



Revista de Química Industrial

Artigo técnico

Obtenção e Uso de Microemulsões
Combustíveis de Óleo de Babaçu
(*Orbignya phalerata*) em Motor
do Ciclo Diesel.



BIO

DIESEL ETANOL



Artigo técnico

Caracterização das biomassas
serragem de madeira teca
(*Tectona granis*), casca de pequi
(*Caryocar brasiliense Camb*)
e orelha de pau (*Pycnopus
sanguineus*) pelo efeito do
ponto de carga zero.

Artigo técnico

Influência do índice de acidez
do óleo extraído da bacaba
(*Oenocarpus distichus mart.*),
na reação de transesterificação
via catálise básica para
produção de biodiesel



2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA



**Simpósio Nacional
de Biocombustíveis**

**Panorama, Tecnologias e
Perspectivas**

**Cuiabá - Mato Grosso
23 a 25 de abril de 2014
Trabalhos: 2 de março**



IMPEQUI

**Simpósio Brasileiro
de Educação Química**

Sustentabilidade no Ensino

**Fortaleza - Ceará
6 a 8 de agosto de 2014
Trabalhos: 8 de junho**



**Encontro Nacional
de Tecnologia Química**

**A Tecnologia que Impulsiona
o Desenvolvimento**

**Vitória - Espírito Santo
17 a 19 de setembro de 2014
Trabalhos: 22 de julho**



CBQ

**Congresso Brasileiro
de Química**

**Química e Sociedade:
Motores da Sustentabilidade**

**Natal - Rio Grande do Norte
3 a 7 de novembro de 2014
Trabalhos: 20 de julho**

Informações: www.abq.org.br

Editorial

Nosso primeiro editorial de 2014 começa com o planejamento anual traçado pelo Editor e pelo Conselho Editorial. As seguintes temáticas centrais (matéria de capa) serão: edição 742 (1º trimestre) – bioetanol e biodiesel; b) edição 743 (2º trimestre) – geração de hidrogênio; c) edição 744 (3º trimestre) – química e sociedade: motores da sustentabilidade (tema do 54º CBQ, a ser realizado em Natal); d) edição 745 (4º trimestre) – a química e a indústria farmoquímica/farmacêutica.

Algumas pequenas modificações foram feitas nas normas de submissão, e que já figuram na 3ª capa deste número, bem como no portal da revista (www.abq.org.br/rqi). Pede-se particular atenção aos que submeterão trabalhos às normas para a citação das referências, que devem seguir o padrão da ABNT. Este número da RQI apresenta três trabalhos de diferentes regiões do Brasil que focam em algum aspecto o estudo e o aproveitamento de resíduos e produtos agrícolas: óleo extraído da bacaba (*Oenocarpus distichus* Mart.) para produção de biodiesel; caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona grandis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*); e obtenção e uso de microemulsões combustíveis de óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*) em motor do ciclo Diesel. Esse conjunto de trabalhos tem seu espelho nos artigos da RQI publicados entre 1932 e 1952, onde havia forte ênfase no aproveitamento de recursos naturais nacionais como substituto de matérias-primas importadas ou como ingrediente de processos inovadores. E isso não é tudo, eles estão também em sintonia com o 7º Simpósio Nacional de Biocombustíveis (BIOCOM), a ser realizado em Cuiabá em abril deste ano.

Coincidência ou não, a matéria de capa deste número da RQI foca novamente um par de temas muito caros ao BIOCOM: Biodiesel e Bioetanol. Especialistas levam aos leitores informações e um panorama atuais que mostram a importância de nosso país como produtor desses biocombustíveis, e que certamente é um campo de atuação promissor para os profissionais da área de química.

Informamos aos leitores que, depois de uma revisão crítica, procedeu-se à substituição das páginas digitalizadas da revista que tinham algum tipo de problema, bem como aos índices de autores e de palavras-chave. Lembramos sempre que o acervo da revista a partir de 1963 está disponível no seu portal. Da mesma forma, na aba "Histórico da ABQ" (<http://www.abq.org.br/historico-da-abq.htm>), você encontrará mais um tesouro da história da química nacional à disposição do público: duas dissertações traçam em detalhes a trajetória do primeiro Congresso Brasileiro de Química (realizado no Rio de Janeiro em 1922), e do primeiro Congresso de âmbito internacional de química realizado no país - o III Congresso Sul-Americano de Química (Rio de Janeiro e São Paulo, 1937). Ainda os leitores encontrarão a digitalização do primeiro número do primeiro periódico de química lançado no país, em 1929 (Revista Brasileira de Química - o segundo periódico lançado foi a RQI), e os números 1 e 2 do volume II dos Anais da Associação Química do Brasil, de 1943.

Com tantas novidades neste início de ano, renovamos mais uma vez o convite para que você submeta seu trabalho a esta revista, ajudando na criação de uma quantidade de bons trabalhos publicados em um ano que habilite à qualificação da RQI em bases de dados como a SCIELO e a SCOPUS.

Aos nossos caros leitores desejo não só uma boa leitura, mas também que continuem a aproveitar tudo o que ela tem a oferecer! Divulgue, sugira, indique a RQI a quem possa usufruir de seu conteúdo.

RQI: a química aplicada no Brasil passa por aqui!

Júlio Carlos Afonso
Editor

EXPEDIENTE

RQI – Revista de Química Industrial (www.abq.org.br/rqi)

Órgão oficial da Associação Brasileira de Química para divulgar os eventos que promove; publicar matérias relevantes na área de química, como entrevistas com eminentes personalidades da ciência e tecnologia em geral, artigos técnicos, técnico-científicos e científicos relacionados à área industrial, P&D (inclusive em escala de laboratório) e desenvolvimento de técnicas analíticas, bem como resenhas de livros e outras publicações. A convite do Editor, a RQI também poderá publicar artigos de opinião de pessoas convidadas. Indexada no Chemical Abstracts. Indexada no Qualis da CAPES nas áreas de Engenharias II (B4), Engenharias III (B5), Geociências (B5), Interdisciplinar (B4) e Química (B5). Para fins de citação, a abreviatura da revista a ser usada é Rev. Quim. Ind.

Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa (1903-1998)

Editor

Julio Carlos Afonso (UFRJ)
e-mail: editordarqi@abq.org.br

Conselho Editorial

Airton Marques da Silva (UECE)
Alvaro Chrispino (CEFET-RJ)
Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
David Tabak (FIOCRUZ)
Geraldo André Fontoura (Bayer e UFF)
Magda Beretta (UFBA)
Newton Mario Battastini (SINDIQUIM)
Peter Rudolf Seidl (UFRJ)
Silvana Carvalho de Souza Calado (UFPE)
Viridiana Santana Ferreira-Leitão (INT)

Coordenador

Celso Augusto Caldas Fernandes

Criação da logomarca, capa e diagramação

Adriana dos Santos Lopes

Comercialização/Publicidade

Tel/Fax: 21 2224-4480 - e-mail: rqi@abq.org.br

Impressão

Gráfica Clip / Lokal - Tel: 21 9733-0430
e-mail: venturellicjb@gmail.com

Associação Brasileira de Química (www.abq.org.br)

Utilidade Pública Federal: Decreto nº 33.254 de 08/07/1953
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208
20071-004 – Rio de Janeiro – RJ

Tel/fax: 21 2224-4480 - e-mail: rqi@abq.org.br - www.abq.org.br

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagens, desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.
Normas para envio de artigos: ver na página 29 e no portal www.abq.org.br/rqi.



ISSN: 0370-694X

Revista de Química Industrial

Ano 82 Nº 742 1º trimestre de 2014

Sumário

- 1 Editorial.
- 2 Sumário.
- 3 Capa: Biodiesel e bioetanol: Dois combustíveis com a cara do Brasil.
- 11 Artigo técnico: Obtenção e Uso de Microemulsões Combustíveis de Óleo de Babaçu (*Orbignya phalerata*) em Motor do Ciclo Diesel.
- 16 Artigo técnico: Influência do índice de acidez do óleo extraído da bacaba (*Oenocarpus distichus* mart.), na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel.
- 22 Aconteceu na RQI.
- 24 Artigo técnico: Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero.
- 3ª capa: Agenda.



Biodiesel e Bioetanol

Dois Combustíveis com a Cara do Brasil

O Brasil é um país com uma situação bastante privilegiada no que diz respeito a combustíveis alternativos. Com todos os equívocos, crises e o preço do pioneirismo, o uso do etanol como combustível substituto à gasolina em grande escala a partir do final da década de 1970 marcou profundamente a posição de nosso país no cenário internacional como produtor e desenvolvedor de tecnologias alternativas aos chamados combustíveis fósseis.

Mais recentemente, o biodiesel entrou na pauta das alternativas, desta vez em substituição ao diesel comum. E, novamente, o Brasil se destaca no cômputo internacional.

A Associação Brasileira de Química promove o Simpósio Nacional de Biocombustíveis (BIOCOM), estando atualmente na 7ª edição. O BIOCOM, desde sua primeira edição, tem se pautado em discussões com abrangência regional, nacional e mundial com diversificação de temas e de setores participantes. O evento aborda aspectos relativos aos biocombustíveis, buscando a interação entre agentes governamentais, pesquisadores e do setor produtivo e estudantes de pós-graduação e de graduação. O programa tem fomentado a discussão das tecnologias atuais aplicadas à produção, melhorias técnicas e perspectivas de novas tecnologias, além de aspectos como: política, mercado e meio ambiente. Como se vê, biodiesel e bioetanol são oportunidades de pesquisa, desenvolvimento e emprego para os profissionais da área química.

Além disso, os artigos deste número da RQI abordam em algum grau o assunto desta matéria de capa.

Por tudo isso, nada mais adequado do que dedicar especial atenção a esses dois biocombustíveis, propiciando aos nossos leitores uma visão ampla e atualizada do tema. Assim, foram convidados o Professor Cláudio José de Araújo Mota, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti, pesquisador do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), que nos falarão sobre o biodiesel; a Professora Elba Pinto da Silva Bom, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e Viridiana Santana Ferreira Leitão, pesquisadora do INT, que nos falarão em conjunto sobre o bioetanol.

RQI: *O que é biodiesel, e como ele pode ser obtido?*

Cláudio Mota: Podemos considerar que existem duas definições para biodiesel. A mais ampla, que é descrita na Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, diz que o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna por compressão. Já a Resolução número 7 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), datada de 19 de março de 2008, definiu o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos e gorduras.

Como é a resolução da ANP que explicita o regulamento técnico que traz as especificações para o biodiesel, podemos considerar que apenas os alquil ésteres de cadeia longa são, à luz da legislação vigente, considerados como biodiesel, sendo os demais biocombustíveis tratados como diesel renovável.

O biodiesel é normalmente obtido através da transesterificação de óleos e gorduras com metanol ou etanol na presença de um catalisador, usualmente básico. Já o diesel renovável pode ser obtido a partir de diversos processos, entre eles o craqueamento de óleos e gorduras, o hidrotratamento de óleos vegetais e processos de gaseificação de biomassa seguido de síntese de Fischer-Tropsch, dentre outros.

Eduardo Cavalcanti: Biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis que exibem grande similaridade de propriedades ao diesel mineral. Pode ser melhor definido como uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e utilizado como alternativa para uso direto ou misturado ao diesel. Atualmente no Brasil é amplamente utilizado como uma mistura de 5%, denominada de B5, notadamente em aplicações veiculares. Para que se garanta a sua plena utilização e aceitação pelo



FOTO: Arquivo pessoal

mercado, o biodiesel puro (B100) deve ser comercializado integralmente de acordo com as especificações do Regulamento Técnico ANP 04/2012. Cabe salientar que as mesmas devem ser mantidas até o momento em que é misturado ao diesel nas distribuidoras. Pode ser obtido por inúmeros processos, sendo a transesterificação ou alcoólise, o mais comumente empregado. A transesterificação é uma reação de um lipídeo com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (ou glicerina).

RQI: *Que matérias-primas são hoje utilizadas para a produção desse combustível?*

Cláudio Mota: A soja responde hoje em dia no Brasil por cerca de 75 a 80% da produção de biodiesel, tendo o sebo animal uma fatia ao redor de 15 a 20%. O óleo de algodão, girassol, palma e amendoim aparecem também como outras matérias-primas, além de óleos e gorduras residuais, mas com percentuais que somados não passam de 5% do total.

Eduardo Cavalcanti: São principalmente utilizadas óleos e gorduras vegetais e animais, como os óleos de soja (73,6%), algodão (2,4%) e o sebo bovino (19,8%), que no caso brasileiro dominam cerca de 96% do mercado. Em caráter experimental podemos destacar os óleos de palma, girassol, pinhão manso e macaúba, bem como a mamona e óleos e gorduras reaproveitados (OGRs) extraídos de fontes graxas domésticas, urbanas e industriais,

como por exemplo, óleo de fritura de restaurantes e borras graxas retiradas de caixas de gordura e de espuma de esgotos.

RQI: *Que vantagens ele propicia em relação ao diesel ordinário (ambientais, econômicas, geração de resíduos de processo, etc.)?*

Cláudio Mota: Além do benefício ambiental, com a diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera, já que a planta o captura para a produção do óleo, a utilização do biodiesel traz inúmeras vantagens em relação ao óleo diesel tradicional, oriundo do petróleo. Podemos destacar a menor emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e particulados, além de uma melhor queima no motor, pois o biodiesel possui um maior número de cetanas que o diesel comum. Há também uma menor emissão de enxofre, pois o biodiesel é virtualmente isento deste elemento.

As vantagens econômicas se traduzem pela menor dependência do país em relação às importações de óleo diesel. O esquema de refino de petróleo brasileiro, apesar de privilegiar a obtenção de derivados médios, não consegue suprir a demanda por óleo diesel do país. Com a produção nacional de biodiesel, este deficit pode ser compensado, evitando a importação de óleo diesel para atender ao consumo da população.

