for biodiesel production. *J Chem Technol Biotechnol*. 81, 1886–1893.
14. LIN, C., LI, R. (2009) Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel Processing Technology*. 90, 130-136
15. MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M; FONTOURA, L. A. M. (2010) Determinação do Teor de Ésteres Graxos em Biodiesel Metílico de Soja por Cromatografia Gasosa Utilizando Oleato de Etila como Padrão Interno. *Química Nova*, 33(4), 978-980.
16. MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T.; F. E, ARAÚJO, G. T. (2012) Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. *Química Nova*, 35(2), 1-6.
17. MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. (2008) Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel Processing Technology*. 89, 851-857.
18. MORETTO, E.; FETT, R. (1989) Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises, UFSC, Florianópolis.
19. PIVELI, R. P. (2005) Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos.
20. RIBEIRO, T. C. (2010) Síntese de Insumos Químicos a partir de Biodiesel Produzido pela Transesterificação de Gordura Animal, Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química – FEQ, UNICAMP, Campinas, SP.
21. TABILE, R. A., LOPES, A., DABDOUB, M. J., CAMARA, F. T., FURLANI, C. E. A., SILVA, R. P. (2009) Biodiesel de mamona no diesel interior e metropolitano em trator agrícola. *Engenharia Agrícola*. 29(3), 412-423.