



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE-UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS-PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS-MCN



HILQUIAS SABINO BARROS

**USO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTO-ETE, PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATALISE ÁCIDA *IN*
SITU.**

MOSSORÓ - RN
2015

HILQUIAS SABINO BARROS

**USO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTO-ETE, PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATALISE ÁCIDA *IN
SITU*.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Orientador: Profº Dr. Luiz Di Souza

MOSSORÓ –RN

2015

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Barros, Hilquias Sabino

Uso de resíduos sólidos de uma estação de tratamento de esgoto-ete, para a produção de biodiesel via catalise ácida in situ. / Hilquias Sabino Barros. – Mossoró, RN, 2015.

109 p.

Orientador(a): Profº Dr. Luiz Di Souza

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais

1.Biodiesel. 2. Estação de tratamento de esgoto. 3. Resíduos sólidos. I. Souza, Luiz Di. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.Título.

UERN/BC

CDD 620.14

HILQUIAS SABINO BARROS

**USO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO-
ETE, PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATALISE ÁCIDA *IN SITU*.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Aprovado em: ____ de _____ de _____.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Di Souza / Presidente

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof^a. Dr^a. Anne Gabriella Dias Santos

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof. Dr. Rafael Oliveira Batista

Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que o melhor fosse feito.
Não somos o que deveríamos ser,
não somos o que iremos ser,
mas, Graças à Deus,
não somos o que éramos antes.”

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor meu **Deus**, por me conceder saúde e força para superar os desafios;

Aos meus pais, **Antônio Tarcísio Barros e Raimunda Sabino Leite Barros**, que me educaram através dos bons exemplos;

Aos meus avós, **Evaristo José Sabino e Francisca Leite Sabino**, pelo carinho, cuidado e por todas as palavras motivadoras durante toda minha jornada acadêmica;

Aos meus irmãos, **Lisânias Tarso Sabino Barros e Gideone Sabino Barros**, pelo apoio em todas as minhas decisões;

À minha esposa **Francisca Leidiana de Souza**, pelo amor, carinho e incentivo ao estudo e desenvolvimento profissional, pelo companheirismo constante e paciência nesta fase de convivência.

Ao professor **Dr. Luiz Di Souza**, pela oportunidade de poder trabalhar e aprender com ele, pela dedicação, competência e, sobretudo, por ter acreditado em mim e valorizado meu trabalho durante a realização deste mestrado, o que deixa um profundo sentimento de gratidão, amizade e admiração;

A professora **Dr^a. Anne Gabriela Dias Santos Caldeira**, que me ofereceu importantes sugestões para o aprimoramento dessa dissertação;

Ao professor **Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira**, pela colaboração e amizade;

Ao professor **Dr. Adilson Beatriz**, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, por gentilmente ajudar na realização de algumas análises deste trabalho;

A técnica **Ms. Adriana Paula Batista dos Santos**, amiga e indispensável companheira que se dispôs a me ajudar com as análises deste trabalho;

Aos colegas do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, **Hudny Costa do Vale, Janailça Alves Pereira, Antônio Alex de Lima Silva, Daniela da Silva Oliveira e Gilberto Gomes Freire Júnior** pelas contribuições concedidas durante a realização deste trabalho;

A Companhia de Águas e Esgoto do Rio Grande do Norte – CAERN, por conceder os materiais necessários para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A repercussão dos impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana, ocasionados pelo uso de combustíveis de origem fósseis, tem se intensificado, sugerindo a necessidade de desenvolvimento de novos combustíveis limpos e novas fontes energéticas sustentáveis. Entre as possibilidades estudadas, a produção de biocombustíveis a partir da biomassa, principalmente a partir de óleos e gorduras tem tido sucesso e é ainda uma ampla área de pesquisa, em função das inúmeras fontes de matérias primas disponíveis e ainda não estudadas. Neste sentido, a utilização dos resíduos sólidos das estações de tratamento de esgoto (ETE), é uma inovação para a produção do biodiesel, pouco estudada e com ótimas perspectivas em função da grande oferta, necessidade de tratamento e diminuição de problemas ambientais causados por seu descarte inadequado. Desta forma, esta pesquisa teve como objetivo, verificar a viabilidade técnica da utilização dos resíduos sólidos da estação de tratamento de esgoto do Baldo em Natal-RN, como matéria prima para a produção de biodiesel. Foi verificada a melhor condição de se extrair o material lipídico dos resíduos de esgoto, tanto no estado desidratado como úmido, bem como o melhor método de síntese do biodiesel. Os resultados indicam o método de Blig&Dyer como o mais eficiente na extração ($\pm 6\%$). As caracterizações físico-químicas do óleo apresentaram valores altos de viscosidade e acidez, sinalizando que a síntese via óleo com catálise básica tradicional não é apropriada e sim, a síntese *in situ* com catalisador ácido. A caracterização do material foi realizada por meio de análises térmica (Termogravimetria (TG/DTG)) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), análises físico-químicas e espectroscópicas (RMN¹H e FT-IR). Com os resultados pode-se confirmar conversão do material lipídico em biodiesel, bem como quantificar seu rendimento (92 %) e conversão (19 % e 29 % para espuma e lodo, respectivamente em 4 horas de reação). Essa conversão aumenta para aproximadamente 39 % em 16 h de reação, tendendo a constância com o tempo de reação. A caracterização físico-química do biodiesel forneceu valores que ficaram acima do permitido pela norma brasileira. Assim, foi possível concluir que utilização dos resíduos sólidos da ETE do Baldo tem boas perspectivas como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel, mas os procedimentos para sua utilização precisam ser melhorados para produzir um combustível com a qualidade dentro do estabelecido pelas normas.

Palavras-chaves: Biodiesel, estação de tratamento de esgoto, resíduos sólidos.

ABSTRACT

The repercussion of the negative impacts on the environment and human health caused by the use of fossil fuels, has intensified, suggesting the need for development of new clean fuels and new sustainable energy sources. Among the possibilities studied, the production of biofuels from biomass, mainly from oils and fats has been successful and is still a wide area of research, due to the numerous available sources of raw materials and not studied yet. In this sense, the use of solid waste from sewage treatment plants (STP), is an innovation for the production of biodiesel, little studied and excellent prospects due to the large supply, need for treatment and reduction of environmental problems caused by their improper disposal. Thus, this study aimed to verify the technical feasibility of the use of solid waste from Baldo sewage treatment plant in Natal-RN, as raw material for the production of biodiesel. The best condition to extract the lipid material from sewage waste, both dried state and wet as well as the best biodiesel synthesis method was verified. The results indicate Blig & Dyer method was the most efficient extraction ($\pm 6\%$). The physicochemical characterizations oil showed high values of viscosity and acidity, signaling that the synthesis via oil with traditional base catalysis is not appropriate, but the synthesis *in situ* with acid catalyst. The characterization of the material was performed by means of thermal analysis (thermogravimetry (TG / DTG)) and differential scanning calorimetry (DSC), physical-chemical and spectroscopic analyzes (RMN¹H and FT-IR). The results can be confirmed conversion of lipid material into biodiesel and quantify their yield (92%) and conversion (19% and 29% for scum and sludge respectively in 4 hours of reaction). This conversion increases to approximately 39% by 16 hours of reaction, tending constancy with the reaction time. The physicochemical characterization of biodiesel supplied values that were higher than allowed by Brazilian standards. Thus, it was concluded that use of solid waste from the Baldo STP has good prospects as a source of raw material for biodiesel production, but the procedures for their use need to be improved to produce a fuel with the quality within the established by the rules.

Keywords: Biodiesel, sewage treatment plant, solid waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de formação das deposições de chuvas ácida úmida e seca	18
Figura 2: Utilização dos recursos naturais pelo homem primitivo.....	22
Figura 3: Quantidade de energia empregada nas atividades humanas em função da evolução tecnológica do homem... ..	25
Figura 4: Névoa poluidora enfrentada por cidades chinesas em dias frios	29
Figura 5: Reservas comprovadas de petróleo (em trilhões de barris)	30
Figura 6: Participação das energias renováveis na matriz brasileira	31
Figura 7: Evolução do biodiesel no Brasil de 2011 até o primeiro semestre de 2014.	35
Figura 8: Matérias primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil.....	36
Figura 9: Representação geográfica dos municípios que possuem saneamento e dos municípios que serão atendidos com o projeto Sanear	41
Figura 10: Reação de transesterificação	45
Figura 11: Reação de hidroesterificação	46
Figura 12: Reação de transesterificação <i>in situ</i>	47
Figura 13: Formas de vibrações moleculares de deformação	49
Figura 14: Organograma das etapas realizadas para a obtenção e caracterização do óleo e do biodiesel	55
Figura 15: Figura da espuma de esgoto armazenado na superfície do tanque de tratamento de esgoto	56
Figura 16: Figura do lodo de esgoto armazenado nas caçambas receptoras do resíduo gerado no processo de desidratação na ETE	57
Figura 17: Foto do Agitador mecânico utilizado nas extrações	58
Figura 18: Foto da centrífuga empregada na separação do ML na amostra de esgoto	60
Figura 19: Foto da estrutura montada para a extração com o ultra-som	60
Figura 20: Fotos demonstrando as principais etapas da transesterificação <i>in situ</i> do biodiesel.....	63
Figura 21: Foto do espectrômetro Bruker Avance DPX-300.....	64
Figura 22: Foto do analisador térmico, modelo STA 449F3-Júpiter utilizado para a realização das análises térmicas	65
Figura 23: Porcentagem do material lipídico extraído da espuma (úmida e seca) e do lodo (úmido e seco) com diferentes métodos testados	70