Eduardo Cavalcanti: Sob o ponto de vista ambiental podemos afirmar que o biodiesel reduz os efeitos danosos da queima de derivados de petróleo responsáveis pelas emissões de gás carbônico, posto que parte do CO₂ emitido é parcialmente recuperado através do processo de fotossíntese das plantas oleaginosas que lhes dão origem. Ademais por não conter enxofre não polui a atmosfera com compostos de enxofre reconhecidamente agressivos à saúde humana e ao ambiente. No plano econômico contribui para a geração de empregos e renda no setor primário, o que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento regional e social. Não é tóxico e exibe um baixo risco de

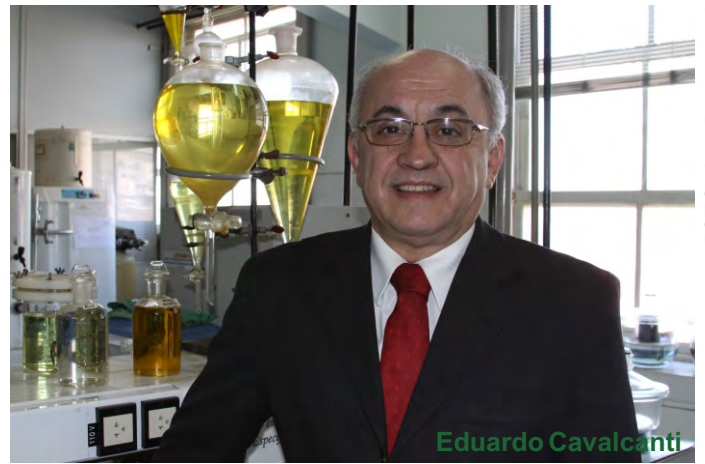


FOTO: Arquivo pessoal

explosão, face ao seu ponto fulgor elevado. Ele precisa de uma fonte de calor acima de 130 graus Celsius para explodir. Outras duas grandes vantagens técnicas é que é um ótimo lubrificante, atuando como aditivo que recupera a lubricidade do diesel notadamente do de baixo teor de enxofre (S10) hoje utilizado nas grandes cidades. Por fim pode substituir parcialmente o diesel sem a necessidade de grandes ajustes no motor.

RQI: *Como o Brasil se destaca no contexto internacional na produção de biodiesel?*

Cláudio Mota: O Brasil é o terceiro maior produtor mundial deste biocombustível, tendo um grande destaque no cenário internacional. A indústria de biodiesel ainda é relativamente recente, e a produção em larga escala este biocombustível no país tem menos de 10 anos. Isto indica que há um campo enorme para melhorias no processo produtivo e de lucratividade do setor, o que certamente melhorará ainda mais o Brasil no cenário internacional de produção de biodiesel.

Eduardo Cavalcanti: Há quatro anos atrás éramos o quarto colocado no ranking mundial de produção, sendo que hoje produzimos 2,2 milhões de metros cúbicos anuais perdendo apenas para os EUA que lideram a produção com 3,4 milhões de metros cúbicos/ano.

Considerável esforço foi desenvolvido por todos os agentes de mercado e governamentais, para que superássemos a Alemanha e a Argentina nessa corrida.

RQI: *Que desafios se colocam hoje para o aumento da participação do biodiesel no mercado?*

Cláudio Mota: Acredito que o principal desafio é a oferta de matéria-prima, sem que isso cause impacto significativo no preço de alimentos. A soja ainda é a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel e teremos que encontrar outras fontes de óleos e gorduras que possam, gradativamente, ocupar uma maior fatia da produção, sobretudo sem competir com alimentos. Algumas alternativas são apontadas, como o pinhão manso, a macaúba e a palma. Entretanto, creio que o grande salto poderá ser dado com o uso de microalgas, cuja produtividade pode ser infinitamente maior que a da soja, ocupando um espaço físico bem menor e não competindo com alimentos.

Eduardo Cavalcanti: Poucos e circunstanciais ao meu ver. Sob o ponto de vista governamental acreditam os especialistas do Ministério da Fazenda que um aumento da mistura traria mais inflação e o rejeitam de imediato por ser esse ano um ano eleitoral. Sob o aspecto econômico não existe convergência entre o cálculo da diferença entre o preço do diesel importado e o biodiesel nacional. Existe na realidade um conflito de números para um incremento hipotético de 2% na mistura - de 5 a 7%. Por exemplo alguns especialistas clamam uma grande diferença entre o preço do biodiesel e do diesel (em torno de 40% mais caro). Outros advogam

que com a subida recente do dólar essa diferença é bem menor. Por outro lado observamos um incremento considerável na participação do diesel no mercado automotivo - só em 2013 importamos mais do que 27% de diesel, o que indiretamente aumentou o consumo de biodiesel. Mas sou otimista. Ao meu ver são problemas associados a desacertos estruturais de curto prazo, que a partir do próximo ano - no mais tardar, poderão ser superados trazendo um alento considerável para os setores produtivo, industrial e energético nacionais. Passadas as eleições acredito que poderemos ter um aumento gradual no teor de biodiesel.

Convém por fim destacar entretanto que ajudaria muito se a curva de não conformidades, sob ponto de vista da qualidade do produto, notadamente relacionados a aparência, teor, % de água e instabilidade química não venha a recrudescer conforme observado recentemente. Acho que é dever de todos garantir a qualidade do biodiesel seja na produção e na entrega de forma a fortalecer a boa imagem do produto e a sua maior aceitação pelo mercado.

RQI: *Que avanços são esperados em termos de P & D para o biodiesel?*

Cláudio Mota: Na área de matérias-primas acho que o principal avanço está na viabilização técnica e econômica do cultivo de algas. Atualmente, a produção de biodiesel de algas se mostra inviável economicamente, face às dificuldades de cultivo em larga escala.

Na área de produção do biodiesel o principal desafio é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais, que possuam funções ácidas e básicas estruturadas. Devido ao grande impacto que o preço da matéria-prima tem no custo de produção, ao redor de 80%, as indústrias tendem a processar matérias-primas de baixa qualidade, com alto teor de ácidos livres. Isto afeta o processo produtivo, pois o catalisador utilizado tem caráter básico. Nosso grupo tem realizado pesquisas



FOTO: INT

Armazenamento de biodiesel no INT

visando o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais, que possuam sítios ácidos capazes de promover a esterificação dos ácidos graxos livres, e sítios básicos que catalisariam a transesterificação do óleo ou gordura. O grande desafio é posicionar estruturalmente os sítios catalíticos para que um não interfira na atividade do outro, maximizando a atuação independente de cada um deles.

Na área de coprodutos é preciso avançar na utilização da glicerina. Hoje, a maior parte deste coproduto é exportada sem qualquer beneficiamento, agregando pouco valor à cadeia produtiva. Nosso grupo desenvolveu inúmeras aplicações para a glicerina, como éteres, acetais e cetais que podem ser utilizados como aditivos para o próprio biodiesel. O desafio está em fazer a transição da pesquisa acadêmica para a escala industrial.

Eduardo Cavalcanti: Antevejo cinco grandes conjuntos de avanços. Como grande parte do custo do biodiesel é decorrente das matérias primas que respondem em cerca de 70 a 80% do custo final do produto, acho que prioritariamente devemos convergir esforços para o desenvolvimento de tecnologias que utilizem matéria prima de baixo custo e na otimização de processos. Os demais avanços seriam: a melhoria dos métodos de produção e purificação do biodiesel pelas empresas produtoras; o aprimoramento dos processos de transformação dos subprodutos de produção, como a glicerina, em produtos de maior valor agregado; a produção das primeiras bateladas de biodiesel fabricadas a partir de matérias primas de natureza não alimentar, tais como o pinhão manso, a macaúba, algas e óleos residuais de fritura e o desenvolvimento de novos aditivos multifuncionais para o biodiesel a partir de matérias primas de origem biológica.

RQI: *Há algo que desejaria acrescentar?*

Cláudio Mota: Os biocombustíveis não são a fronteira final. Ou seja, não podemos esperar que



eles substituam completamente as fontes fósseis, pois isso, mesmo que possível, acarretaria imensos transtornos para o setor agrícola, impactando o preço dos alimentos. Devemos encarar os biocombustíveis como uma opção a mais, que contribui para minimizar os problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis. O biodiesel e o bioetanol vieram para ficar e ocupar uma fatia crescente de consumo. No caso do biodiesel, precisamos avançar na questão de novas matérias-primas, sobretudo as que não competem com alimentos. É preciso ainda avançar, também, na tecnologia de produção, desenvolvendo catalisadores heterogêneos bastante ativos e seletivos, de forma a diminuir os custos de produção e geração de resíduos. O uso de catalisadores heterogêneos permitirá, ainda, o desenvolvimento de processos contínuos, uma característica do setor de combustíveis, mas que é pouco, ou nada, utilizada no setor de biocombustíveis.

Eduardo Cavalcanti: Gostaria por acrescentar que considerável esforço de P&D tem sido desenvolvido pelo Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação (MCTI), no sentido de apoiar, notadamente nos últimos seis anos, inúmeros projetos e instituições da Rede de Pesquisa em Biodiesel, investimentos esses que superam a marca de 150 milhões de reais. Cabe citar que no final do ano de 2013 o MCTI lançou uma Chamada Pública (Edital CNPq 040/2013) que destinou cerca de 25,5 milhões de reais para projetos na área, que esperamos que

sejam honrados no presente ano de incertezas.

Mas não devemos concentrar apenas todo nosso esforço nas iniciativas governamentais. Alguns mecanismos de apoio a empresas, como o Sistema Sibratec de Serviços Tecnológicos em Biocombustíveis, Editais de Subvenção Econômica financiados pela FINEP e iniciativas governamentais como a EMBRAPI, continuam sendo subutilizados pelo empresariado do biodiesel. Inovação se dá no chão de fábrica, dizem. Ou seja, em parceria com o mercado. Mas infelizmente ainda estamos muito longe disso, posto que não há como dar seguimento aos projetos iniciados pelas ICTs, sem que o mercado seja convencido a realizar os investimentos adicionais necessários para transformá-los em produtos e processos inovadores e comerciais. Oxalá essa nossa "síndrome de viralatas" - característica também tão peculiar em outros cantos do globo, seja revertida muito proximamente.

BIOETANOL

RQI: *O que é bioetanol, e como ele pode ser obtido?*

Elba e Viridiana: O bioetanol é o “etanol de



biomassa”, também chamado de etanol de segunda geração (2G). É obtido pela fermentação alcoólica dos xaropes de biomassa que apresentam glicose e xilose. Estes açúcares provêm da hidrólise enzimática dos polissacarídeos celulose e hemicelulose, que são componentes macromoleculares (polissacarídeos) da parede celular das plantas.

RQI: *Que matérias-primas podem ser utilizadas para a produção desse produto?*

Elba e Viridiana: Qualquer material lignocelulósico (resíduos da agro-indústria e agrofloretais, madeira, culturas energéticas - como algumas gramíneas). Como estes materiais são muito leves, pois são a parede celular de células vegetais mortas, o custo do seu transporte pode inviabilizar o seu uso. Assim a sua disponibilidade, em grande quantidade, perto do local de processamento é crucial. Neste contexto a biomassa da cana-de-açúcar é a matéria-prima mais adequada e que pode fazer o bioetanol economicamente viável. Adicionalmente, como qualquer material lignocelulósico pode ser utilizado para a produção de etanol 2G, o avanço desta tecnologia resultará na utilização de outras biomassas, promovendo a descentralização desta tecnologia e o aproveitamento de outros resíduos agroindustriais brasileiros.

RQI: *Que vantagens ele propicia em relação ao etanol ordinário (ambientais, econômicas, geração de resíduos de processo, etc.)?*

Elba e Viridiana: Na tecnologia atual, o etanol (primeira geração ou 1G) é produzido pela fermentação alcoólica da sacarose (que é um alimento), utilizando o caldo da cana-de-açúcar como matéria-prima - é um processo extremamente eficiente e barato. A moagem da cana, para extrair o caldo, gera o bagaço com o qual pode ser produzido o bioetanol. Assim, uma das vantagens (vantagem ambiental) é o uso do resíduo da produção do etanol para produzir mais etanol, sem expandir a fronteira

agrícola (vantagem ambiental e econômica). Entretanto sabemos que parte do bagaço é queimado nas usinas para cogeração (vapor e eletricidade), e assim sendo a maior parte do bagaço já tem, dentro da logística de funcionamento das usinas, um uso assegurado.

Existe, entretanto, um detalhe importante e frequentemente esquecido: além dos polissacarídeos celulose e hemicelulose, a parede vegetal das plantas apresenta em torno de 25% de um terceiro componente, a macromolécula aromática lignina que não é usada para a produção de bioetanol. A tecnologia do etanol 2G gera a lignina como resíduo e esta pode ser usada como combustível sólido nas usinas para cogeração, substituindo o uso do bagaço. Em realidade, o calor específico da lignina é 1,5 vezes superior àquele dos polissacarídeos da parede vegetal. Assim, o uso do bagaço para produzir etanol não impede que a sua lignina seja usada para cogeração. A cana é também fonte de um outro tipo de biomassa, a palha da cana, cuja queima pré-colheita, agora proibida, fica também, em parte, disponível para a produção de etanol 2G. Apesar de todas estas vantagens, a tecnologia para o etanol 2G é mais cara, em relação àquela usada para o etanol 1G, pois a biomassa precisa ser pré-tratada e hidrolisada com enzimas para a obtenção dos xaropes de biomassa que serão fermentados à etanol. Assim, apesar da vantagem na parte agrícola, pois tanto o bagaço quanto a palha são baratos, existe a desvantagem relativa do uso de uma tecnologia mais cara.

RQI: *Como o Brasil se destaca no contexto internacional na tecnologia de bioetanol?*

Elba e Viridiana: O fato do Brasil ter a matéria prima mais adequada para a produção de etanol 2G tem fomentando o desenvolvimento de atividades de P&D em centros de pesquisa e universidades. Entretanto existe necessidade de maiores investimentos, não apenas em P&D como também na formação de recursos humanos em química,



FOTO: Arquivo pessoal

bioquímica, engenharia bioquímica, genética, microbiologia, e outras áreas, voltados para o conhecimento desta nova matéria prima, a biomassa. O conhecimento e os recursos humanos permitirão o processamento da biomassa de forma eficiente e rentável, assim como o aproveitamento de todo o seu potencial. Neste contexto, é importante a existência de laboratórios especializados dentro de universidades, como por exemplo o LABORATÓRIO BIOETANOL da UFRJ.

RQI: *Que desafios se colocam hoje para o aumento da participação do bioetanol no mercado?*

Elba e Viridiana: O seu custo. Neste contexto o Brasil é o maior competidor de si próprio, pois produzimos o etanol (de caldo de cana) mais barato do mundo, envolvendo duas etapas principais, moagem e fermentação alcoólica. Já o processamento da biomassa para o etanol 2G exige uma etapa de pré-tratamento (que deve ser de baixo custo) e outra de hidrólise enzimática (com enzimas tão baratas quanto possível). É importante também que o Brasil seja independente no fornecimento de todos os insumos envolvidos na cadeia de

processamento da biomassa. Entretanto se descontados os altos custos do cultivo da cana, necessário para o etanol 1G, o cenário do custo do 2G começa a ficar mais favorável.

RQI: *Que avanços são esperados em termos de P & D para o bioetanol?*

Elba e Viridiana: Os avanços já chegaram, com a construção de algumas unidades industriais para a produção do etanol 2G no Brasil – acredita-se que, em um cenário em que o uso da gasolina fique cada vez mais desfavorecido por aumento de preço e impacto ambiental, este biocombustível aumentará a sua participação no mercado. As atividades de P&D irão se expandir com a diversificação da matéria-prima, pois o Brasil tem uma grande disponibilidade de resíduos agro-industriais, como o da plantação do milho. Adicionalmente, diferentes tecnologias serão desenvolvidas. Estas podem basear-se no uso de xaropes de biomassa de glicose ou de xilose, ou misturas de ambos; do tipo de micro-organismo, levedura ou bactéria, modificada geneticamente ou não; do uso de xaropes de biomassa misturados com o melaço ou com o caldo de cana; de processos que associem a hidrólise enzimática com a fermentação ou que desenvolvam estas etapas separadamente, entre outras opções tecnológicas.



RQI: *Há algo que desejaria acrescentar?*

Elba e Veridiana: A tecnologia de etanol 2G pavimenta o caminho para os avanços da indústria química de base renovável, onde o Brasil poderá assumir liderança mundial em Química Verde. As condições naturais e a vocação já existem, agora precisamos de políticas bem estruturadas e investimentos. Consideramos também que a formação de recursos humanos na área de processamento da biomassa é fundamental. Este é um desafio muito grande pois estamos acostumados a enxergar o petróleo como uma matéria prima universal e os recursos humanos prioritariamente formados para a área da petroquímica.

A necessária mudança de paradigma, embora gradual, exige que a partir de agora sejam implementadas políticas públicas e disponibilizados recursos financeiros para o adequando preenchimento da lacuna de conhecimento, tecnologia e recursos humanos. Muitas ações governamentais já estão em práticas e recursos financeiros importantes estão sendo disponibilizadas para empresas e instituições de ensino, pela FINEP e pelo BNDES.

Porém sentimos falta de uma guinada séria na canalização de recursos para a nova realidade do uso da biomassa para combustíveis e produtos químicos – o Brasil é privilegiado neste cenário. A quantidade, qualidade e disponibilidade de biomassa que o Brasil tem, corresponderia à riqueza do petróleo leve, que o Brasil não tem.

NOTA DO EDITOR:

Os entrevistados podem ser contatados por meio de seus endereços eletrônicos:

- **Cláudio Mota:** cmota@iq.ufrj.br
(lattes.cnpq.br/4303587017025599)
- **Eduardo Cavalcanti:** eduardo.cavalcanti@int.gov.br
(lattes.cnpq.br/4489641178548782)
- **Elba Bon:** elba1996@iq.ufrj.br
(lattes.cnpq.br/4489641178548782)
- **Viridiana Leitão:** viridiana.leitao@int.gov.br
(lattes.cnpq.br/1582611321201876)

Obtenção e Uso de Microemulsões Combustíveis de Óleo de Babaçu (*Orbignya phalerata*) em Motor do Ciclo Diesel

Cássio da Silva Dias¹; Hilton Costa Louzeiro²; Fernando Carvalho Silva³; Adeilton Pereira Maciel³

¹ Departamento de Ensino Superior e Tecnologia, IFMA

² Coordenação de Ciências Naturais, UFMA

³ Departamento de Química, UFMA

e-mail: cassiodias@ifma.edu.br

Submetido em 05/09/2013; Versão revisada em 23/12/2013; Aceito em 01/02/2014

RESUMO

A utilização de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel é dificultada, visto que sua elevada viscosidade reduz o tempo de vida útil do motor; porém, a obtenção de microemulsões constitui-se em uma boa alternativa para a redução da viscosidade dos óleos vegetais. Este trabalho teve como foco obter um combustível microemulsionado a base de óleo vegetal para uso em motores. O sistema microemulsionado obtido, com propriedades mais próximas do diesel foi testado puro, assim como misturado ao óleo diesel, em um motor, avaliando o consumo e as emissões de CO, CO₂ e NO_x.

Palavras-chave: óleos vegetais, viscosidade, microemulsões.

ABSTRACT

The use of fresh vegetable oils in diesel engines is complicated since its high viscosity shortens the engine's life; however the obtaining of microemulsions creates a good alternative for reducing the viscosity of the vegetable oil. This paper focuses on obtaining a microemulsion fuel due to vegetable oil's based for engines' usage. The microemulsion system obtained with properties closer to diesel was tested with pure vegetable oil and also mixed with diesel oil in an engine, for evaluation consumption and emissions of NO_x, CO, CO₂.

Keywords: vegetable oils, viscosity, microemulsions.

INTRODUÇÃO

A utilização de derivados da biomassa como combustível, tem sido ultimamente uma das principais alternativas para substituição dos derivados do petróleo. De acordo com os resultados expostos na literatura científica, a utilização de óleos vegetais para fins combustíveis tem-se intensificado cada vez mais, porém, a sua utilização na forma "*in natura*" em motores do ciclo diesel tem suas limitações, visto que sua elevada viscosidade pode ocasionar a formação de gomas e entupimento dos bicos injetores, reduzindo dessa forma o tempo de vida útil do motor e onerando os custos de manutenção. Uma das vantagens do uso dos biocombustíveis é a significativa diminuição da carga poluente lançada na atmosfera, além de considerar que os combustíveis fósseis são oriundos de fontes não

renováveis (DANTAS *et al.*, 2001, FERNANDO E HANNA, 2004; LIF e HOLMBERG, 2006; AGARWAL *et al.*, 2008).

A transesterificação é um dos métodos mais utilizados nos últimos anos, na tentativa de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais para utilização em motores de ciclo diesel. No entanto, um processo ainda mais simples se dá através da mistura de um componente oleoso com um álcool de cadeia curta (co-tensoativo) e um de cadeia média (tensoativo), com formação de um sistema microemulsionado de gotículas com tamanho médio menor que 1µm, cuja viscosidade pode ser até 10 vezes menor que a do óleo vegetal (CUNHA Jr *et al.*, 2003; LIM *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2008 ; LIF *et al.*, 2010). Microemulsões (MEs) são sistemas termodinamicamente estáveis, formados por dois líquidos imiscíveis, geralmente óleo e água, estabilizado

por um filme de compostos tensoativos, que torna o sistema final transparente e com estabilidade termodinâmica (MENDONÇA *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2004; BOONME *et al.*, 2006).

Ultimamente vários pesquisadores têm testado MEs como combustíveis em motores do ciclo diesel. Qi *et al.* (2009) utilizaram microemulsão (ME) de biodiesel metílico de soja, em um motor de ignição por compressão. Os resultados indicaram um menor consumo em relação ao biodiesel, além de redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Chandra e Kumar (2007) prepararam e testaram MEs de óleo diesel. Os resultados mostraram que as propriedades dos sistemas foram compatíveis com o óleo diesel, indicando a possibilidade de uso em motores.

Neste trabalho as MEs foram formuladas partir do óleo de babaçu, extraído das amêndoas contidas nos frutos da palmeira de babaçu encontrada em localidades do Estado do Maranhão, álcool hidratado e óleo fúsel (resíduo da produção de cachaça) para serem usadas puras e também como aditivo no diesel B5, em motores de ignição por compressão, visando também à substituição do diesel utilizado nos geradores, responsáveis pelo fornecimento de energia nas localidades remotas do estado do Maranhão, uma vez que os componentes do sistema microemulsionado são encontrados nessas localidades.

MATERIAS E MÉTODOS

O óleo de babaçu degomado utilizado neste trabalho foi adquirido da Empresa Oleaginosas Maranhenses S.A. (OLEAMA). Na primeira etapa conservou-se o óleo em um forno estufa (FANEN) por um período de 4 horas a temperatura de 110 °C para retirada de umidade. Com o óleo de babaçu à temperatura ambiente, realizou-se os ensaios físico-químicos de caracterização, seguindo a metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Os ensaios realizados foram índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e índice de iodo, determinou-se também a massa específica a 20° e a viscosidade cinemática a 40 °C.

Para verificar em que condições experimentais as MEs existem, construiu-se um diagrama de fases pseudoternário com óleo de babaçu degomado, álcool combustível, adquirido junto a um posto de revenda de combustível PETROBRÁS, no Estado do Maranhão e óleo fúsel concedido pela Empresa CLEALCO AÇÚCAR E ÁLCOOL S.A. localizada no Estado de São Paulo. As MEs foram obtidas a partir de uma emulsão de óleo de babaçu degomado e álcool combustível, titulada com o óleo fúsel até a clarificação do sistema, ponto que indica a formação de uma microemulsão (ME) (MITRA *et al.*, 2006). No diagrama selecionou-se três sistemas microemulsionados com maior proporção em óleo vegetal, para a realização dos ensaios de densidade (ASTM D 4052), viscosidade cinemática (ASTM D 445) e ponto de fulgor (ASTM D 93) (ANP, 2012).

A partir dos ensaios escolheu-se o sistema com características mais próximas do diesel, para uso em um motor diesel (YANMAR). O consumo em litros/hora foi medido com auxílio de uma proveta de 100 ml adaptada a mangueira de combustível do motor. As emissões gasosas foram avaliadas introduzindo a sonda de um analisador de gases (TEG-GA 12), em um sistema construído em PVC de 10 cm x 25 cm, para receber os gases, o qual foi adaptado ao escapamento do motor.

Na avaliação das emissões realizou-se as medidas de concentração dos gases num intervalo de tempo de 30 segundos, calibrado inicialmente o analisador a temperatura ambiente em um local com distância aproximada de 15 metros do motor a temperatura ambiente, cujos gases apresentaram concentrações de 20,95% de O₂, 0 ppm de CO, 0,00 % de CO₂ e 0 ppm de NO_x. Além de ME pura, usou-se também no motor diesel puro (1800 ppm de S) e diesel B5 aditivado com ME nas proporções de 5% (M5B5), 10% (M10B5), 20% (M20B5) e 30% (M30B5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios físico-químicos determinados para o óleo de babaçu, pelo método Adolfo Lutz (2008), encontraram-se todos dentro dos limites estabelecidos pela Codex Alimentarius (1999), vide Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química do óleo de babaçu degomado

Parâmetros físico-químicos	Óleo de babaçu degomado	Limite CODEX STAN 210
Índice de acidez (mg KOH . g ⁻¹)	0,2008	0,6
Índice de peróxido (meq . Kg ⁻¹)	8,456	Máximo 10
Índice de saponificação mg KOH . g ⁻¹	249,98	245 - 256
Índice de iodo (Wijs) (g I ₂ /100 g)	17,22	10 - 18
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² . s ⁻¹)	29,18	-
Massa específica a 20°C (kg . m ⁻³)	921,3	914 - 917

Tabela 2. Valores de densidade e viscosidade cinemática das MEs

Sistemas	Componentes das microemulsões			Ensaio físico-químico			
	Óleo de babaçu % (m/m)	Álcool combustível % (m/m)	Óleo fúsel % (m/m)	Massa específica a 20 °C (Kg . m ⁻³)	Limite ANP (Kg . m ⁻³)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	Limite ANP (mm ² .s ⁻¹)
ME ₁ [*]	90	7	3	909,9		16,88	
ME ₂ [*]	75	12,5	12,5	896,2	850 - 900	9,75	3,0 a 6,0
ME ₃ [*]	60	20	20	881,3		6,55	

* microemulsão de óleo de babaçu, álcool combustível e óleo fúsel.

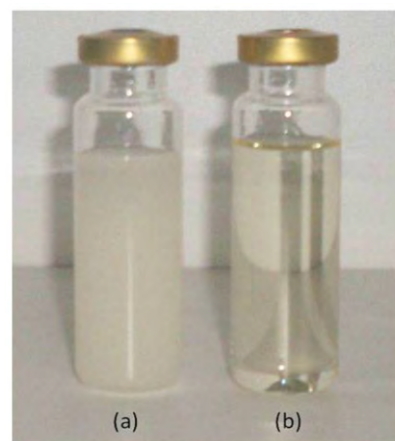
No Brasil não existe órgãos que regulamentam o padrão de qualidade dos óleos vegetais para fins combustíveis, porém, sabe-se que a determinação dos parâmetros de qualidade são de suma importância para obtenção de biocombustíveis, sendo muito comum utilizar as mesmas normas recomendadas pela ANVISA, como por exemplo, a Codex Alimentarius – FAO/OMS. Todos os ensaios realizados mostram que o óleo de babaçu degomado está em boas condições de uso, podendo ser utilizado na obtenção de MEs combustíveis, dentre outras aplicações.