Figura 24: Foto do material lipídico extraído com o método Bligh & Dyer.....	70
Figura 25: Curvas TG do ML _E e do MP _E	73
Figura 26: Curvas DTG do ML _E e do MP _E	74
Figura 27: Curvas DSC do ML _E e do MP _E	75
Figura 28: Curvas TG do ML _L e da MP _L	76
Figura 29: Curvas DTG do ML _L e do MP _L	76
Figura 30: Curvas DSC do MP _L e do ML _L	78
Figura 31: Rendimento de biodiesel em função do tempo de reação.....	79
Figura 32: Curvas TG dos biodieseis do lodo e da espuma. (A) curva TG dos biodieseis (B) curva TG do ML e biodiesel do lodo	81
Figura 33: Curvas DTG dos biodieseis do lodo e da espuma.....	83
Figura 34: Curvas DSC dos biodieseis do lodo e da espuma.....	85
Figura 35: Curvas DTG dos biodieseis do lodo de 4,8,12 e 16 horas.....	86
Figura 36: Percentual de conversão do ML do lodo em biodiesel.....	87
Figura 37: Espectro de FT-IR do biodiesel e do ML da espuma na região de 4000 – 600 cm ⁻¹	88
Figura 38: Espectro de FT-IR do biodiesel e do ML do lodo na região de 4000 – 600 cm ⁻¹	90
Figura 39: Espectro de RMN H ¹ do material lipídico da espuma	92
Figura 40: Espectro de RMN H ¹ do biodiesel da espuma	93
Figura 41: Espectro de RMN H ¹ do material lipídico do lodo.....	94
Figura 42: Espectro de RMN H ¹ do biodiesel do lodo.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentual de material lipídico, extraído da espuma úmida e seca por diferentes métodos	67
Tabela 2: Percentual de material lipídico extraído do lodo úmido e seco	69
Tabela 3: Resultado da caracterização físico-química do ML extraído do esgoto	71
Tabela 4: Dados termogravimétricos do MP _E e ML _E	74
Tabela 5: Dados termogravimétricos MP _L e ML _L	77
Tabela 6: Propriedades físico-químicas do ML e do biodiesel do esgoto	80
Tabela 7: Dados termogravimétricos do biodiesel da espuma	84
Tabela 8: Dados termogravimétricos do biodiesel do lodo	85
Tabela 9: Principais bandas de transmitância (cm ⁻¹) no espectro de infravermelho de FT-IR do ML e do biodiesel da espuma e suas interpretações	89
Tabela 10: Principais bandas de transmitância (cm ⁻¹) no espectro de infravermelho de FT-IR do ML e do biodiesel do lodo e suas interpretações.....	91
Tabela 11: Regiões espectrais, segundo os deslocamentos químicos para os núcleos de H ¹	92

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AGL	Ácidos graxos livres
Art.	Artigo
B2	2% de Biodiesel no Diesel
B4	4% de Biodiesel no Diesel
B100	100 % de Biodiesel
Bbl	Barril
°C	Celsius
CAERN	Companhia de Águas e esgoto do Rio Grande do Norte
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
d.c	Depois de Cristo
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
EE	Efeito estufa
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FFA	Ácidos graxos livres
FT-IR	Infravermelho médio por transformada de Fourier
G	Gasoso
GEE	Gases de efeito estufa

GLP	Gás liquefeito de petróleo
GW	Giga watts
HCL	Ácido Clorídrico
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IA	Índice de acidez
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
IV	Infravermelho
LACAM	Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais
Kcal	Quilocalorias
KOH	Hidróxido de Potássio
Mg/L	Miligramas por litro
ML	Material lipídico
MLE	Material lipídico da espuma
MLL	Material lipídico do lodo
mL	Mililitro
MWt	Mega watts termal
MME	Ministério de Minas e Energia
MP _E	Matéria prima da espuma
MP _L	Matéria prima do lodo
Nº	Número
NaOH	Hidróxido de Sódio
ODP	Oscilação decadal do pacífico
O&G	Óleo e graxa
ONU	Organização das Nações Unidas

PEFF	Ponto de entupimento de filtro a frio
RN	Rio Grande do Norte
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RPM	Rotação por minuto
R\$	Real
SANEAR	Projeto do governo do Rio Grande do Norte no Sentido da universalização do saneamento urbano no RN
s/n	Sem número
SO ₂	Dióxido de enxofre
TG	Termogravimetria
TGs	Triglicerídios
TOG	Teor de óleos e graxas
UASB	Reatores anaeróbicos de fluxo ascendente
UERN	Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
v/v	Volume / volume

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.....	17
---------------------------	-----------

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 MEIO AMBIENTE E SOCIEDADE	22
2.1.1 O homem e suas necessidades energéticas.....	24
2.1.2 Alterações climáticas	25
2.2 MATRIZ ENERGÉTICA	27
2.2.1 Principais energias não-renováveis	28
2.2.1.1 Carvão Mineral	28
2.2.1.2 Petróleo	29
2.2.1.3 Gás natural	30
2.2.2 Principais energias renováveis	31
2.2.2.1 Solar	32
2.2.2.2 Eólicas	32
2.2.2.3 Hídrica	33
2.2.2.4 Geotérmicas	33
2.2.2.5 Biomassa.....	34
2.3 BIODIESEL	34
2.3.1 Fontes produtoras de matéria prima para biodiesel	36
2.3.1.1 Óleos vegetais e gordura animal.....	36
2.3.1.2 Óleos residuais alimentícios	38
2.3.1.3 Óleos residuais dos esgotos sanitários.....	39
2.4 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS - PNRS	42
2.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	43
2.5.1 Extração de óleos	43
2.5.2 Reações para obtenção do biodiesel	44
2.5.2.1 Reação de transesterificação.....	44
2.5.2.2 Reação de hidroesterificação	45
2.5.2.3 Reação de transesterificação <i>in situ</i>	46
2.5.2.4 Catalisadores.....	47
2.5.3 Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel	48
2.5.3.1 Índice de acidez	48
2.5.3.2 Ácidos graxos livres	48
2.5.4 Caracterização por técnicas espectroscópicas	49
2.5.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	49
2.5.4.2 Caracterização por RMN H^1	50
2.5.5 Caracterização por análises térmicas	51

2.5.5.1 Caracterização por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	51
2.5.5.2 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	52

CAPÍTULO III

3. OBJETIVOS.....	53
3.1. OBJETIVO GERAL.....	53
3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1 REAGENTES, ACESSÓRIOS E EQUIPAMENTOS	54
4.1.1 Resíduos sólidos do esgoto.....	54
4.1.1.1 Escuma do esgoto	56
4.1.1.2 Lodo do esgoto	56
4.1.1.3 Purificação do resíduo	57
4.1.2 Extração do material lipídico (ML)	58
4.1.2.1 Método de extração a frio com hexano e com etanol.....	58
4.1.2.2 Método de Bligh&Dyer.....	59
4.1.2.3 Método com hexano e auxílio da centrifuga	59
4.1.2.4 Método com hexano e auxílio do banho do ultrassom	60
4.1.3 Análises físico-químicas	61
4.1.3.1 Índice de acidez.....	61
4.1.3.2 Ácidos graxos livres	61
4.1.4 Síntese do biodiesel	62
4.1.4.1 Rendimento do processo de síntese.....	63
4.1.5 Análises espectroscópicas.....	64
4.1.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	64
4.1.5.2 Caracterização por RMN H^1	64
4.1.6 Caracterização por análises térmicas	65
4.1.6.1 Caracterização por termogravimetria (TG),termogravimetria derivada (DTG)	65
4.1.6.2 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	65

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA	67
5.2 EXTRAÇÃO DO ML.....	67
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO	71
5.3.1 Caracterização via propriedades físico-químicas.....	71
5.4 CARACTERIZAÇÕES ESPECROSCÓPICAS.....	72
5.4.1 Caracterização por análises térmicas (TG/ DTG/ DSC	72
5.5 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	78
5.5.1 Caracterização do biodiesel	79

5.5.2 Caracterização por análises térmicas (TG/ DTG/ DSC)	81
5.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	88
5.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMNH ¹)	91

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES	96
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
8. TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS RELACIONADOS AO TEMA DA DISSERTAÇÃO	99

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A demanda crescente de combustíveis por parte da sociedade atual cresce concomitantemente com o desenvolvimento tecnológico e a melhoria nas condições de vida da população. Dentre os combustíveis utilizados para suprir essa demanda, os de origem fósseis tem causado impactos negativos como poluição atmosférica e alteração climática (LEÃO, 2009; MOURA, 2010) nos grandes centros urbanos (MOREIRA, 2007; GUARIEIRO et al., 2011; DRUMM et al., 2014). A estes também é atribuído o título de grandes agentes degradantes do momento. Por isso, é inadiável a necessidade de desenvolver fontes alternativas de energia que possam atender ao aumento dessa demanda e reduzir a utilização de combustíveis fósseis e conseqüentemente, as degradações ambientais que eles têm causado.