Na obtenção do diagrama de fases, as emulsões de óleo de babaçu e álcool combustível, foram tituladas com óleo fúsel. As titulações foram cessadas no momento em que se observava a mudança do aspecto leitoso (emulsão) para um aspecto clarificado (microemulsão), vide Figura 1.

O diagrama de fases pseudoternário (Figura 2), mostra uma região heterogênea com formulações que ocorrem como sistemas instáveis, apresentando duas fases; uma de imiscibilidade visível e, outra homogênea, região de Mes.

No diagrama de fases, observa-se que o tensoativo (óleo fúsel) apresentou maior afinidade pela fase oleosa. Para maiores proporções de óleo de babaçu o

Figura 1. Emulsão (a) e microemulsão (b)



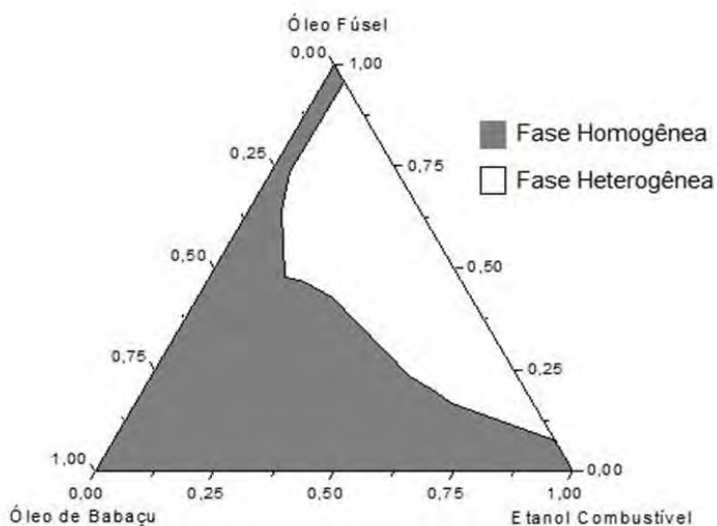
nas MEs são requeridas menores quantidades de tensoativo, que adicionado à mistura heterogênea age diminuindo a tensão interfacial que existe entre a fase oleosa e aquosa (álcool hidratado), favorecendo a estabilização

do sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Os ensaios físico-químicos com as MEs (Tabela 2), mostram que o sistema ME₃ foi o que apresentou resultados mais próximos dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012) sendo, portanto, escolhido para testes no motor do ciclo diesel.

Os baixos valores de viscosidade das MEs em comparação à viscosidade do óleo de babaçu (29,18 mm² . s⁻¹), mostram a eficiência que a ME têm de reduzir a viscosidade do óleo vegetal. O ponto de fulgor determinado para as microemulsões (26 °C) apresentou-se baixo em relação ao limite máximo estabelecido pela ANP (100 °C), justificado pela presença do álcool utilizado na obtenção dos sistemas microemulsionados; isso requer maior cuidado no armazenamento da ME, porém, pode facilitar a partida do motor a frio.

Na mistura do diesel B5 com 5% ME (M5B5) houve leve redução no consumo em relação ao diesel B5, vide Figura 3. O diesel B5 com 10% de ME (M10B5) apresentou uma redução mais significativa no consumo de combustível, que deve estar relacionado melhor razão combustível/oxigênio nessa mistura, o que melhora também a sua combustão. A ME teve maior consumo em relação ao diesel puro, isso se deve ao fato de que os combustíveis a base de óleos vegetais, apresentam

Figura 2. Diagrama de fases pseudoternário



menor poder calorífico em relação ao diesel (AGARVAL *et al.*, 2008).

A partir dos valores das emissões de monóxido de carbono (CO) ilustrados na Figura 4, observa-se que as misturas de diesel B5 com ME, nas proporções de 20% de ME (M20B5), 30% de ME (M30B5) e ME pura, apresentaram níveis de emissões maiores que o diesel puro. Esse resultado indica que a razão combustível/oxigênio não foi adequada para a queima, assim como para o consumo, que pode ser influenciado pelo menor poder calorífico, à medida que aumenta a quantidade do biocombustível nas misturas, ocasionando uma mistura pobre em O₂ na câmara de combustão, o que favorece uma combustão incompleta, e eleva consideravelmente o nível de emissão de CO. O B5 e as misturas nas proporções de 5% de ME (M5B5) e 10% de ME (M10B5) apresentaram níveis de emissões de CO, inferiores ao diesel puro.

Diante dos valores das emissões de dióxido de

Figura 4. Emissões de CO para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro

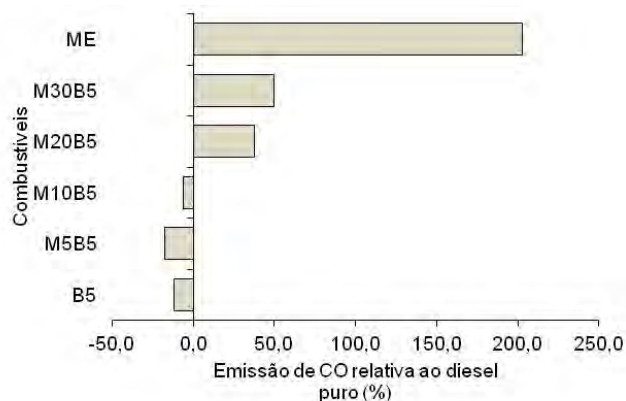
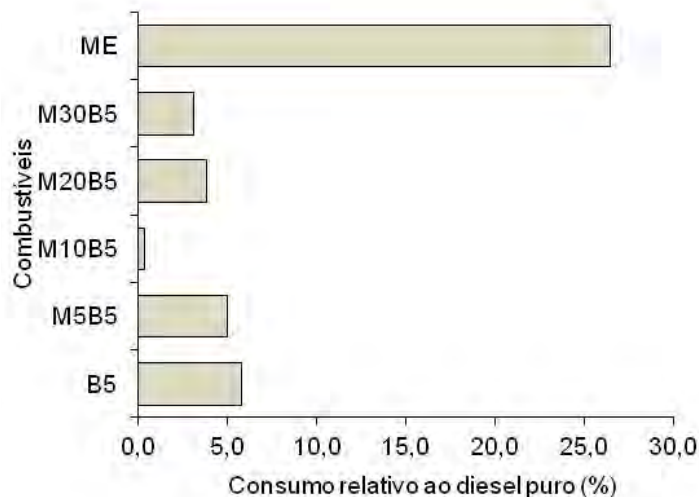


Figura 3. Consumo de B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro

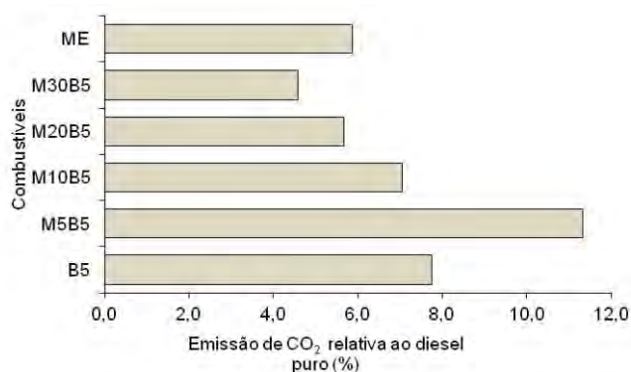


carbono (CO₂) (Figura 5), verifica-se que a emissão de CO₂ diminui em relação ao diesel B5, a partir da adição de 10% de ME ao diesel B5 (M10B5), embora apresente um aumento significativo na mistura M5B5 e voltando a apresentar um ligeiro aumento na ME pura, assim como na variação da emissão de CO (Figura 4).

Porém, os níveis de emissões de CO₂ foram todos maiores que o diesel puro por apresentar maior teor de oxigênio, favorecendo uma combustão melhorada, porém vale ressaltar que a razão combustível/oxigênio ainda foi baixa, devido à elevada emissão de CO.

As emissões de NO_x foram superiores para o diesel B5, diesel B5 com 5% de ME (M5B5) e diesel B5 com 10 de ME (M10B5) em relação ao diesel puro e inferiores para o diesel B5 com 20% de ME (M20B5), diesel B5 com 30% de ME (M30B5) e ME pura, vide Figura 6. A adição de ME ao diesel contribui significativamente para redução das emissões dos NO_x, a maior redução em relação ao diesel puro, foi observada para a ME pura e apenas a

Figura 5. Emissões de CO₂ para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro



mistura M5B5 apresentou nível de emissão maior que o diesel B5 comercializado atualmente. Sendo assim, o uso desses sistemas microemulsionados como combustível é ambientalmente viável, pois minimizam as emissões de gases tóxicos lançados na atmosfera.

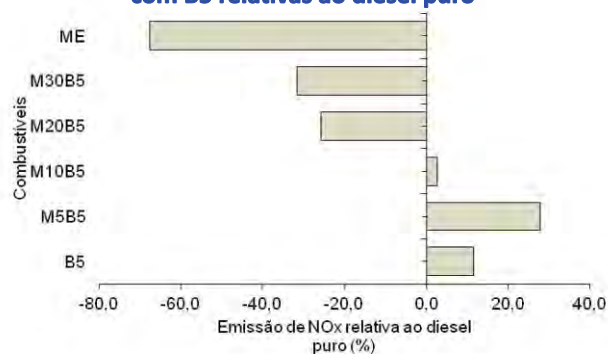
CONCLUSÃO

A obtenção de microemulsões a partir do óleo de babaçu, álcool combustível e óleo fúsel ocasiona significativa redução da viscosidade do óleo vegetal, constituindo-se em alternativa para substituição total ou parcial do óleo diesel como combustível, a partir de recursos encontrados em localidades remotas dos estados do nordeste brasileiro.

Através dos combustíveis testados no motor observou-se que os maiores consumos foram para a microemulsão (ME) pura e diesel B5 em relação ao diesel puro. As emissões dos gases produzidos pelo motor do ciclo diesel na queima da ME apresentaram menores concentrações de CO₂ em relação ao diesel puro, para o diesel B5 e diesel B5 com 10% de ME (M10B5), e maiores concentrações para o diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5). As emissões de CO foram maiores para ME, diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5) e inferiores para as demais misturas comparadas ao diesel puro. Ocorreu também uma significativa redução nas emissões de NO_x para a ME pura, diesel B5 com 20% de ME (M20B5) e diesel B5 com 30% de ME (M30B5), com emissão para o diesel B5 com 10% de ME (M10B5) um pouco maior que a do diesel puro, porém menor que o diesel B5 que é comercializado atualmente.

As propriedades dos óleos vegetais variam com a preparação de sistemas microemulsionados a partir de uma emulsão composta por óleo de babaçu e álcool hidratado, estabilizada por um tensoativo como o óleo fúsel; deixando as propriedades desses sistemas próximas às do diesel e atendendo as recomendações dos órgãos fiscalizadores. Portanto, as MEs são consideradas alternativas viáveis para serem usadas em motores do ciclo diesel, quando puras ou misturadas ao diesel, devido a redução das emissões de CO, CO₂ e NO_x.

Figura 6. Emissões de NO_x para o B5, ME e suas misturas com B5 relativas ao diesel puro



REFERÊNCIAS

- Agarwal D, Kumar L, Agarwal AK. Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. *Renewable energy*, 2008; 33: 1147-1156.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Brasil). Resolução nº 14, de 11.05.2012 – *Diário Oficial da União*: 18. Mai., 2012.
- Boonme P, Krauel K, Graf A, Rades, T, Varaporn BJ. Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol. *AAPS PharmSciTech*, 2006; 7(2): E99-E104.
- Chandra R, Kumar R. Fuel properties of some stable alcohol-diesel microemulsions for their use in compression ignition engines. *Energy & Fuels*, 2007; 21: 3410–3414.
- Codex Alimentarius. Codex standard for named vegetable oils, Named Vegetable Oils. *CODEX STAN-210*, 1999 (revision 2009); 01-16.
- Cunha AS Jr, Fialho SL, Carneiro LB, Oréfica F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. *Arq Bras Oftalmol*, 2003; 66: 385-391.
- Dantas TNC, Silva AC, Neto AAD. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. *Fuel*, 2001; 80: 75-81.
- Fernando S, Hanna M. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol-Biodiesel-Diesel Microemulsions: EB-Diesel. *Energy & Fuels*, 2004; 18: 1695-1703.
- Fu C, Zhou H, Wu H, Chen J, Kuang Y. Research on electrochemical properties of nonaqueous ionic liquid microemulsions. *Colloid Polym Science*, 2008; 286: 1499–1504.
- Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª ed. São Paulo; *Instituto Adolfo Lutz*, 2008; 1-1020.
- Lif A, Holmberg K. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006; 123: 231-239.
- Lif A, Starka M, Nydéna M, Holmberg K. Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer–Tropsch diesel. *Rev. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010; 354: 91-98.
- Lim TH, Tham MP, Liu Z, Hong L, Guo B. Nano-structured proton exchange membranes molded by polymerizing bi-continuous microemulsion. *Journal of Membrane Science*, 2007; 290: 146–152.
- Mendonça CRB, Bica CID, Piatnicki CMS. Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003; 14(4): 628-636.
- Mitra RK, Paul BK, Moulik SP. Phase behavior, interfacial composition and thermodynamic properties of mixed surfactant (CTAB and Brij-58) derived w/o microemulsion with 1-butanol and 1-pentanol as cosurfactants and n-heptane and n-decane as oils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006; 300: 755-764.
- Oliveira AG, Scarpa MV, Correa MA, Cera LFR, Formariz TP. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, 2004; 27(1): 131-138.
- Qi DH, Chen H, Matthews RD, Bian YZH. Combustion and emission characteristics of ethanol–biodiesel–watermicroemulsions used in a direct injection compression ignition engine. *Fuel*, 2009; 89: 958-964.

Influência do índice de acidez do óleo extraído da bacaba (*Oenocarpus distichus* mart.), na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel

Carla Cristina Araújo dos Santos¹, Isabel Matos Fraga²

¹ Discente do curso de Tecnologia em Biocombustíveis do IFMT

² Mestre, Docente do IFMT, Isabel.fraga@cas.ifmt.edu.br

Submetido em 18/09/2013; Versão revisada em 06/12/2013; Aceito em 01/02/2014

RESUMO

Atualmente, o método mais utilizado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação via catálise básica, por apresentar melhores rendimentos e condições operacionais mais brandas. No entanto, as características físico-químicas do óleo determinam a possibilidade do uso do catalisador básico nessa reação. Este estudo tem como objetivo mostrar como a alta acidez do óleo de bacaba (*Oenocarpus Distichus* MART), influência na reação de transesterificação via catálise básica, impedindo a produção de biodiesel, e facilitando a reação de saponificação.

Palavras-Chave: Acidez, Óleo, Biodiesel, Bacaba (*Oenocarpus Distichus* MART.).

ABSTRACT

Currently, the most widely used method for the production of biodiesel is the transesterification reaction via base catalysis by presenting better yields and milder operating conditions. However, the physicochemical characteristics of the oil determine the possibility of using basic catalyst in this reaction. This study aims to show how the high acidity of the oil bacaba (*Oenocarpus distichus* MART), influence on the transesterification reaction via basic catalysis, preventing the production of biodiesel, and facilitating the saponification reaction

Keywords: Acidity, Oil, Biodiesel, Bacaba (*Oenocarpus Distichus* MART.).

INTRODUÇÃO

Imensa extensão territorial, variações edafoclimáticas e condições inigualáveis para cultivo, o Brasil apresenta uma gama de diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Algumas comumente citadas na literatura são a soja, o girassol, macaúba, a mamona, o milho, o pinhão-manso, sementes de maracujá, o caroço de algodão, canola, babaçu, coco da Bahia, murici, cupuaçu, abacate, buriti, dendê, amendoim, dentre outras. As gorduras animais e os óleos de frituras também são utilizados na produção de biodiesel.

Diversas palmeiras nativas da Amazônia e outras regiões tropicais na América Latina tem sido objeto de pesquisa e desenvolvimento (P&D) desde o final da década de 1970, com resultados muito diversos, que vão

desde o fracasso total até sucesso no mercado moderno. Periodicamente, uma nova onda de entusiasmo surge, pois as palmeiras são emblemáticas dos trópicos, são abundantes (até oligárquicas), são produtivas, foram muito importantes na subsistência dos povos indígenas, algumas são importantes na subsistência de povos tradicionais hoje, e outras são economicamente importantes no mercado mundial. Atualmente alguns segmentos do governo e da sociedade brasileira estão falando novamente do potencial das palmeiras, especialmente para a produção de biodiesel (CLEMENT, LLERAS PÉREZ, e VAN LEEUWEN, 2005).

Algumas palmeiras oferecem quantias importantes de óleo na polpa do fruto (mesocarpo), outras na semente, e outras em ambos. Tratando-se do óleo do mesocarpo, este tende a ser rico em ácido oléico

(mono-insaturado) e/ou palmítico (saturado). Quando se trata do óleo da semente, este tende a ser rico em ácido laúrico (saturado) (CLEMENT, LLERAS PÉREZ, e VAN LEEUWEN, 2005).

Dentre as diversas espécies, destaca-se a *Oenocarpus bacaba* Mart., vulgarmente conhecida como bacaba, que ocorre com mais frequência no Pará e Amazonas, vegetando em matas secundárias de terra firme e em capoeiras e tem óleo similar, embora seja menos semelhante, ao do azeite de oliva. No estado do Mato Grosso, pode ser facilmente encontrada no município de Cana Brava do Norte. Seu potencial econômico baseia-se principalmente na utilização da polpa e na extração de um óleo comestível (MENDONÇA e ARAÚJO, 1999; CLEMENT, LLERAS PÉREZ, e VAN LEEUWEN, 2005).

As características físico-químicas dos óleos são de extrema importância quando se seleciona uma matéria-prima para a produção de biodiesel, pois são tidos como parâmetros de qualidade, necessárias para um bom aproveitamento do produto. Com base em seus estudos, Araújo *et al*, (2007) propõem por exemplo, que resíduos gordurosos devem conter no máximo a acidez de 1 mg KOH/g para que atenda a acidez normalizada pela ANP de 0,5 mg KOH/g para Biodiesel.

Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia de trigliceróis, liberando seus constituintes principais, que são os ácidos graxos. Ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração (MURGEL, 2010). Avaliar o índice de acidez é muito importante para se decidir qual a rota de transesterificação se deve seguir, mais precisamente, decidir se a reação será por transesterificação básica ou ácida, ou ainda se é necessário submeter o óleo a um tratamento prévio, para só então prosseguir com a transesterificação.

Características como ácidos graxos de cadeia longa podem fornecer uma viscosidade durante a reação, podendo comprometer o rendimento da reação, e a

separação posterior da glicerina, ou seja, as propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres graxos que varia de acordo com a matéria prima em estudo.

Atualmente a rota para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos utilizando catalisadores homogêneos básicos com metanol. Essa rota apresenta cinética rápida, baixo custo na reação, condições reacionais amenas e equipamentos simples. No entanto, na presença de ácidos graxos livres e água, reagem com o catalisador básico formando a reação de saponificação, à hidrólise dos triglicerídeos e ao consequente consumo do catalisador.

Dificultando a separação do produto, reduzindo o rendimento da reação e aumentando o custo de produção provocado pela purificação da matéria-prima (LEUNG, WU e LEUNG, 2010; MEHER, SAGAR e NAIK, 2006; MENEGHETTI, MENEGHETTI e BRITO, 2013).

Os catalisadores frequentemente utilizados na catálise básica são bases como KOH (hidróxido de potássio), NaOH (hidróxido de sódio). Nestes processos, a base é dissolvida no álcool utilizado, e adicionada ao óleo. São utilizados agitação e aquecimento, onde o tempo reacional varia entre uma ou duas horas (SOUZA, 2006). Posteriormente a transesterificação, o produto adquirido é uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, tri, di e monoglicerídeos.

A catálise básica permite alcançar taxas de conversão superiores a mesma concentração de catalisadores ácidos, permitindo ainda pressão e temperaturas amenas reduzindo o custo econômico, energético e a utilização de menores razões molares álcool/óleo.

Todavia, devido à possibilidade de saponificação, o processo é restrito a óleos de baixa acidez, de maior preço, dificultando a utilização de óleos não processados e mais baratos.

Diante do exposto, esse estudo teve como objetivo, avaliar a influência do índice de acidez do óleo extraído da bacaba (*oenocarpus distichus* Mart.), na reação de transesterificação via catálise básica para produção de biodiesel. O álcool metílico (metanol) foi o

álcool escolhido para processar a reação. O óleo foi previamente caracterizado em termos de índice de acidez, ácidos graxos livres e índice de saponificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

As análises do óleo foram realizadas no laboratório de química e de bromatologia do IFMT-campus Cáceres, bem como a reação de transesterificação. A caracterização do óleo foi realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação e ácidos graxos livres. Os métodos utilizados foram os recomendados pela metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos, conforme Esteves, Gonçalves e Arellano, 1995; Moreto e Alves 1986, e Araújo, 2008.

O índice de acidez (AC) para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Este procedimento foi determinado segundo Moreto e Alves, (1986) e Esteves, Gonçalves e Arellano, (1995). O procedimento consiste em colocar duas gramas da amostra em um erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL de solução de éter etílico: etanol (2:1) para esse recipiente, agitando-se vigorosamente e adicionando-se a seguir duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, e, por fim, titulando-se com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea (ARAÚJO, 2008).

Para a determinação do índice de saponificação seguiu-se a metodologia Araújo, (2008) e Vieira *et al.*, (2011). Este índice indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1 g do óleo utilizado (MORETTO E ALVES, 1986). A determinação do índice de saponificação (IS_K) foi feita colocando-se em refluxo, durante 1 hora, 2 g do óleo em estudo com uma solução alcoólica de KOH (4%). Após a completa saponificação deixou-se esfriar e titulou-se com ácido clorídrico a 0,5N, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Foi preparado um branco com todos os reagentes exceto a amostra.

A determinação da porcentagem de ácidos

graxos livres baseou-se em Araújo (2008), que descreve o método adotado por Moreto e Alves (1986) e por Esteves, Gonçalves e Arellano, (1995), que determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Avalia a qualidade do óleo para consumo ou carburantes. Foram pesados aproximadamente 5 g da amostra em um Erlenmeyer e foram adicionados 50 mL de álcool etílico (95,8% de pureza), previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. Depois, se titulou ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

A reação de transesterificação de biodiesel metílico do óleo de bacaba via catálise básica foi realizada em um balão de fundo redondo de 500 mL, o óleo foi inicialmente aquecido até uma temperatura de 70°C. O catalisador foi adicionado ao álcool, e mantido sob forte agitação até constituir uma mistura homogênea. A mistura metanol/KOH foi então adicionada ao óleo e a reação de transesterificação se processou durante 1h a 70°C, sob forte agitação em chapa de aquecimento Magnetic Stirrer Biomixer. Após cessar a reação, a mistura foi levada ao funil de separação de 500 mL, no qual foi deixada por 24h a fim de que houvesse total separação de fases. Nessa etapa realizou-se uma tentativa de se produzir Biodiesel metílico a partir do óleo extraído da polpa da bacaba, utilizando como catalisador, 1% de hidróxido de potássio, em relação a massa do óleo. O álcool utilizado foi o metanol, utilizando a razão molar de 6:1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização do óleo de Bacaba estão listados na Tabela 1. O óleo da polpa de bacaba apresentou um índice de acidez de 7,14 mg KOH/g, enquanto matérias primas como algodão possuem aproximadamente 17,08 % de acidez (FIRMINO, *et al.*, 2005) e macaúba apresentam um valor de 11,42% (CICONINI *et al.*, 2010). Índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio, em

Tabela 1- Caracterização físico-química do óleo extraído da polpa de Bacaba

CARACTERISTICAS	OLE ODE BACABA
Índice de Acidez (mg KOH/g)	7,14
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	201,19
% Ácidos graxos livres	30,51

miligramas, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo (VASCONCELOS & GODINHO, 2002).

A acidez dos óleos e gorduras brutas é decorrente da hidrólise enzimática que ocorre na semente ou no fruto em condições de alta umidade. Com a oxidação não enzimática a acidez também pode se elevar. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre (MACHADO, CHAVES e ANTONIASSI, 2006).

Gonçalves *et al*, (2009), avaliaram o índice de acidez de diferentes gorduras residuais e a média de acidez observada nas amostras foi de $2,7 \pm 0,1$ mg KOH, segundo os autores essa média é considerada alta, logo processos de pré-tratamento e purificação de óleos residuais necessitam ser desenvolvidos e aplicados nas unidades industriais que se atenam a trabalhar com este resíduo. De acordo com esses autores, óleos mais degradados que não sejam pré-tratados resultam num processo mais complexo de produção do biodiesel.

Óleos com acidez elevada, se aplicados diretamente no processo de transesterificação etílica não apresentam separação de fases, éster e glicerina, mesmo com a remoção do excesso de álcool. Tal comportamento se dá, possivelmente pelo consumo da quantidade de catalisador aplicada que age na redução da acidez, não resultando em quantidade suficiente para catalisar com eficiência o processo catalítico de reação (GONÇALVES *et al*, 2009).

Lima *et al*, (2007), avaliaram o índice de acidez do óleo de babaçu e encontraram um valor de $0,505 \pm 0,004$ mg KOH/g. Segundo o autor, este é um valor adequado para transformação do óleo em biodiesel, visto que um

excesso de ácidos graxos livres, quando se usa hidróxidos como catalisador, levaria a reações de saponificação competindo com a reação de transesterificação.

A alta acidez dificulta a produção do biodiesel, já que este fator influencia na reação e a catalise básica é a mais utilizada nas usinas. Elevados índices de acidez nos óleos podem ocasionar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, simultaneamente afetar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e havendo a possibilidade de uma ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (ALBUQUERQUE, 2006)

Para a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL), obteve-se o valor de 30,51%, essa porcentagem está intimamente ligada ao índice de acidez, onde o nível de ácidos graxos residuais não oxidados pode ser estimado (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Para a produção de Biodiesel por transesterificação, sabe-se que, se o óleo apresentar um índice de ácido graxo livre elevado a transesterificação utilizando a catálise ácida é a mais apropriada. Sabe-se que para a obtenção da reação de transesterificação catalisada por base, é preciso que os óleos possuam um valor de ácido graxo livre menor que 3%, pois quanto mais elevado for índice de acidez do óleo, menor é a eficiência da conversão, pois pode ocorrer a formação do sabão (SERRA, 2010).

No caso do óleo caracterizado nesse trabalho, fica evidenciada então, a necessidade de se escolher a via catalítica ácida para a reação de transesterificação para a produção de Biodiesel, essa avaliação é corroborada pelo trabalho de Conceição *et al.*, (2008), onde para se produzir Biodiesel etílico do óleo extraído da polpa da bacaba, foi utilizado como catalisador, o ácido metano sulfônico.