Em vista dessa problemática, reuniões de interesses internacionais como a de Estocolmo em 1972, chamaram a atenção das nações para o fato de que a ação humana estava causando séria degradação da natureza e criando severos riscos para o bem estar e para a própria sobrevivência da humanidade (LAGO, 2006; PASSOS, 2009; BERTOLDI, 2010).

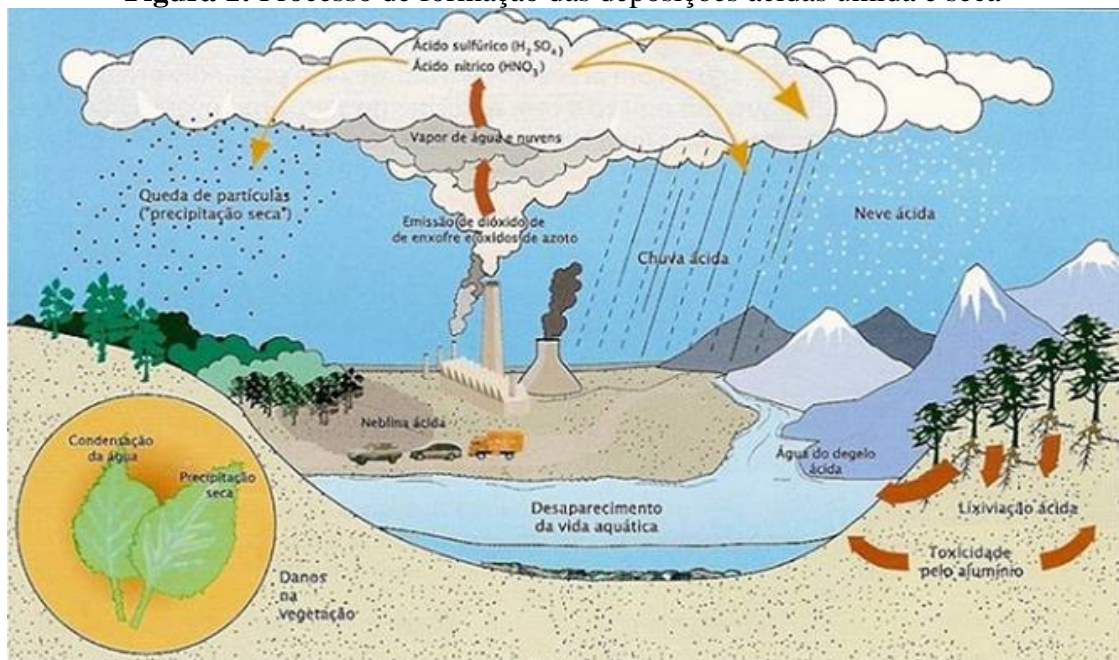
A atividade humana alcançou níveis de degradação ambientais alarmantes que no decorrer da história, tendo sido motivo de vários encontros entre países para discutir ações mitigadoras para amenizar essa problemática ambiental. Nos centros urbanos a crescente demanda por automóveis veiculares e o alto consumo de energia pela indústria, aumentou consideravelmente, o consumo de combustíveis fósseis, que durante seu processo de combustão emitem gases poluentes e prejudiciais à saúde humana, flora e fauna. Segundo Guarieiro et al. (2011), os efeitos da poluição do ar podem ser caracterizados por potencializar problemas já existentes, que podem se manifestar na saúde, no bem estar da população, na vegetação e fauna.

Durante o processo de combustão, os combustíveis fósseis liberam vários poluentes responsáveis pela modificação da química atmosférica (Figura 1), dentre eles estão: material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e oxidantes fotoquímicos, que em alguns casos podem reagir e formarem ácidos ocasionando a chuva ácida (JESUS, 1996; FORNARO, 2006). Para Fornaro (2006) a chuva ácida é:

“O resultado de um conjunto de diversos fatores, pois os processos atmosféricos são dinâmicos e complexos,

envolvendo emissão, transporte, diluição e transformação química. Assim, a precipitação ácida pode ocorrer como deposição seca ou úmida, não sendo o fenômeno limitado pela presença de chuva. Portanto, atualmente, o conceito mais adequado para o fenômeno da chuva ácida é “deposição ácida”.

Figura 1: Processo de formação das deposições ácidas úmida e seca



Fonte: <http://www.tabelaperiodicacompleta.com/elemento-quimico/enxofre>

Em razão desta problemática, os impactos advindos da poluição atmosférica urbana têm afetado negativamente as comunidades e o meio ambiente, com níveis elevados de poluição do ar, já que a qualidade do ar é diretamente influenciada pela distribuição de emissões veiculares e industriais (CETESB, 2011).

Uma das soluções encontradas é a introdução de modelos de energias limpas livres desses poluentes. Dentre os modelos energéticos limpos podem-se destacar os biocombustíveis. Dentre os biocombustíveis está o biodiesel, que quimicamente falando, são ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matéria prima renovável como os óleos de origem vegetal e ou gordura animal, compostos de triglicerídios (TGs) e ácidos graxos livres (FFAs) produzidos, principalmente, por meio de esterificação ou transesterificação na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, sólido ou líquido, o qual pode ser uma base, um ácido ou uma enzima. (REVELLAME et al., 2009; MAHAMUNI et al., 2009; QUESSADA et al., 2010; TYAGI et al., 2013).

Embora sua utilização forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à

potência e ao torque (LÔBO et al., 2009). Nos Estados Unidos e em alguns países europeus o seu desenvolvimento já é bastante avançado, como por exemplo, na Alemanha, onde o biodiesel é largamente utilizado sem a adição de qualquer mistura no abastecimento de caminhões, ônibus, tratores e motores estacionários (CUNHA, 2008; BARBOSA et al., 2010).

O Brasil tem a seu favor o diferencial da grande capacidade agrícola de produzir matéria prima de origem vegetal. Porém, é limitado pela deficiência tecnológica e econômica que torne possível adotar o B100, visto que, o uso puro do biodiesel ainda não é possível em função de algumas de suas propriedades físico-químicas como: viscosidade, acidez, teor de água etc.. e também o custo, ainda não serem apropriados no país.

A legislação brasileira gradativamente vem avançando no incentivo a produção do biodiesel. Em dezembro de 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de garantir a produção desse combustível com inclusão social e desenvolvimento regional. No ano de 2005, a lei nº 11.097, em seu artigo 2º, obrigou a adição de 2% e permitiu a adição de 5% do volume de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional, sendo que o aumento dessa porcentagem deveria ocorrer de forma gradual, começando com obrigatoriedade da mistura de 2% (B2) implantada em 2008. Devido ao sucesso do programa, no ano de 2009, se tornou obrigatório a adição de 4% de biodiesel ao diesel (mistura B4), e em 2010, a Resolução CNPE Nº 6, de 16/9/2009 – DOU 26/10/2009, elevou à obrigatoriedade a 5% (ANP, 2009), o que elevou a participação do biodiesel na matriz energética brasileira.

No ano de 2014 essa porcentagem avançou para 6% no início do segundo semestre, com o estabelecimento de 7% no final do ano de acordo com a Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014 (MME, 2014). Ainda de acordo com os dados do Ministério de Minas e Energia (MME), cada ponto percentual a mais de biodiesel na mistura, representa uma economia direta de quase U\$\$ 500 milhões em importações de combustível.

A produção de biodiesel no Brasil é derivada em sua maior parte do óleo de soja, com um percentual aproximado de 78%, seguida pelo sebo bovino com aproximadamente 18% e o restante de aproximadamente 4 % originária de outras fontes de origem vegetal, fritura e outros materiais graxos (MOURA, 2010). Apesar de que a soja ser a principal matriz para a produção do biodiesel no Brasil, é preciso a diversificação dessa matriz, para não se tornar dependente de uma única fonte de matéria prima, principalmente pelo fato de que, também é responsável em fornecer um importante e necessário alimento para o homem. Diante disto, surge à oportunidade de pesquisar novas fontes de matéria prima que possam ser empregadas

para a produção do biodiesel, sendo que estas precisam ser preferencialmente mais baratas, de fácil acesso e que estejam disponíveis em quantidades suficientes para justificarem a montagem de usinas para o seu aproveitamento.

Dentre as pesquisas mais recentes sobre matrizes alternativas está o aprimoramento do uso de algas para produção do biodiesel, sendo esta, uma das alternativas que obteve grandes avanços no aumento da quantidade de óleos/por área (GOMES, 2013).

Também existem pesquisas mostrando a viabilidade do reaproveitamento do resíduo de esgoto gerado nas estações de tratamento de esgoto-ETE's dos centros urbanos, sendo que, recentemente, as pesquisas têm avançado com o uso dessa matriz para a produção de biodiesel (DUFRECHE et al., 2007; MONDALA et al., 2009; POKOO-AIKINS et al., 2010; BARROS et al. 2013; GIRISHA et al., 2014).

A questão de se produzir energia ambientalmente limpa e ecologicamente correta, é um dos princípios para o uso desta fonte oléica, uma vez que, sua extração é realizada de resíduos que são descartados nos aterros sanitários e representam um grande problema ambiental para centros urbanos (MMA, 2014; DUFRECHE et al., 2007; BERNNAMOUN, 2012).

Outro fator importante que vale ressaltar a respeito da utilização dessa matriz, é a sua disponibilidade imediata com produção continuada, baixo custo de produção e potencial de redução de poluição (OLIVERA, 2004), o que mostra suas vantagens e benefícios econômicos e socioambientais.