O índice de saponificação no óleo de bacaba resultou 201,19 mg KOH/g, não existem dados de índice de saponificação para o óleo de Bacaba registrados em literatura, no entanto sabe-se que o índice de saponificação revela a identidade do óleo. É possível fazer uma comparação com os valores de índice de saponificação encontrados para o azeite de oliva que segundo Knothe *et al.*, (2006), varia de 184 a 196 mg KOH/g, que segundo a literatura possui características bem próximas as do óleo de bacaba. Lima *et al.*, (2007), avaliaram o índice de saponificação do óleo de Babaçu e encontraram um valor igual a 233 mg KOH/g

Para o óleo de algodão, o índice de saponificação estabelecido pela Anvisa, (1999) encontra-se em um intervalo de 189 a 198 mg KOH/g, para o óleo de amendoim varia de 187 a 196 mg KOH/g, para o óleo de canola vai de 182 a 193 mg KOH/g e para o óleo de soja de 189 a 195 mg KOH/g. Para o óleo de bacaba, não existe legislação específica segundo a ANVISA (1999).

A transesterificação por catalise básica apresentou resultados insatisfatórios, ocorrendo a formação de sabão, mesmo realizando diversas tentativas, pois o índice de acidez estava acima do recomendado pela literatura. Em virtude disso não houve separação de fases e impossibilidade da recuperação do álcool em excesso. Esses resultados indicam que a rota escolhida para a reação de transesterificação esta diretamente ligada ao índice de acidez. Para óleos que contenham elevada acidez, o uso de catalizadores básicos na reação de transesterificação não é favorecido. No entanto, se o óleo em questão for submetido a tratamentos prévios que diminuam essa acidez a catálise básica pode ser aplicada. A acidez de um óleo está intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, onde um elevado índice de acidez indica o desenvolvimento de reações hidrolítica com produção de ácido graxos livres.

CONCLUSÃO

O óleo da polpa de bacaba apresentou um índice de acidez de 7,14 mg KOH/g e uma porcentagem de ácidos graxos livres (AGL), de 30,51%. Os resultados

apontaram para uma elevada acidez, e acentuada presença de ácidos graxos livres. Os valores índice de saponificação não puderam ser comparados, visto que o estudo sobre as características do óleo de bacaba ainda é muito pobre, o que torna esse trabalho muito importante quando se trata da produção de um banco de dados sobre o referido óleo na literatura.

A produção de Biodiesel metílico a partir do óleo de Bacaba via catálise básica foi inviável devido à alta acidez do óleo (7,14 mg KOH/g) que segundo a literatura, pode levar paralelamente, à reação de saponificação, que além de consumir o catalisador e reduzir a eficiência catalítica, dificulta a etapa de purificação do mesmo. A acidez de um óleo é uma característica intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, onde um elevado índice de acidez indica o desenvolvimento de reações hidrolítica com produção de ácido graxos livres. Para o óleo avaliado neste estudo, produção de biodiesel utilizando catalisadores básicos só seria possível, se houvesse um tratamento prévio do óleo para diminuir sua acidez, do contrário, a reação de transesterificação deveria ser realizada com a utilização de catalizadores ácidos como por exemplo, o ácido sulfúrico.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização do biodiesel de Canola (*Brassica Napus*)**. 2006. 126 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Química) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.
- ANVISA. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, 1999. Disponível em < <http://portal.anvisa.gov.br> > Acesso em: 07 maio 2013.
- ARAÚJO, F. D. S.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, Eugênio C. E. Caracterização do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). In: Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis - Energia de Resultados, Teresina, 2007.
- ARAÚJO, G. S. **Produção De Biodiesel A Partir Do Óleo Do Coco (*coco nuficera L.*)**. 2008. 105 f. Dissertação (Programa de pós graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- ARAÚJO, L. R. R.; ZOTIN, F. M. Z.; SCOFIELD, C. F.; RODRIGUES, T. V.; LAVATORI, M. P. A.; PORTILHO, M. Transesterificação etílica de óleo de soja via catálises

- básica e ácida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48,2008, Rio de Janeiro, outubro de 2008. **Anais...**Rio de Janeiro.
- CICONINI, G.; FAVARO, S. P.; SOUZA, C. F. T.; MIYAHIRA, M. A. M.; CORRÊA, A.; PLEIN, G. S.; SOUZA, J. L. C.; SANTOS, G. P. Óleo De Polpa Da Macaúba: Variabilidade Das Características Físico-Químicas Em Plantas Do Mato Grosso Do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: **Anais...** Campina grande: Embrapa Algodão, p. 1910-1914. 2010.
- CLEMENT, C.R.; LLERAS PÉREZ, E.; VAN LEEUWEN, J. 2005. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Revista Agrociências**, Montevideu, v. 9, n.2, p. 67-71, 2005.
- CONCEIÇÃO, L. R. V.; ALMEIDA, R. C. S.; PANTOJA, S. S.; SILVA, M. M. C.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. Caracterização Físico-Química e Térmica do Biodiesel Etílico de Bacaba (*Oenocarpus bacaba*, Mart.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48,2008, Rio de Janeiro, outubro de 2008. **Anais...**Rio de Janeiro, 48º Congresso Brasileiro de Química, 2008.
- SOUZA, C. A. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual . In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Anais...**Campinas: EEMR, p. 1, 2006.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. **Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos**. CAMPINAS/SP: Ed. FEA, UNICAMP, 1995.
- FIRMINO, P. T.; ALVES, S. M.; BELTRÃO, N. E. M.; SILVA, A. C.; ALVES, H. S. Determinação De Constituintes Do Óleo De Sementes De Algodão Colorido Variedade Brs Safira Pelo Método De Cromatografia Gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ALGODÃO, 5, 2005, Salvador, Bahia,. **Anais...** V CONGRESSO BRASILEIRO DE ALGODÃO, Salvador, Bahia, 2005.
- GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. Determinação Do Índice De Acidez De Óleos e Gorduras Residuais Para Produção De Biodiesel. In: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 3, 2009, Brasília. **Anais...** III Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, Brasília, 2009, P. 187-188.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p.1083–1095, 2010.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel De Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido Por Via Etanólica. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.3, p. 600-603, 2007.
- MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição Em Ácidos Graxos E Caracterização Física E Química De Óleos Hidrogenados De Coco Babaçu. **Revista Ceres**, Viçosa, v.53, n.308, p.:463-470, 2006.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248–268, 2006.
- MENDONÇA, M. S.; ARAÚJO, M. G. P. A Semente De Bacaba (*Oenocarpus Bacaba* Mart Arecaceae): Aspectos Morfológicos. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 21, n.1, p. 122-124, 1999.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Química**, Rio de Janeiro, v.5, p. 63-73, 2013.
- MORETTO, E.; ALVES, R. **Óleos e Gorduras Vegetais**, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- MURGEL, M.F. **Cápsulas De Óleo De Peixe: Percepção Da Dosagem E Finalidade De Consumo**. 2010, 86 f. Dissertação (Programa de pós-graduação em Ciências na área de Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, RJ.
- SERRA, T.M. Desenvolvimento De Catalisadores A Base Deestanho(IV), Para Produção De Ésteres Metílicos De Ácidos Graxos, Via Transesterificação E Esterificação. 2010, 89 f. Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia química) - Universidade Federal de Alagoas.
- SILVA, F. A. M., BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. A. Métodos Para Avaliação Do Grau De Oxidação Lipídica E Da Capacidade Antioxidante. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 22, n.1, p. 94-103, 1999.
- VASCONCELOS, A. F. F. & GODINHO, O. E. S. Uso De Métodos Analíticos Convencionados No Estudo Da Autenticidade Do Óleo De Copaíba. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.6, p. 1057-1060, 2002.
- VIEIRA, M.B.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M..G.; BALAGUEZ, R. A.; MESKO, M. F.; PEREIRA, C. M. ESTUDO COMPARATIVO DA QUALIDADE DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO COMERCIAL. In: XIII ENPOS - Encontro da Pós-Graduação - Universidade Federal de Pelotas, 2011. **Anais...** XIII ENPOS -Encontro da Pós-Graduação - Universidade Federal de Pelotas, 2011.

Aconteceu

Há 75 anos atrás (Ano 8, número 82, fevereiro de 1939)

7 ANOS DE EXISTENCIA

Com o presente numero, a Revista de CHIMICA INDUSTRIAL completa 7 anos de vida. Para uma publicação tecnica, a comemoração do setimo aniversario assume especial significação. De fevereiro de 1932 para cá muitas modificações se operaram no scenario das industrias brasileiras. (...) Pelas columnas da Revista de CHIMICA INDUSTRIAL têm desfilado os mais interessantes e oportunos artigos de collaboraçã, a respeito das materias-primas brasileiras, trabalhos que certamente veem prestando bons serviços aos nossos leitores. (...) A Revista de CHIMICA INDUSTRIAL tem sido considerada como elemento propulsor de negocios e como criadora de actividades. (...) Por isso mesmo é grande o nosso jubilo ao ver passar mais um aniversario e sincero o nosso reconhecimento a todos aquelles que conosco estão cooperando. Ao entrar a Revista de CHIMICA INDUSTRIAL no oitavo anno de vida, congratulamo-nos effusivamente com nossos prezados annunciantes, assignantes, leitores e collaboradores.



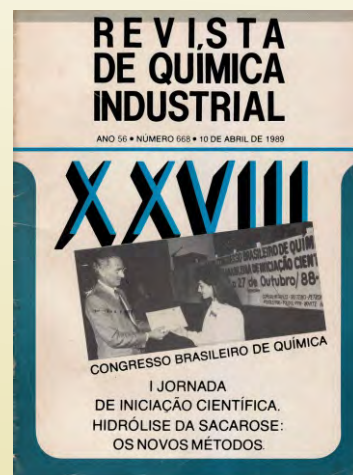
Petroleo no Brasil (Por Carlos Eduardo Nabuco de Araújo Jr. Diretor-responsável)

Durante estes últimos anos discutiu-se muito entre nós se havia ou não petroleo no Brasil. A campanha do petroleo pela imprensa foi movimentada e longa, chegando por vezes a extremos de ataques pessoais. (...) Em 1934-35 o chimico industrial S. Fores Abreu, do Instituto Nacional de Tecnologia, estudou detidamente um oleo mineral colhido nos arredores da capital da Bahia (em Lobato). E, depois de cuidadosa investigação local e de laboratorio, concluiu que "parecia existir um nitido indicio de petroleo na bacia cretacea de Todos os Santos". (...) Na edição de maio de 1936, A Revista de Chimica Industrial publicava o notavel trabalho do chimico patricio sob o título "Petroleo da Bahia. Investigações de laboratório". Convicto da grande possibilidade de se extrair petroleo em Lobato, (...) tornou-se S. Froes Abreu verdadeiro paladino da ideia de petroleo no Reconcavo bahiano. Eis que no dia 23 de janeiro ultimo, "O Globo" estampou um telegramma segundo o qual jorrava petróleo em Lobato. Surgia afinal a ultima prova. Dahi para cá é o que todos sabem pela leitura de jornaes. (...) Hoje devemos o petroleo de Lobato, antes de tudo, á chimica (...).

Há 25 anos atrás (Ano 56, número 668, abril de 1989)

A Química do Século XXI

Como será a Química no século XXI? Os homens serão substituídos por instrumentos? (...) Segundo o professor Massart, a progressiva informatização e automação dos laboratórios levará o químico do futuro a acordar mais tarde (não haverá muito o que fazer). (...) A ciência dos polímeros se desenvolverá fortemente. Polímeros reforçados mais duráveis e seguros serão desenvolvidos a partir do barateamento das fibras de carbono. (...) Novos avanços são esperados no uso de técnicas da biotecnologia. (...) A contribuição de novos materiais ao combate da poluição virá principalmente da capacidade de reciclá-los. (...) A miniaturização continuará. Os computadores serão menores e mais baratos. O que não se deve alterar muito a curto e médio prazos é o quadro energético. O petróleo continuará a ser o principal insumo (...). A química está se tornando cada vez mais interdisciplinar. (...) Há também uma tendência cada vez maior de internacionalização da ciência (...).



A Função Social do Ensino de Química

(por Alvaro Chrispino)

A agenda do ensino de química na próxima década precisará dar ênfase à função social da química a fim de instrumentalizar o estudante para melhor identificar, no cotidiano, os temas da área da química e questionar sobre sua segurança e de sua comunidade. (...) Os profissionais ligados à Educação Química precisam, desde já, começar o processo de alfabetização da população em química para a ação social, para a formação do cidadão, sabendo que enfrentarão problemas de difícil solução como a inadequação de sua própria formação docente, a insuficiência de fontes bibliográficas, o tradicionalismo no ensino da química, a aceitação infeliz de alguns segmentos da química que "a química é ruim e faz mal", etc.

Há 50 anos atrás (ano 33, número 382, fevereiro de 1964)

Os problemas de um mundo superlotado

A professora Margareth O. Ride publicou em 1961 o livro "*This Crowded Planet*", no qual mostra como cresce a população no nosso mundo e discorre a respeito dos esforços que os cientistas vêm realizando para aumentar os recursos necessários à continuação da vida.(...) "Olhe para seu relógio por um minuto apenas. Durante esse tempo a população do mundo aumentou de 85 pessoas." Não é muito? "Na hora seguinte, mais 5000 pessoas adicionais estarão vivendo neste planeta". (...) No livro vem uma agradável discussão do aproveitamento da energia solar, da provocação e controle das chuvas, da mudança das condições climáticas, da vida em gigantescas naves espaciais (...) da mudança da atmosfera de Vênus para habitat do homem terreno, da emigração para outros planetas. A exploração do espaço parece ser a nova preocupação, política que substituirá a guerra de conquista das nações deste planeta. O livro não é de ficção científica; apresenta um estudo sério.

Metais nucleares - URÂNIO

(por Sylvio Fróes Abreu, diretor-geral do Instituto Nacional de Tecnologia)

Até a última Grande Guerra os minérios de urânio constituíam apenas uma fonte comercial de rádio (...). Os sais de urânio tinham aplicações limitadas (fotografia, cerâmica) e seu baixo preço era consequência de ser um subproduto no processamento para isolamento do rádio. O urânio passou a ter grande importância na última Grande Guerra quando foi descoberta sua aplicação em bombas de alto poder destruidor, fato comprovado experimentalmente (...) em 1945 para a destruição da cidade de Hiroshima, no Japão. (...) Inaugurada a utilização da energia nuclear para fins destrutivos, como recurso para pôr termo a uma calamidade universal, felizmente passou-se a considerar essa conquista como fator de desenvolvimento para o mundo moderno. O slogan *Átomos para a Paz*, lançado pelo presidente Eisenhower, representa hoje, sem dúvida alguma, um sentimento universal, não obstante as críticas dos blocos ocidental e oriental. Os trabalhos apresentados na conferência internacional promovida pela ONU em Genebra em 1955, sobre os Usos Pacíficos da Energia Atômica, não deixam dúvida quanto à possibilidade de utilização da fissão nuclear para fins construtivos e pacíficos (...).



Há 1 ano atrás (ano 81, número 738, 1º trimestre de 2013)

Editorial

(por Júlio Carlos Afonso, editor da RQI)

Recentemente, uma consulta ao Webqualis da CAPES (<http://qualis.capes.gov.br/webqualis/publico/pesquisaPublicaClassificacao.seam?conversationPropagation=begin>) mostra que a RQI manteve-se no estrato B4 nas áreas de Engenharias II e Interdisciplinar, e B5 na área de Engenharias III. Contudo, ela foi promovida do estrato C para B5 nas áreas de Geociências e Química. Isso se reveste de significado porque agora as áreas de Engenharia Química, Química Industrial e Química podem todas contar com a RQI para publicação de trabalhos que impactem de algum modo positivamente as pós-graduações em que participam seus autores.



Contaminantes Emergentes

A importância deste tema na área de pesquisa e desenvolvimento é atestada pelo grande número de dissertações, teses, patentes e artigos publicados nos últimos anos. Por isso, a RQI aborda na matéria de capa deste número este assunto, oferecendo aos leitores uma ampla visão do problema ambiental que os contaminantes emergentes representam. Para isso, três pesquisadores foram convidados para expor um pouco de sua visão sobre os desafios e as perspectivas relativos a esse tema:

Josino Costa Moreira e Eline Simões Gonçalves, ambos do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública (FIOCRUZ/ENSP), e Magda Beretta, professora associada do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da UFBA.

Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnopus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero

Jéssica Mesquita do Nascimento, Jorge Diniz de Oliveira

Centro de Estudos Superiores de Imperatriz, UEMA,
jessicanascimento14@hotmail.com

Submetido em 24/09/2013; Versão revisada em 30/12/2013; Aceito em 01/02/2014

RESUMO

A contaminação dos ecossistemas com o avanço do crescimento industrial por metais potencialmente tóxicos como os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} está cada vez maior. Uma alternativa para a remoção destes metais é a biossorção que pode ser realizada através de biossorventes como a serragem da madeira Teca (*Tectona granis*), a casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e o fungo Orelha de pau (*Pycnopus sanguineus*). Este artigo tem o objetivo de caracterizar a superfícies das biomassas segundo o efeito do Ponto de Carga Zero e determinar a capacidade e a eficiência de biossorção em relação aos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Palavras - chave: Biomassas, Ponto de Carga Zero, Regalbuto.

ABSTRACT

Contamination of ecosystems with the advancement of industrial growth by potentially toxic metal ions such as Cd^{2+} and Pb^{2+} is increasing. An alternative to the removal of these metals is that biosorption can be accomplished by biosorbents like sawdust wood Teak (*Tectona granis*), bark Pequi (*Caryocar brasiliense*) and fungal ear stick (*Pycnopus sanguineus*). This article aims to characterize the surfaces of biomass under the effect of Load Point Zero and determine the capacity and efficiency of biosorption in relation to ions Cd^{2+} and Pb^{2+} .

Keywords: Biomass, Load Point Zero, Regalbuto

INTRODUÇÃO

A biossorção é o processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. Define-se biomassa toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais.

A principal vantagem do processo de separação por biossorção, para o tratamento de resíduos líquidos sobre os métodos convencionais está relacionada à fácil regeneração do biossorvente que aumenta a economia do

processo tornando possível a sua reutilização em ciclos de sorção múltipla. A otimização do ciclo sorção/dessorção resulta em efluente livre de metal e pequeno volume de alta concentração de metal em soluções dessorvidas, facilitando uma recuperação do metal por processos convencionais. Cabe ressaltar que, o biossorvente usado e carregado com metais pode ser incinerado em temperaturas moderadas e depositado em aterros reduzindo o volume de resíduos líquidos.

No Brasil são produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais (ex: bagaços de

cana-de-açúcar, caju, coco verde e outras frutas) em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores, está se transformando em um sério problema ambiental.

A literatura apresenta trabalhos com resíduos de cenoura, cascas de amendoim, arroz, nozes, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira entre outros (NASERNEJAD et al., 2005; RODRIGUES et al., 2006; JUNIOR et al., 2007).

Diante de tantas biomassas encontradas na literatura necessita-se um estudo mais aprofundado a respeito da caracterização das superfícies das mesmas pelo Ponto de Carga Zero (PCZ) com intuito de compreender ainda mais o processo de bioissorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Obtenção e identificação do material bioissorvente

2.1.1 - Serragem de madeira Teca

O pó de serragem de Teca (*Tectona granis*) foi fornecido pela Nobleinvest Atividades Rurais LTDA localizado no município de São Miguel do Tocantins e pela movelaria Lisboa Móveis localizada na Cidade de João Lisboa a 12 km de Imperatriz. O material foi peneirado a fim de se obter granulométrica mais homogênea em peneiras de 0,045 mm para condução dos ensaios de bioissorção.

2.2.2 - Casca de Pequi

As amostras de pequi foram adquiridas em feiras e nos mercados da cidade de Imperatriz-MA, em seguida foram retirados os frutos, as cascas foram submetidas à secagem ao sol para tirar o excesso de água, depois de secas foi levada à estufa de circulação de ar por 24 horas a temperatura de 40°C, decorrido o tempo de secagem as amostras foram trituradas em liquidificador para obtenção do pó. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em peneira de (0,045 mm) e armazenadas em frasco de polietileno de cor escura.

2.2.3 - Orelha de pau

A amostra de orelha de pau (*Pycnoporus*

sanguineus) foi adquirida nas árvores localizadas no pátio do Centro de Estudos Superiores de Imperatriz CESI-UEMA e residências no município de Imperatriz-MA. Após a coleta o material foi submetido à identificação no Laboratório de Botânica do Centro de Estudos Superiores de Imperatriz CESI/UEMA. O material após a identificação foi submetido à secagem ao ar em temperatura ambiente aproximadamente 28 °C, decorrido o tempo de secagem a amostra foi triturada em liquidificador para obtenção do pó.

2.3 - Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A metodologia empregada neste estudo para a determinação do PCZ foi descrita por Regalbuto et al. (2004). O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹, já que ambos os reagentes possuem atividade próxima a sua concentração. O PCZ é obtido da faixa onde se observa o efeito tampão, ou seja, onde o pH final não varia.

2.4 - Estudo referente à capacidade e a eficiência de bioissorção na remoção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺

Os experimentos para estimar a capacidade e a eficiência de bioissorção dos bioissorventes Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb*), Serragem de madeira Teca (*Tectona granis*) e Orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) foram realizados em três repetições, utilizando-se ensaios descontínuos sob agitação, mais conhecidos como batelada (batch). Em erlenmeyer contendo 2, 4, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 g do material em 50 mL de solução sintética bielemtar de Cd²⁺ e Pb²⁺ em uma concentração de 25 mg L⁻¹ em pH 5 mantidos sob agitação em uma mesa agitadora órbita e sob rotação de 20 rpm à temperatura ambiente (28°C) durante 24 horas. Decorrido o tempo de contato as suspensões foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em filtro de membrana 0,45 µm.

A capacidade de bioadsorção foi determinada segundo a equação 1 (MENDHAM et al, 2002). A eficiência de bioadsorção dos bioadsorventes foi determinada utilizando a percentagem de remoção do adsorvato de acordo com a equação 2 (PORPINO, 2009).

$$q = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) * V \quad \text{Equação (1)}$$

$$E = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

C_i = concentração inicial da solução em (mg L^{-1})

C_e = concentração de equilíbrio em (mg L^{-1})

E = eficiência de bioadsorção em (%)

q = Capacidade de bioadsorção em (mg kg^{-1})

m = massa do bioadsorvente em (g)

V = Volume da solução aquosa sintética com as espécies metálicas em estudo em (L)

2.5 - Instrumentação

Os teores de Cd (II) e Pb (II) foram determinados por leitura direta. As concentrações residuais foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS) (VARIAN-modelo Espectra AA240), com chama de ar acetileno e com corretor de fundo com lâmpada de deutério. Os principais parâmetros operacionais do equipamento foram otimizados pela leitura de uma solução de mg L^{-1} de cádmio (II) e chumbo (II) em água deionizada.

Tabela 1. Condições de operação do FAAS na determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+}

Condições de operação	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Comprimento de onda (nm)	228,8	217,0
Fenda (nm)	0,5	1,0
Lâmpada (mA)	4,0	5,0
Corretor de Background	Sim	Sim

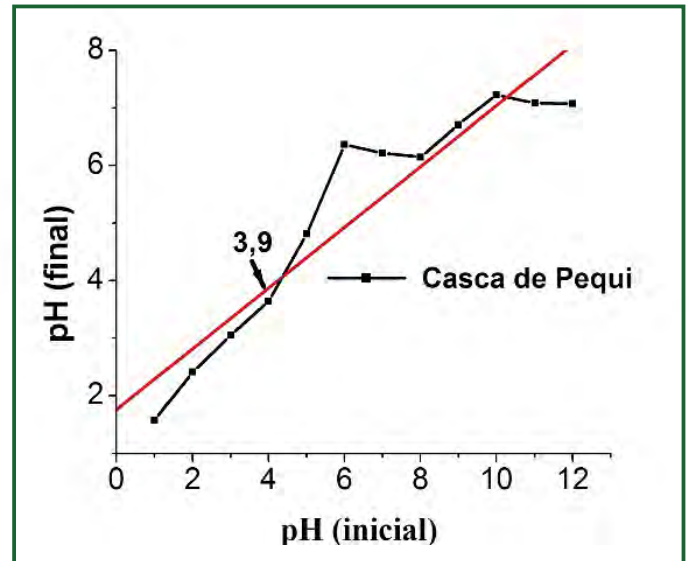
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Estudo referente ao Ponto de Carga Zero (PCZ)

Na Figura 1 está representado o Ponto de Carga Zero do bioadsorvente casca de Pequi. Entende-se por (PCZ) o ponto referente ao pH onde a superfície possui carga neutra. De acordo com este estudo observa-se que o (PCZ) da biomassa consistiu a faixa de 3.9, ou seja, nesta faixa de pH a superfície da biomassa em estudo não possuem cargas sendo, portanto de caráter neutro.

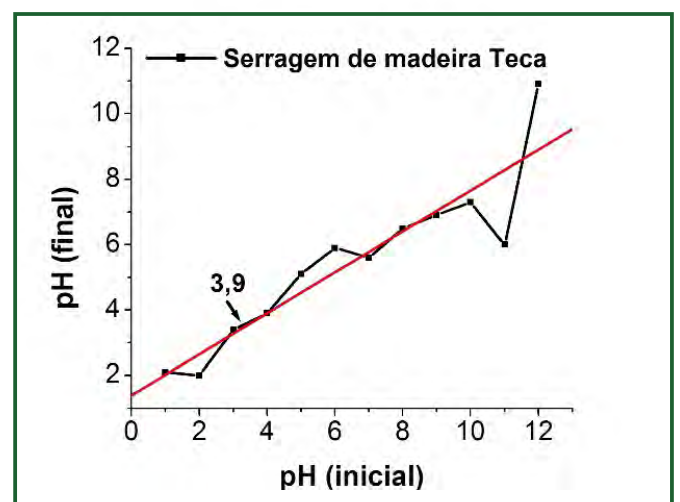
Evidenciando que faixas de pH abaixo de 3.9 a adsorção é predominante de cargas negativas e acima do pH 3.9 a adsorção é predominante de cargas positivas.

Figura 1. Estudo referente ao Ponto de Carga Zero da casca de Pequi



Na Figura 2 está representado o Ponto de Carga Zero da biomassa casca de Pequi, observa-se que a faixa de pH encontrado é a mesma evidenciada para a biomassa serragem de madeira Teca, demonstrando, portanto que ambas as superfícies das biomassas apresentam carga neutra no pH 3.9.

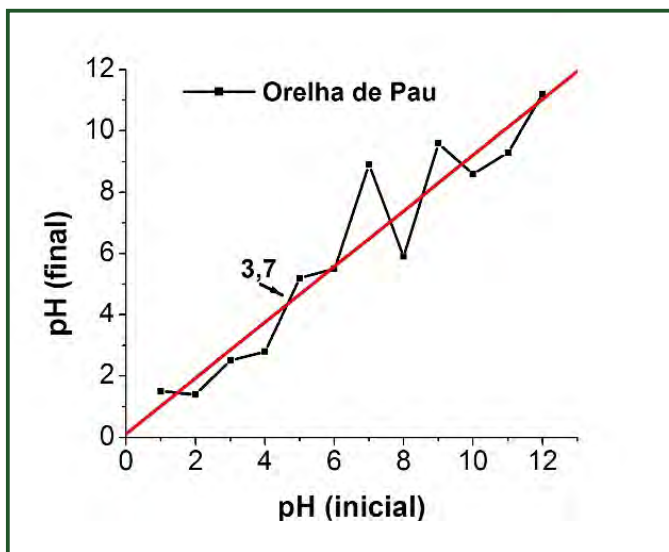
Figura 2. Estudo referente ao Ponto de Carga Zero da serragem de madeira Teca



Na Figura 3 está representado o Ponto de Carga Zero da biomassa Orelha de pau. Paralelamente verificou-se que este bioadsorvente apresentou (PCZ) na

faixa de 3.7. O PCZ encontrado para ambos os bioissorventes indicam que abaixo dessas faixas de pH a superfície dos bioissorventes apresentam carga líquida positiva em função do equilíbrio de protonação existente bioissorvendo conseqüentemente cargas negativas. Portanto as biomassas têm como características atuarem como trocadores catiônicos a $pH_{PCZ} > 3.9$ e/ou 3.7, possuindo natureza ácida o que gera um caráter hidrofílico facilitando o processo de bioissorção.