Diante do que foi exposto, para a realização deste trabalho utilizaram-se os resíduos sólidos da estação de tratamento de esgoto do Baldo para verificar a possibilidade de se produzir biodiesel via catálise ácida com H_2SO_4 , e o combustível obtido foi analisado via análises físico-químicas (teor de ácidos graxos livres e acidez), análises termogravimétricas (DSC e TG/DTG) e análises espectrométrica (RMN¹H e FT-IR).

Para facilitar o entendimento do trabalho à sua descrição nesta dissertação está estruturada em capítulos divididos da seguinte forma:

Capítulo I: está introdução que apresenta o problema e a proposta do trabalho.

Capítulo II: Apresenta a revisão bibliográfica do tema caracterizando os principais estudos relacionados com a produção de biodiesel, a relação da sociedade com o meio ambiente, suas necessidades energéticas e seus efeitos sobre o clima. É abordada ainda, a matriz energética brasileira, enfatizando a grande participação das fontes energéticas renováveis e entre elas o aumento na participação do biodiesel, suas fontes produtoras, as técnicas e as reações

utilizadas na sua síntese e as análises e leis que verificam e garantem a sua qualidade para a sociedade.

Capítulo III: Descreve os objetivos gerais e específicos da pesquisa;

Capítulo IV: Descreve os materiais, equipamentos e metodologias usadas no trabalho;

Capítulo V: Apresenta e discute os resultados obtidos e os compara com outros descritos na literatura.

Capítulo VI: Apresenta as conclusões possíveis com base nos resultados.

Por fim são apresentadas sugestões para pesquisas futuras e os trabalhos publicados e apresentados em congressos, durante o período de realização da pesquisa e finaliza com todo o referencial bibliográfico utilizado na pesquisa.

Capítulo II

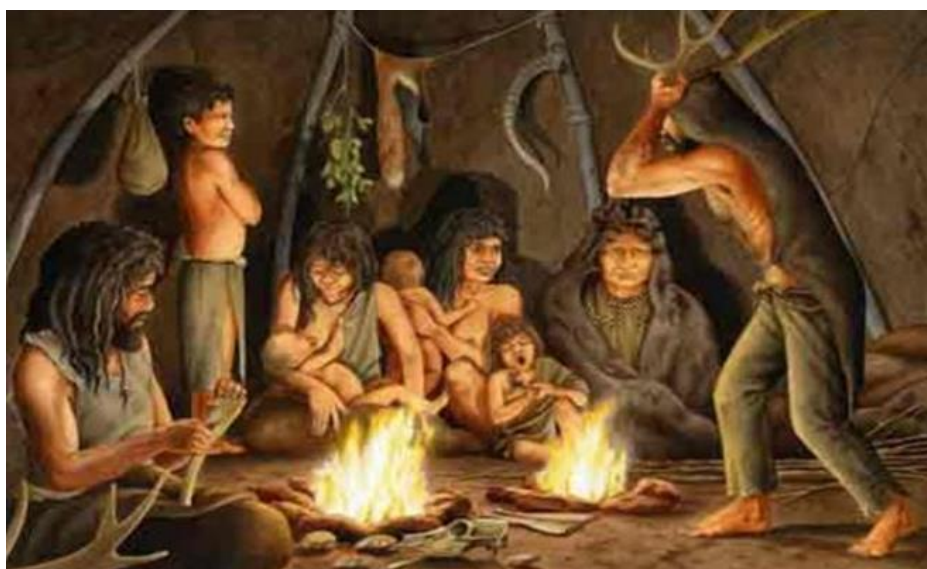
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MEIO AMBIENTE E SOCIEDADE

A relação do homem com o meio que o rodeia, sofreu várias modificações durante o processo evolutivo humano. Inicialmente, essa relação era apenas de sobrevivência, com o homem extraindo apenas o que lhe era necessário. Nas chamadas civilizações históricas, as sociedades se sustentaram em uma economia rural tradicional de subsistência, onde havia um alto grau de adaptação do homem as mudanças experimentadas pela natureza, de tal modo que prevalecesse à renovação dos recursos naturais (RODRIGUEZ et al. 2009).

Ainda existia o princípio religioso em que o homem temia que os deuses pudessem puni-lo pelas intervenções na natureza. Gonçalves (2008) e Sparemberguer (2005) relatam que no princípio, as relações do homem com a natureza eram permeadas de mitos rituais e magias e que para cada fenômeno natural havia um deus, uma entidade responsável e organizadora da vida no planeta. Assim, havia o deus do sol, do mar, da terra, dos ventos e dos demais eventos naturais, o que impunha ao homem consciência na utilização dos recursos naturais disponíveis para sua sobrevivência, como mostra Figura 2.

Figura 2: Imagem ilustrativa da utilização dos recursos naturais pelo homem primitivo



Fonte: <http://edsonmelosintonia.blogspot.com.br/2011/04/o-homem-e-as-armas.html>

Com a evolução humana, muitos desses mitos foram quebrados e aos poucos a relação extrativista entre o homem e o meio ambiente foi se tornando mais intransigente. Chauí (2003) descreve que a partir do século XVIII, se inicia o rompimento nas relações entre homem e natureza. Esta dicotomia começa no início da Revolução Industrial no final do século XVII (SARDICA, 1993; SPAREMBERGUER, 2005). A partir deste evento o homem começa a formar novos conceitos e acreditar que podia controlar a natureza e quebrar sua relação de dependência tradicional com ela (RODRIGUEZ, 2009). Carvalho (2003, apud SPAREMBERGUER, 2005) ainda complementa em seus comentários que:

“O dinamismo da civilização industrial introduziu radicais mudanças no Meio Ambiente físico. Essas transformações implicaram a formação de novos conceitos sobre o ambiente e o seu uso. A Revolução Industrial alicerçou-se até as primeiras décadas do último século nos três fatores básicos da produção: a natureza, o capital e o trabalho. Porém, desde meados do século XX, um novo, dinâmico e revolucionário fator foi acrescentado: o tecnológico. Esse elemento novo provocou um salto, qualitativo e quantitativo nos fatores resultantes do processo industrial. Passou-se a gerar bens industriais numa quantidade e numa brevidade de tempo antes impensáveis. Tal circunstância, naturalmente não se deu sem graves prejuízos à sanidade ambiental.”

Com a revolução industrial surgiram os processos tecnológicos que impulsionaram grandemente o desenvolvimento do setor industrial com a implantação de maquinários, aumentando a eficiência de produção, mas trazendo consequências bastante maléficas para a saúde humana e o meio ambiente.

Neste período iniciou-se uma grande concentração de pessoas nos centros urbanos, motivada pelo aumento da procura por mão-de-obra na indústria, modificando totalmente o estilo de vida do homem naquele período. Houve um expressivo crescimento demográfico das cidades, causando maiores necessidades de consumo por parte das populações, o que gerou maior produção do setor industrial para atender a demanda.

Leal (2008) relata que devido ao crescimento das populações e das suas necessidades de consumo, as indústrias cresceram consideravelmente, em número, áreas de atuação e variedade de produtos.

Entretanto, a preocupação com o meio ambiente natural não se fez presente durante muitos anos, tendo como resultado problemas ambientais de imensas dimensões. Barbieri (2004) complementa ao dizer que o aumento da escala produtiva é um importante fator que estimula a exploração dos recursos naturais, elevando a quantidade de resíduos gerados. O mesmo autor ainda destaca que a partir da revolução industrial, surge uma diversidade de substâncias e materiais que não existiam na natureza.

Para garantir o funcionamento dessas indústrias e as necessidades da sociedade, foram utilizadas como fonte energética as energias não renováveis, que até hoje ainda são usadas. Dentre elas o carvão mineral e os combustíveis derivados do petróleo (diesel e gasolina), foram e são as principais fontes de combustíveis utilizadas, o que tem ocasionado altos níveis de contaminação atmosférica e tem gerado impactos negativos a nível global.

2.1.1 O homem e suas necessidades energéticas

As primeiras necessidades humanas por fontes de energias foram motivadas pela necessidade de aquecer o ambiente até uma temperatura adequada em períodos frios, para se proteger dos problemas causados pelas baixas temperaturas.

A partir disto, é possível dizer que a principal fonte energética utilizada pelo homem, desde o princípio da sua existência, é a energia solar, sendo ela que mantém as condições habitáveis do planeta ao homem e aos demais seres vivos.

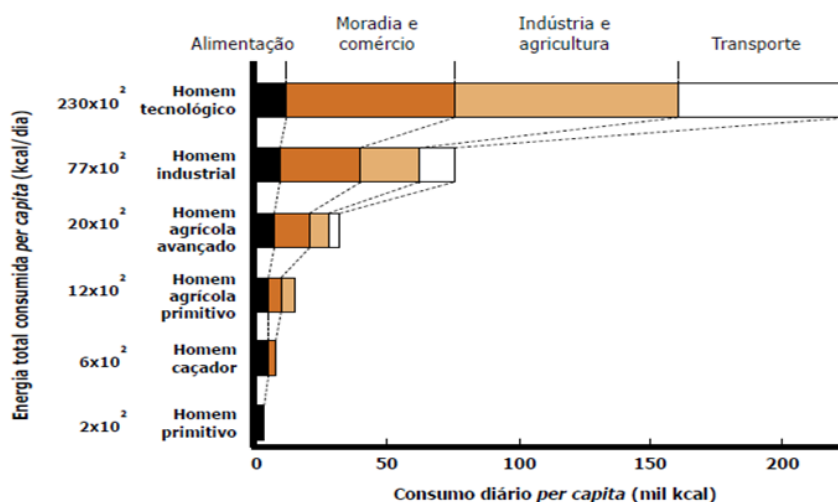
Durante seu desenvolvimento, o homem foi capaz de passar da pedra lascada a viagens espaciais, devido a sua inteligência de desenvolver tecnologias para preservar o seu bem estar. Para que todo esse avanço fosse alcançado, seu relacionamento com o meio ambiente foi se tornando cada vez mais dependente.