Figura 3. Estudo referente ao Ponto de Carga Zero do fungo Orelha de pau



3.2 - Estudo referente à capacidade e eficiência de bioissorção

Nas Figuras 4a e 4b estão representadas a capacidade e a eficiência de bioissorção referente ao íon Cd^{2+} respectivamente. A Figura 4A referente ao estudo da capacidade de bioissorção demonstrou uma capacidade de remoção mais efetiva para a biomassa Orelha de pau de $15,8 \text{ mg kg}^{-1}$ seguida das biomassas casca de Pequi de $10,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e serragem de madeira Teca de $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ambas na menor massa trabalhada. Observa-se que com o aumento da concentração do bioissorvente há um decréscimo na capacidade de bioissorção das biomassas em estudo.

A Figura 4B referente à eficiência de bioissorção evidencia que a melhor eficiência encontrada foi para a biomassa serragem de madeira Teca na massa de 15 gramas de 99,8% seguida das biomassas casca de Pequi na massa de 50 gramas de 99,5% e Orelha de pau também na massa de 50 gramas de 99%. Observa-se que com o

aumento da concentração do bioissorvente a eficiência de bioissorção aumenta para as biomassas Orelha de pau e casca de Pequi sendo que para a biomassa de serragem de madeira Teca em todas as massas trabalhadas possuíram eficiências de remoção semelhantes.

Figura 4A. Capacidade de bioissorção referente ao íon Cd^{2+}

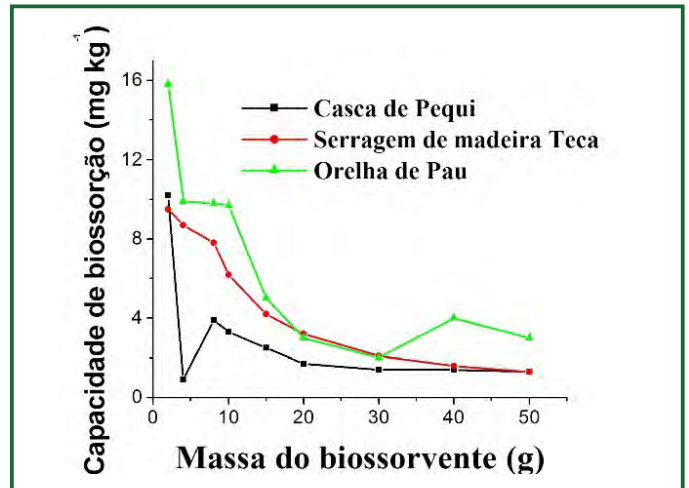
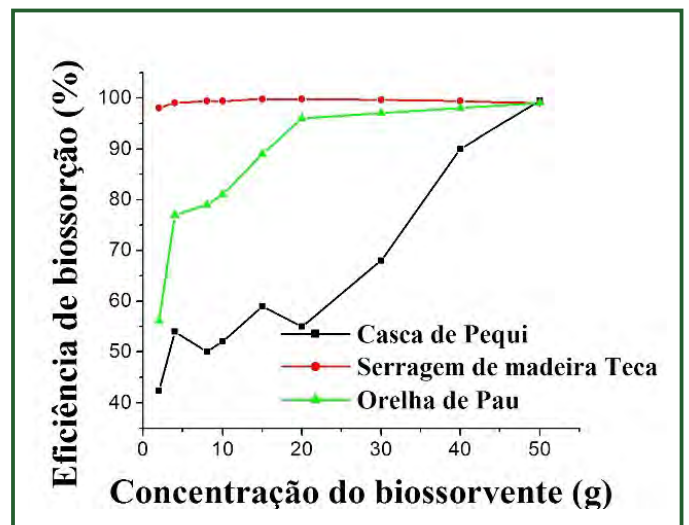


Figura 4B. Eficiência de bioissorção referente ao íon Cd^{2+}



Nas Figuras 5A e 5B estão representadas a capacidade e a eficiência de bioissorção referente ao íon Pb^{2+} respectivamente.

A Figura 5a evidencia que a melhor capacidade de bioissorção foi encontrada para a biomassa Orelha de pau de 8 mg kg^{-1} seguida das biomassas casca de Pequi de $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e serragem de madeira Teca de $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ambas na menor concentração de biomassa trabalhada. O mesmo comportamento apresentado pelo o íon Cd^{2+} foi evidenciado para o íon Pb^{2+} onde se observa que com o aumento da massa dos bioissorventes há um decréscimo

na capacidade de remoção das espécies metálicas em estudo. A Figura 5B referente à eficiência de bioadsorção demonstrou que a biomassa que possuiu a melhor eficiência de remoção foi à casca de Pequi na massa de 10 gramas de 98,4% seguida das biomassas serragem de madeira Teca na massa de 2 gramas de 98% e Orelha de pau na massa de 15 gramas de 91%.

Figura 5A. Capacidade de bioadsorção referente ao íon Pb^{2+}

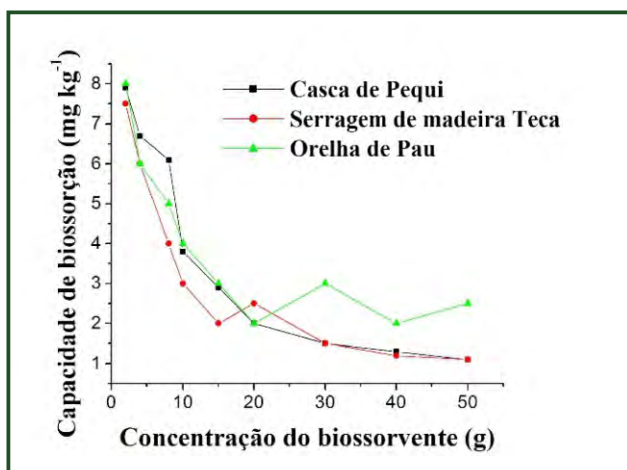
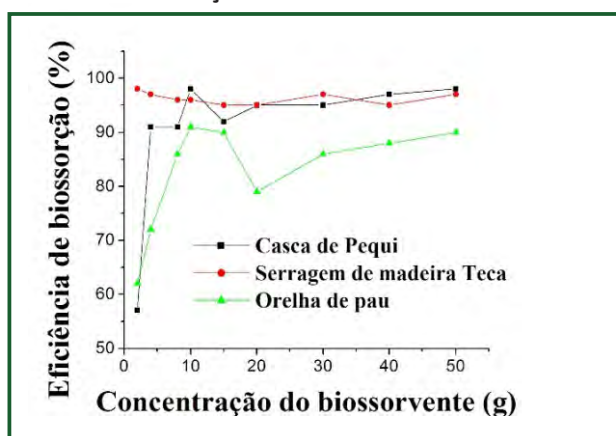


Figura 5B. Eficiência de bioadsorção referente ao íon Pb^{2+}



CONCLUSÕES

A análise do estudo do efeito do Ponto de Carga Zero segundo a metodologia de Regalbuto et al (2004) evidenciou que as biomassas serragem de madeira Teca, casca de Pequi e Orelha de pau demonstrou que as biomassas possuem como características uma superfície de natureza ácida. Sendo, portanto acima do pH_{pCZ} 3.7 ou 3.9 atuarem como bioadsorventes de cargas positivas como os metais potencialmente tóxicos Cd^{2+} e Pb^{2+} .

O estudo da capacidade e eficiência de bioadsorção demonstrou que as biomassas em estudo possuem boa capacidade e eficiência de bioadsorção para

os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Em relação ao íon Cd^{2+} evidencia-se que a melhor capacidade de bioadsorção pode ser expressa em ordem crescente da seguinte forma em relação às biomassas em estudo: Orelha de pau > casca de Pequi > serragem de madeira Teca, as biomassas que possuíram melhor eficiência de bioadsorção podem ser expressas da seguinte ordem crescente: serragem de madeira Teca > casca de Pequi > Orelha de pau.

O estudo de bioadsorção para o íon Pb^{2+} evidenciou que para o estudo da capacidade as biomassas que possuíram melhor capacidade de sorção podem ser expressas em ordem crescente da seguinte forma: Orelha de pau > casca de Pequi > serragem de madeira Teca, as biomassas que possuíram melhor eficiência de remoção podem ser expressas na ordem crescente da seguinte forma: casca de Pequi > serragem de madeira Teca > Orelha de pau.

REFERÊNCIAS

- JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291-1297, 2007.
- MENDHAM, D.S.; O'CONNELL, A.M. & GROVE, T.S. Organic matter characteristics under native forest, long-term pasture, and recent conversion to eucalyptus plantations in Western Australia: Microbial biomass, soil respiration, and permanganate oxidation. *Aust. Journal of Soil Science*, 40:859-872, 2002.
- NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, v. 40, p.1319-1322, 2005.
- PORPINO, K. K. P. **Bioadsorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus***. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba.
- REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation". University of Illinois, Chicago, 2004.
- RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R.. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com Ácido Cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.11, n. 1, p. 21-26, jan/mar 2006.

Agenda

Eventos Nacionais

7º Simpósio Brasileiro de Biocombustíveis - BIOCUM

Cuiabá, MT, 23 a 25 de abril de 2014
Info: www.abq.org.br/biocum

10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção

Guarujá, SP, 27 a 30 de abril de 2014
Info: www.unifesp.br/home_diadema/eba2014

12º Simpósio Brasileiro de Educação Química - SIMPEQUI

Fortaleza, CE, 6 a 8 de agosto de 2014
Info: www.abq.org.br/simpequi

7º Encontro Brasileiro de Tecnologia Química - ENTEQUI

Vitória, ES, 17 a 19 de setembro de 2014
Info: www.abq.org.br/entequi

XV Encontro Brasileiro sobre Ensino de Engenharia Química - ENBEQ2014

Florianópolis, SC, 21 e 22 de outubro de 2014
Info: www.cobeq2014.com.br

Eventos Internacionais

247th ACS National Meeting & Expo

Dallas, EUA, 16 a 20 de março de 2014
Info: www.acs.org

4th International Congress on Green Process Engineering

Sevilha, Espanha, 7 a 10 de abril de 2014
Info: www.gpe2014.org

International Conference on Biomass

Florença, Itália, 4 a 7 de maio de 2014
Info: www.aidic.it/iconbm

15th International Conference on Polymers and Organic Chemistry

Timisoara, România, 10 a 13 de junho de 2014
info: e-mail corneliu.davidescu@chim.upt.ro

13th International Congress on Pesticide Chemistry

San Francisco, EUA, 10 a 14 de agosto de 2014
Info: www.iupac2014.org

INSTRUÇÕES PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS TÉCNICOS, TÉCNICO-CIENTÍFICOS E CIENTÍFICOS

1. O texto deve ser digitado em fonte Arial corpo 11, espaçamento 1,5 e margem 2,5 cm. O número de laudas (folha A4) deve se situar entre 6, no mínimo, e 10, no máximo, incluindo figuras, tabelas e referências. O arquivo do texto deve estar no formato .doc, .docx ou .rtf.
2. No alto da primeira página devem constar os nomes dos autores, por extenso, e suas respectivas instituições de vínculo, com seus endereços correspondentes. O autor responsável pelo trabalho deve incluir um e-mail de contato.
3. A estrutura do artigo deverá conter:
 - Resumo e Abstract, limitados a 100 palavras cada.
 - Logo após o resumo, incluir até três palavras-chave, e após o abstract, até três keywords; Introdução; Materiais e métodos; Resultados e discussão; Conclusões; Referências.
4. As figuras e/ou tabelas devem ser enviadas em arquivos separados com extensão .jpeg ou .gif com até 2 Mb. A identificação desses arquivos deve estar

- em harmonia com o nome do arquivo do texto a que se referem. No texto do artigo, deve-se assinalar onde as figuras e/ou tabelas devem ser inseridas.
5. A nomenclatura dos compostos químicos deve seguir as normas vigentes da IUPAC.
 6. As referências devem seguir as regras da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR ABNT 6022, 6023, 6028, 10520 e 14724). Veja em <http://www.sibi.ufrj.br/documentos/manual-teses-dissertacoes-5ed-3.pdf>, capítulo 4.
 7. Os artigos devem ser submetidos exclusivamente por meio eletrônico para o seguinte endereço editordarqi@abq.org.br.
 8. O artigo será apreciado por avaliadores designados pelo editor da RQI, com competência na área em que se insere o trabalho submetido. O autor será informado da decisão (aceito, recusado, precisa de revisão) com a maior brevidade possível. Uma vez aceito em definitivo, a publicação se dará em uma das edições subsequentes da revista.



SINDIQUIM/RS

**Conduzindo o desenvolvimento da
Indústria Química do Rio Grande do Sul**

Atualmente nossas indústrias estão comprometidas com a sustentabilidade do planeta através da Química Verde que provém da natureza e de onde surge a química para o nosso cotidiano.



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS
e-mail: sindiquim-rs@sindiquim.org.br – site: www.sindiquim.org.br