De acordo com Goldemberg et al. (2007) há um milhão de anos atrás, as necessidades do homem primitivo eram relativamente poucas e relacionavam-se, intrinsecamente, à sua sobrevivência. Energeticamente, dependia de cerca de 200 quilocalorias (kcal) extraídas dos alimentos que conseguia obter a duras pernas.

Agora, com o atual padrão de vida humana, são necessárias aproximadamente 230×10^2 (kcal/dia), o que nos mostra que o consumo energético atual, é aproximadamente 115 vezes maior do que consumia o homem primitivo. Esse acréscimo no consumo energético pode ser observado quando se compara a utilização energética no período noturno do homem primitivo com as noites do homem moderno.

Esse desenvolvimento e consumo de energia esta descrito na Figura 3, mostrando como ocorreu a evolução do homem desde o período primitivo até os dias atuais, e como aconteceu a distribuição de energia para os mais diversos tipos de atividade humana.

Figura3: Quantidade de energia empregada nas atividades humanas em função da evolução tecnológica do homem.



Fonte: Goldemberg et al. (2007)

O padrão de vida que grande parte da humanidade alcançou até hoje com as inovações tecnológicas, pouco poderá retroceder no que diz respeito à utilização dessas tecnologias para o bem estar humano. Assim, não se pode regredir e revogar as conquistas tecnológicas até aqui alcançadas, mas novos modelos de energias limpas precisam ser desenvolvidos e empregados para amenizar os efeitos negativos provenientes das energias fósseis.

2.1.2 Alterações climáticas

Estudos relatam que alguns dos problemas ambientais relacionados com o aquecimento global do planeta, dentre eles o famoso fenômeno do efeito estufa (EE), que tem se intensificado devido à interferência da atividade humana (GOLDEMBERG et al., 2007; DIYA'UDDEEN et al., 2012; DUFOUR et al., 2012; DRUMM et al., 2014). Para estes autores, o aumento das emissões dos gases de efeito estufa (GEE), dentre eles o carbono antropogênico, é considerado como um dos principais causadores do aumento desse fenômeno. Esta afirmação é tema de recentes discussões nos últimos anos, por existirem discordâncias dos estudiosos ao citar o homem como influenciador desse fenômeno.

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), criado pelas Organizações das Nações Unidas (ONU), é a principal fonte de informação sobre as mudanças climáticas. Porém, muitos cientistas da área climatológica mostram resultados que contradiz tais informações divulgadas por esse órgão, o que tem causado dúvidas sobre a veracidade das informações que o aumento do aquecimento global tem sido influenciado pela atividade humana.

Inicialmente, em seu próprio relatório de 2001, o IPCC admitiu que a questão climática do planeta, é um sistema caótico e que o prognóstico do futuro do clima não é possível (IPCC, 2001). É admitido que o aquecimento global é um fenômeno de difícil mensuração devido aos vários efeitos naturais que ocorrem com o decorrer do tempo e, portanto, justifica a existência de desconfiança em suas previsões. Ele também reconhece que as temperaturas do planeta oscilam devido á efeitos naturais e que tais efeitos são motivadores da alteração climática global, como descrevem pesquisadores da área climatológica.

Inicialmente vale ressaltar os principais gases com capacidade de modificação climática são o vapor de água atmosférico (H₂O)_g, responsável por cerca de dois terços do EE natural (KIEHL et al., 1997; WAGNER et al., 2004; WHITTEN, 2010), seguido do gás carbônico (CO₂)_g, com uma concentração de 30 a 200 vezes inferior a do vapor de água, complementado com o metano (CH₄)_g. (MOLION, 2005). Diante disto, é possível dizer que, o aquecimento das águas oceânicas influencia diretamente na emissão dos dois principais GEE, uma vez que, com o aumento de temperatura das águas, há uma maior evaporação de água como também, maiores emissões de CO₂ para a atmosfera.

Em seu trabalho, Molion (2005) demonstra que a Oscilação Decadal do Pacífico (ODP) é um dos grandes responsáveis na mudança climática do planeta. A ODP ocorre quando as temperaturas da superfície do Pacífico sofrem uma configuração parecida com o fenômeno do El Niño, mas com variações temporais maiores, entre 20 a 30 anos.

Em um de seus trabalhos, é comparado o período de resfriamento do clima global durante o período de 1947 a 1976, com a fase fria da ODP, fase esta, em que o Pacífico Tropical apresentou temperaturas frias. Já entre 1977 a 1998, foi caracterizado pelo período de aquecimento, onde a fase quente da ODP apresentou temperaturas acima da média. Para ele, um dos possíveis modificadores que coincide com a variação da ODP são os ciclos de manchas solares, que se apresentaram de forma simultânea.

Diante do que foi exposto, pressupõem-se que a interferência humana no aceleração do efeito estufa, é mínima, isso porque, 97% das emissões de gás carbônico

ocorrem de formas naturais, provenientes dos oceanos, vegetação e solos, cabendo ao homem menos de 3% na colaboração da emissão desse gás (HIERB, 2006).

Ainda é uma grande incógnita compreender a dinâmica do planeta que vive em constante desenvolvimento, enfrentando inúmeras alterações climáticas, desde sua origem até os dias atuais. O homem sofre com as ações do clima, restando a ele lutar e tentar se adaptar ao que acontece (FELÍCIO, 2012). Fairchild (2003) complementa ao dizer que: os acontecimentos ocorridos na superfície da terra têm um ciclo geológico com duração de milhares, e até mesmo milhões de anos e que no caso do aquecimento global, o homem enfrenta uma fase de alternâncias climáticas, sendo que a tendência do planeta é o aquecimento global.

Mediante ao complexo sistema climático do planeta, as lacunas deixadas pelas pesquisas e aos questionamentos dos dados divulgados pelo IPCC, alguns pesquisadores (MOLION, 2005; HIERB, 2006; McLEAN, 2007; WHITTEN, 2010; FELÍCIO, 2012; 2014), acreditam que o aquecimento global, ocasionado pela intensificação do efeito estufa ocorre por fenômenos naturais do planeta, sendo estes fenômenos os principais causadores na modificação climática do planeta. Mesmo que o uso desses combustíveis não influencie na modificação climática do planeta, é preciso que se pesquisem novas formas energéticas, de maneira que se reduza a emissão de contaminantes atmosféricos maléficos à saúde humana e a preservação ambiental.

2.2 MATRIZ ENERGÉTICA

Como parte indispensável da vida de todo ser vivo, utiliza-se energia dos mais diversos tipos disponíveis e acessíveis na natureza para a realização das suas atividades. O homem se desenvolveu no decorrer da sua evolução e tornou-se mais dependente dos diversos tipos de energias para a realização das suas atividades rotineiras.

A partir do desenvolvimento tecnológico do homem, novos modelos de energias tiveram que ser incrementadas na matriz energética, para atender o aumento da demanda de energia consumida pelas máquinas. Esse consumo excessivo, desde o início até hoje, é suprido por fontes de origem fóssil e tem causado impactos negativos ao meio ambiente.

Devido a isso, o homem tem procurado se adaptar e solucionar esses entraves para manter o padrão de consumo, com modelos de energias que amenizem essas agressões. Surgem então, as energias limpas, ou simplesmente energias renováveis, ramificando as matrizes em dois modelos, renováveis e não renováveis.

2.2.1 Principais energias não-renováveis

As energias não renováveis são aquelas encontradas na natureza, mas em quantidades limitadas e que podem se extinguir com a sua utilização. São matrizes energéticas originárias da decomposição natural do material orgânico durante um período de milhões de anos, o que para o homem, torna-se não renovável, pois não pode ser reposta em escala de tempo humano. Dentre essas energias estão às originadas do carvão mineral, do petróleo, do gás natural e dos elementos radioativos. Estes são considerados fontes não renováveis porque, uma vez que são retirados do solo e utilizados, eles não são imediatamente repostos (MOREIRA, 2007; CERPCH, 2007; CUNHA, 2008).

2.2.1.1 Carvão Mineral

É uma rocha orgânica com grande capacidade de combustão, constituída por carbono. Sua utilização nas atividades humanas já era relatada durante a Idade Moderna (1400 d.c.), para o aquecimento de ambientes e como fornecedor de energias para pequenas manufaturas, como as siderúrgicas (GOLDEMBERG et al., 2007).

Caracterizado como “combustível sujo” (VICHI et al., 2009; BRAGA, 2009), devido à emissão de gases poluentes em grandes proporções, é considerado desde os primórdios como um combustível altamente degradante da qualidade do ar. Problemas com a qualidade do ar são relatados na era pré-cristã, os quais se agravaram durante os primeiros séculos da história pós-cristã, sendo relatados na Inglaterra, no final do século XIII, os primeiros atos de controle de emissão de fumaça (MOREIRA, 2007).

A queima do carvão para a produção de energia é reconhecida como a principal fonte de dióxido de enxofre (SO₂)_g introduzido na atmosfera (CRNKOVIC et al., 2004). Estas substâncias em altas concentrações na atmosfera podem acarretar sérios problemas à saúde humana. Segundo a CETESB (2012):

“os óxidos de enxofre (SO₂) podem reagir com outros compostos presentes na atmosfera, formando pequenas partículas que penetram profundamente em partes sensíveis dos pulmões, e causar ou agravar doenças respiratórias, como enfisema e bronquite, e podem agravar doença do coração preexistente, levando a internação e morte prematura”.

Esses efeitos podem ser agravados durante as práticas de exercícios físicos, onde há maior frequência no volume de inspiração do ar e, conseqüentemente, um aumento na concentração de $(SO_2)_g$ absorvida pelos pulmões.

Nos dias atuais, a china é um dos maiores exemplos de poluição atmosférica e sua matriz energética é sustentada pelos combustíveis fósseis. Devido ao alto consumo de energias de origem fósseis (majoritariamente o carvão), a população chinesa tem sofrido vários problemas de saúde devido aos índices de poluentes atmosféricos, ocasionados pelas emissões de gases de combustíveis fósseis (Figura 4).

Figura 4: Névoa poluidora enfrentada por cidades chinesas em dias frios.



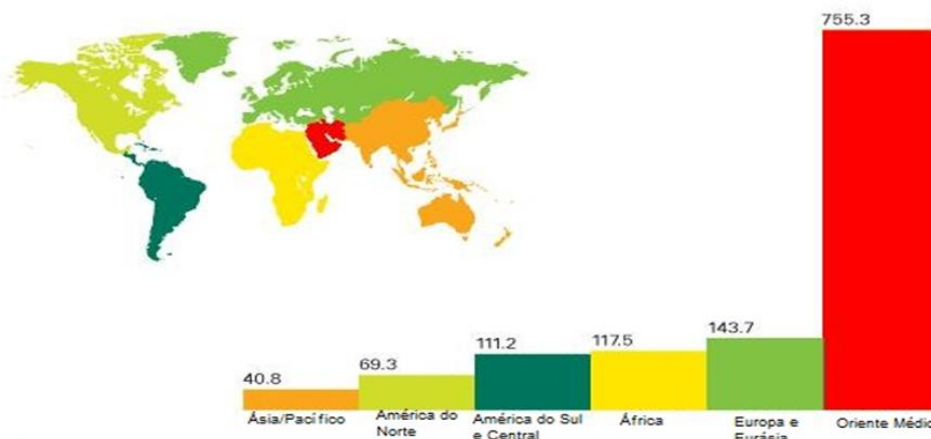
Fonte: <http://obutecodanet.ig.com.br>

2.2.1.2 Petróleo

Sua origem é decorrente da transformação de material orgânico em um líquido escuro denominado petróleo, ocasionado pela lenta decomposição de plantas e animais que morreram e que foram enterrados no solo e comprimidos durante milhões de anos (CERPCH, 2007).

O petróleo é o combustível mais utilizado no mundo com os maiores reservatórios estando na região do Oriente Médio conforme mostrado na Figura 5. O Brasil tem uma produção baixa, comparada aos maiores produtores, porém com as descobertas na camada do pré-sal, estima-se que o país mude para patamares bem mais elevados.

Figura 5: Reservas comprovadas de petróleo (em trilhões de barris)



Fonte: BP Annual Statistical Review (2008).

Os principais problemas desse combustível são decorrentes de não ser renovável em médio prazo na escala humana, ser poluente e estar concentrado em poucas áreas do planeta, sendo por isso responsável por problemas territoriais e até mesmo guerras. Além disso, seu consumo tem ocasionado problemas à saúde humana (problemas respiratórios) e ambiental (chuva ácida, smog fotoquímico), decorrentes da emissão de gases gerados na sua combustão (ALTIPARMAK et al., 2007).

2.2.1.3 Gás Natural

Semelhante ao petróleo e ao carvão, o gás natural é um combustível fóssil, gerado pela decomposição de material orgânico em condições de elevada pressão e temperatura e isento da presença de oxigênio. Ocupa o primeiro lugar dos combustíveis gasosos mais utilizados, seguido do gás liquefeito de petróleo (GLP).

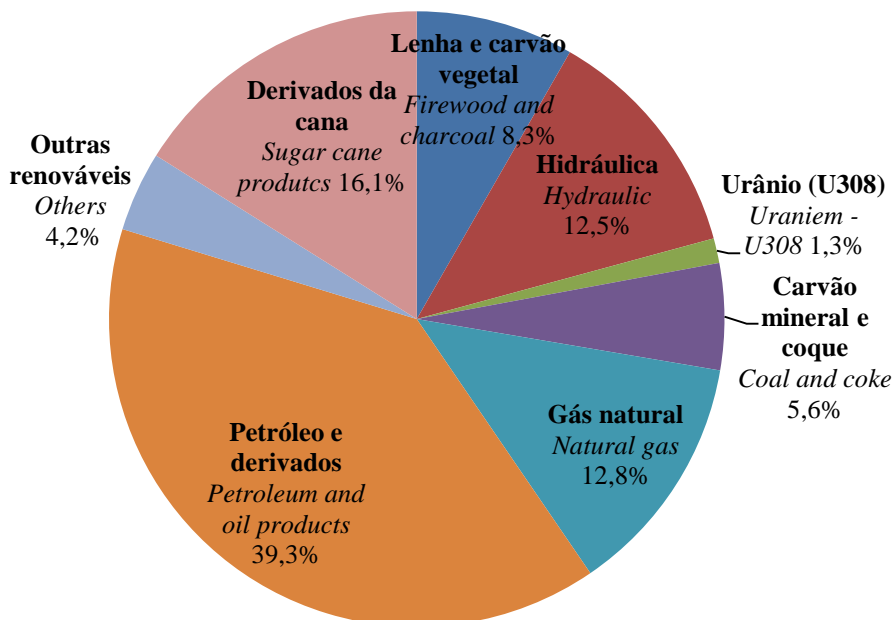
É mais leve que o ar e dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. O consumo desse combustível no Brasil está ligado, principalmente, ao setor industrial e energético, mas com significativo aumento no setor de transportes nos últimos anos (SANTOS, 2010). Esse combustível, embora seja de origem fóssil, é considerada uma fonte energética abundante e menos nociva ao meio ambiente que o carvão e o petróleo (MOREIRA, 2007).

2.2.2 Principais energias renováveis

As fontes de energias renováveis são aquelas que não se esgotam. Essas podem ser de forma contínua como sol, vento, água e o calor da terra, ou as que conseguem se renovar em ciclos curtos, dentro da expectativa da vida humana como, por exemplo, a biomassa.

O Brasil possui uma das matrizes energéticas mais diversificadas do mundo, com grande participação das energias renováveis em sua matriz, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6: Participação das energias renováveis na matriz brasileira.



Fonte: MME (2014)

Marcado por sua extensão territorial e pelas riquezas naturais, o Brasil se destaca na produção de energias limpas e é um dos poucos países com capacidade de ampliar suas alternativas energéticas renováveis, isso devido ao seu vasto território não cultivado, abundância de recursos naturais e avanços tecnológicos em silvicultura e agroenergia (MATOS, 2012). Diante dessas riquezas naturais, como alternativas de energias renováveis no Brasil, podem ser citadas as de origem do movimento das marés e dos ventos, solar, geotérmica, hídrica e a da biomassa.

2.2.2.1 Solar

O sol é o maior fornecedor de energia natural e parte desta, pode ser aproveitada nas atividades humanas. A capacidade desse recurso energético é tão surpreendente que se apenas 1% da energia solar fosse convertida, com uma eficiência de 10%, a energia gerada seria quatro vezes maior que a capacidade mundial total de geração de energia, que gira em torno de 3000 GW (SANTOS, 2010).

Parte das energias renováveis tem sua origem no sol, e por esse motivo podem ser chamadas de “energia solar”, isso porque esse termo se refere ao aproveitamento direto da luz do Sol para a produção de calor ou eletricidade (CERPCH, 2007).

Apesar do conhecimento científico a respeito do aproveitamento energético solar existir a muito tempo, seu aproveitamento energético ainda necessita de avanços tecnológicos para minimizar os custos de produção, pois a tecnologia empregada é cara e necessita de uma grande área para a coleta dessa energia em quantidade economicamente viável. Seu impacto ambiental é mínimo, pois a mesma não necessita de água para refrigeração e não gera subprodutos.

2.2.2.2 Eólica

A energia eólica é uma das mais antigas fontes de energias utilizada pelo homem. Sua utilização é marcada, inicialmente, nas rotas marítimas, no período das grandes navegações, onde era usada para descoberta de novas terras (CERPCH, 2007). Pode-se ainda destacar, o aproveitamento dos ventos como força motriz na movimentação das hélices dos moinhos que se destinavam a extração e obtenção de águas subterrâneas.

Atualmente, o aproveitamento energético dos ventos tem apresentado grandes avanços, devido ao avanço tecnológico e a procura por modelos de energia limpas. Esse tipo de energia se expandiu fortemente no Brasil com a instalação de grandes parques eólicos. Ela produz como impactos ambientais os efeitos negativos sobre as populações de pássaros migratórios e alteração da paisagem.

2.2.2.3 Hídrica

O movimento da água é uma importante fonte de energia mecânica. Também utilizada desde os princípios das atividades humanas, a energia hídrica ou energia das águas, era utilizada na moagem de grãos. Hoje seu maior aproveitamento energético ocorre nas centrais hidrelétricas que aproveitam um desnível existente em um curso d'água, ou criam ou aumentam este desnível através da construção de barragens.

Apesar do processo de conversão da energia ser ambientalmente limpo, o grande espaço necessário para sua ocupação origina impactos negativos ao meio ambiente. Douglas (2007) menciona que a geração desse tipo de energia causa danos ambientais com impactos nos ecossistemas aquáticos e terrestres, animais selvagens e comunidades. Porém, a energia maremotriz é uma alternativa que tem encontrado bons resultados na questão ambiental, pois sua produção energética é via aproveitamento da movimentação das águas oceânicas. Podem ser de dois tipos: a cinética produzida das correntes marítimas e a energia potencial pela diferença da altura entre marés alta e baixa, sendo consideradas como energias limpas e auto-sustentáveis (MMA, 2014).

2.2.2.4 Geotérmica

A energia geotérmica é uma das fontes energéticas mais antigas que existe. Proveniente do interior do planeta terra, sendo uma fonte de energia natural desde a criação do planeta. A obtenção desse recurso energético ocorre durante o processo de arrefecimento da Terra, quando o calor do seu interior é dissipado em qualquer ponto da superfície.

De acordo com Lund et al. (2010), muitos países têm desenvolvidos estudos sobre a utilização da energia geotérmica, e esses têm comprovado que esta atividade pode ser desenvolvida praticamente em qualquer lugar, pois em países onde não existe atividade vulcânica, recursos geotérmicos de temperatura baixa ou moderada também podem ser usados, os quais estão mostrando uma boa eficiência.

No Brasil, são poucos os estudos sobre o aproveitamento desse recurso energético. Segundo Cardoso et al. (2010), os recursos geotérmicos explorados no Brasil são estimados em 250 Mega Watt termal (MWt). Esse é um tema que ainda necessita ser discutido sendo necessários estudos que revelem o seu real potencial e a viabilidade de aplicação no Brasil.

2.2.2.5 Biomassa

Biomassa é todo recurso renovável que provem de material vegetal ou animal, capaz de acumular energia. A utilização da biomassa no Brasil é bastante favorável devido às suas condições naturais e vasta extensão geográfica, o que pode proporcionar ao país uma posição de destaque no cenário mundial. A partir deste recurso podem-se obter os biocombustíveis, definidos como combustíveis renováveis derivados de matéria-prima biológica, que incluem o etanol, biogás e o biodiesel (SANTOS, 2010).

O etanol é produzido a partir de açúcares ou fibras vegetais, sendo o biocombustível mais utilizado atualmente (MURRAY, 2005). No Brasil, o programa Proálcool foi constituído para incentivar o desenvolvimento de processos de produção de álcool e motores a álcool (CERPCH, 2007).

Um dos fatores que impulsionaram o uso do etanol foi à problemática da poluição atmosférica ocasionada pelos combustíveis fósseis. Rendleman et al. (2007) relata que o etanol em uma mistura de 10% deixa o ar mais limpo em relação ao uso da gasolina e reduz a emissão do material particulado e outras toxinas.

2.3 BIODIESEL

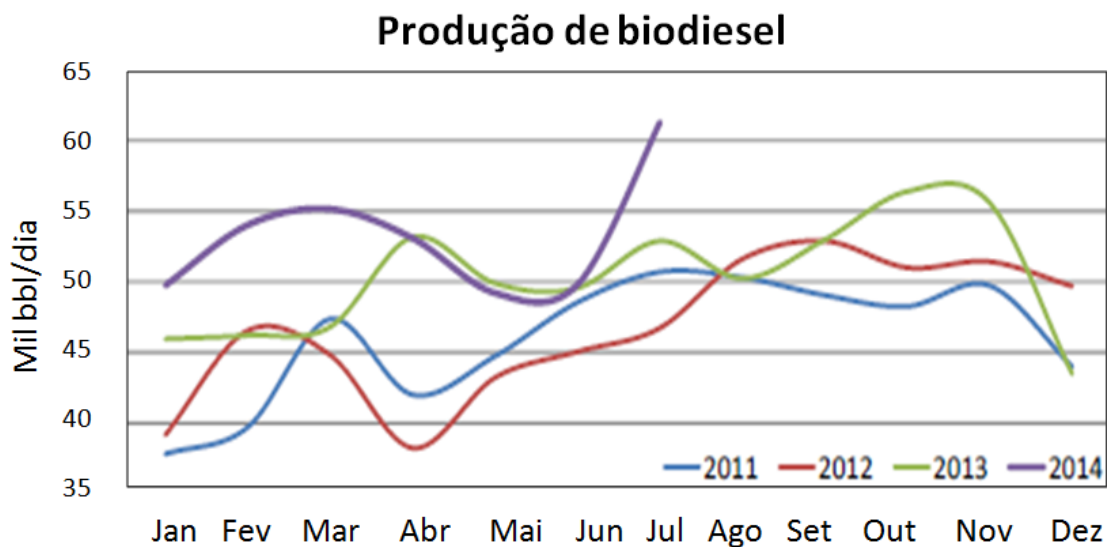
A agência Nacional de Petróleo (ANP) em sua Resolução Nº 7 de 19.3.2008, Art. 2º, anexo I, define biodiesel, como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O biodiesel é um exemplo já em aplicação, do emprego da biomassa para a produção de energia (LÔBO et al., 2009), pois grande parte da sua matriz é derivada de plantas oleaginosas. Este combustível apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico, é proveniente de fontes renováveis e proporciona menores impactos atmosféricos durante o processo de combustão (GOMES, 2009; BARBOSA et al., 2010). Moura (2010) acrescenta que por essa característica o biodiesel é considerado como:

“Um combustível ecologicamente correto, pois reduz de maneira significativa a emissão de poluentes tais como os hidrocarbonetos não queimados e é praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo.”

O biodiesel já é um combustível muito utilizado no Brasil como mostra a Figura 7, e passa por um momento histórico de destaque. Em 2014 alcançou sua maior participação na matriz energética brasileira com a obrigatoriedade de adição de 7% de biodiesel no diesel de petróleo para a produção do ecodiesel.

Figura 7: Evolução do biodiesel no Brasil de 2011 até o primeiro semestre de 2014.



Fonte: MME (2014)

A produção de novas energias sempre deverá estar interligada com os seus efeitos econômicos, com a saúde humana e com o meio ambiente, uma vez que, sua comercialização dependerá da boa relação com esses indicadores de qualidade. A tecnologia empregada no biodiesel atende a essa perspectiva devido ser originada de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras de animais e gorduras residuais (COSTA NETO et al., 2000; CUNHA, 2008; LEÃO, 2009; MOURA, 2010). No Brasil, as matérias primas de origem vegetal são variadas, existindo diversas plantas que podem ser utilizadas para produzirem óleos, e estes serem, posteriormente, usados na produção de biodiesel, das quais as mais conhecidas são: soja, mamona, dendê (palma), girassol, milho e pinhão-manso.

Para a obtenção do biodiesel os óleos devem passar por diferentes processos de transformação, dentre eles a transesterificação, hidroesterificação e a esterificação (BARRETO et al., 2008), sendo que cada processo tem suas particularidades e indicações quanto ao tipo e qualidade de óleo a ser usado e as condições necessárias para ocorrer à reação.

2.3.1 Fontes produtoras de matéria prima para biodiesel

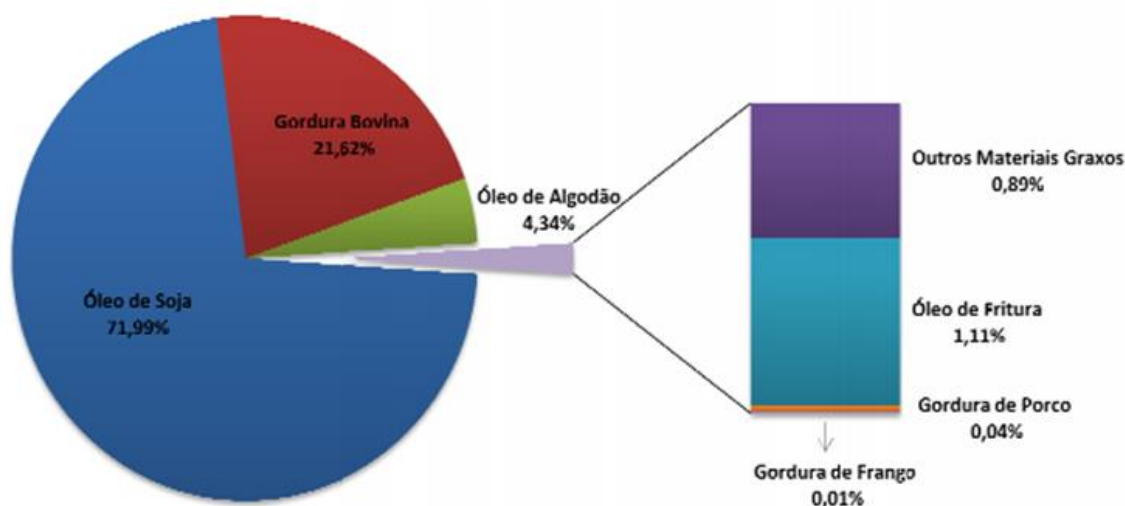
2.3.1.1 Óleos vegetais e gordura animal

Óleos e gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes das plantas como nas sementes, amêndoas, folhas e polpas, sendo que, os óleos fixos são substâncias de reserva ou fonte de energia celular para os vegetais, são solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio e hexano e insolúveis em água (MOURA, 2010).

A diferença entre óleos e gorduras esta relacionada com o seu grau de insaturação. Os lipídios que contém ácidos graxos insaturados em sua estrutura são líquidos em temperatura ambiente (25°C), diferentemente dos que contém ácidos graxos saturados que, normalmente, são sólidos ou pastosos nessa temperatura (SANTOS, 2010; SUAREZ et al., 2012).

A oleaginosa de maior participação na produção do biodiesel no Brasil com aproximadamente 72 % da produção total, é a soja, (Figura 8), seguida pelo algodão, colza, girassol, mamona, etc (REPORTERBRASIL, 2010; MOURA, 2010).

Figura 8: Matérias primas empregadas na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP (2014).

Estes valores demonstram a grande importância do cultivo das oleaginosas para a produção do biodiesel. Porém, não se pode deixar de observar os efeitos negativos que essa produção causa ao homem e ao meio ambiente.

Os dados retratam as necessidades do comércio energético e indica uma crescente demanda de matéria prima para fins energéticos, o que cria uma concorrência com a crescente demanda alimentícia nacional e internacional. Como resultado tem-se a elevação do preço dos óleos alimentícios, o que tem causado preocupações sobre a existência de matéria prima suficiente para atender a produção do biodiesel e o abastecimento da indústria de alimentos (MONDALA et al., 2009; REVELLAME et al., 2009; LI, et al., 2012).

Até o presente momento é impossível a exclusão da soja como participante na produção atual do biodiesel no Brasil, em função do seu grande potencial de cultivo nacional, da sua logística instalada e das suas ótimas características físico-químicas para a produção do combustível. No entanto, devido a seu grande potencial alimentício, é notória a necessidade de novas matrizes para minimizar seu uso na produção energética e os consequentes efeitos negativos na demanda de óleo alimentício.

Outra matriz importante para a produção do biodiesel nacional é originária da gordura animal. Dentre as gorduras animais utilizadas para obtenção de ésteres alquílicos, se destaca o sebo bovino, definido como produto obtido a partir de resíduos de tecidos de bovinos, processados em digestores de batelada ou contínuos, extração de gordura por prensas, centrífuga ou pelo método de extração de solventes orgânicos (CUNHA, 2008).

O Brasil como um dos maiores exportadores de carne bovina, gera em grandes quantidades, com o abate desses animais, gorduras com alto potencial poluidor e que não podem ser descartadas no meio ambiente (MILLI et al., 2011).

Essas gorduras são fonte satisfatória de matéria prima para a produção do biodiesel, embora ainda se limite sua utilização como biodiesel puro (B100), devido ao elevado ponto de entupimento de filtro a frio e a sua alta viscosidade (MILLI et al., 2011). Porém, Cunha (2008), diz que em regiões com temperaturas baixas, este valor pode ser razoavelmente, melhorado com a adição de óleo de soja.

Segundo Moura (2010), o biodiesel de sebo bovino apresenta propriedades combustíveis satisfatórias, pelo fato de ser um combustível originado de matéria prima residual e biodegradável de custo relativamente baixo. Assim, a sua utilização é uma alternativa ao diesel de petróleo, sem necessitar de modificações nos motores, gerando vantagens como a diminuição da poluição ambiental e economia para os consumidores.

2.3.1.2 Óleos residuais alimentícios

Grande parte do óleo vegetal residual produzido no Brasil pelo consumo humano é destinada a fabricação de sabões e uma pequena parte destinada a produção do biodiesel. A maior parte deste resíduo é descartada, erroneamente, na rede de esgotos, devido à falta de informação da população ou carência da disseminação de ideias ambientais (DIB, 2010), o que é considerado crime ambiental.

O decreto federal nº 6.514, de 22 de julho de 2008, que trata sobre as infrações e sanções administrativas ao meio ambiente (BRASIL, 2008). Em seu artigo 61, fala sobre a aplicação de multas de até R\$ 50 milhões a quem causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem em danos à saúde humana, que provoquem a mortandade de animais ou que causem a destruição significativa da biodiversidade.

O inciso V desta mesma lei complementa que essa multa será aplicada a quem: lançar resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, óleos ou substâncias oleosas em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou atos normativos. Porém, ainda há uma carência significativa de alternativas tecnológicas de tratamento de resíduos no Brasil, o que tem comprometido o descarte ambientalmente correto.

Costa Neto et al., (2000) ressalta sobre a importância da reciclagem dos óleos residuais agroindustriais que vem ganhando cada vez mais espaços, pelo baixo custo dessas matérias primas e, principalmente, pelo fato do seu uso causar uma minimização da degradação ambiental decorrente das atividades industriais e urbanas que tem alcançado níveis alarmantes.

No Brasil, no ano de 2012, o óleo de fritura ainda não possuía representatividade na cadeia produtiva do biodiesel, porém em 2013, passou a responder por 1% da produção e em 2014 por 1,11% (BIODIESELBR, 2014). Seu pior entrave se deve a fragilidade na logística do processo, uma vez que a sua disposição não se encontra em um único lugar, o que pode ocasionar a insuficiência de óleo para manter uma produção contínua.

A mesma fonte alerta que esse resíduo, caso atinja os corpos d'água, causa uma diminuição do oxigênio dissolvido na água, devido à atividade microbiana (em especial as bactérias), responsáveis pela degradação do óleo.

Outro fator negativo ocorre pela formação de uma película flutuante, o que prejudica ainda mais a oxigenação das águas, provocando a morte da fauna aquática como peixes, crustáceos e moluscos. Seu descarte em terra gera problemas ambientais, em especial as

plantas que podem ter seu sistema radicular afetado quando submetido à exposição em grandes volumes.

A produção de biocombustível a partir deste resíduo traria inúmeros benefícios para a sociedade, pois haveria diminuição de vários problemas relacionados ao seu descarte. Assim a sua reciclagem vem ganhando espaço porque representa “matéria prima” de baixo custo e, principalmente, porque minimiza os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas, as quais estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes (BARBOSA et al., 2010). Um dos maiores exemplos de reaproveitamento desse resíduo esta na indústria de sabão, que tem ganhado espaço por ser um procedimento simples e barato. Por esse mesmo motivo, o mercado do biodiesel é outro exemplo que tem utilizado esse resíduo, principalmente em países como Alemanha, Itália, Portugal, Reino Unido e EUA.

2.3.1.3 Óleos residuais dos esgotos sanitários

O esgoto sanitário é composto de gorduras originárias de alimentos como a manteiga, banha, gordura e óleos vegetais oriundo de efluentes domésticos e industriais (MONDALA et al., 2009). Esses compostos são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal, sendo identificados analiticamente por meio do indicador de qualidade intitulado “óleos e graxas” (O&G) (SEMIONATO, 2006).

Estudos já realizados sobre o reaproveitamento do material lipídico dos esgotos comprovaram seu potencial para a produção de biodiesel (DUFRECHE et al., 2007; MONDALA et al., 2009; REVELLAME et al., 2009; POKOO-AIKINS et al., 2010; BARROS et al., 2013; GIRISHA et al., 2014).

Este tipo de insumo representa um potencial pequeno, 0.25 % quando analisado o consumo nacional, 50 a 100 milhões de litros anuais de biodiesel, mas sua disponibilidade imediata, proximidade aos consumidores, produção continuada, baixo custo de produção e potencial de redução de poluição configuram uma oportunidade para iniciar o uso deste combustível (OLIVEIRA, 2004).

Uma das vantagens que merece destaque entre as demais fontes de material lipídico é seu baixo custo em comparação ao óleo vegetal, responsável por 70-85 % do custo total na produção do biodiesel (REVELLAME et al., 2009), o que tem influenciado diretamente no valor comercial do biodiesel.

Estima-se uma obtenção de material lipídico desse resíduo com percentual variável entre 6 a 15 % (v/v) (MONDALA et al., 2009; REVELLAME et al., 2009), devido às

distintas características de cada esgoto e método de extração. Um dos pontos diferenciais da utilização do material lipídico de esgoto é sua logística que é bem mais simples que a das demais fontes, o que reduz os custos na obtenção da matéria prima do biodiesel.

Outro fator relevante e que deve ser considerado são os avanços na ampliação das redes de esgotos o que num futuro próximo resultará em maior disponibilidade de material lipídico no esgoto. Um dos exemplos para o aumento da disponibilização desse recurso são os programas de extensão das redes coletoras de esgoto que o governo do Rio Grande do Norte tem realizado.

De acordo com a CAERN (2013), o projeto Sanear que tem favorecido justamente a ampliação dos sistemas de saneamento urbano, foi implantado com o objetivo de aumentar o número de municípios potiguares atendidos com as redes de saneamento básico, conforme demonstra a Figura 9.

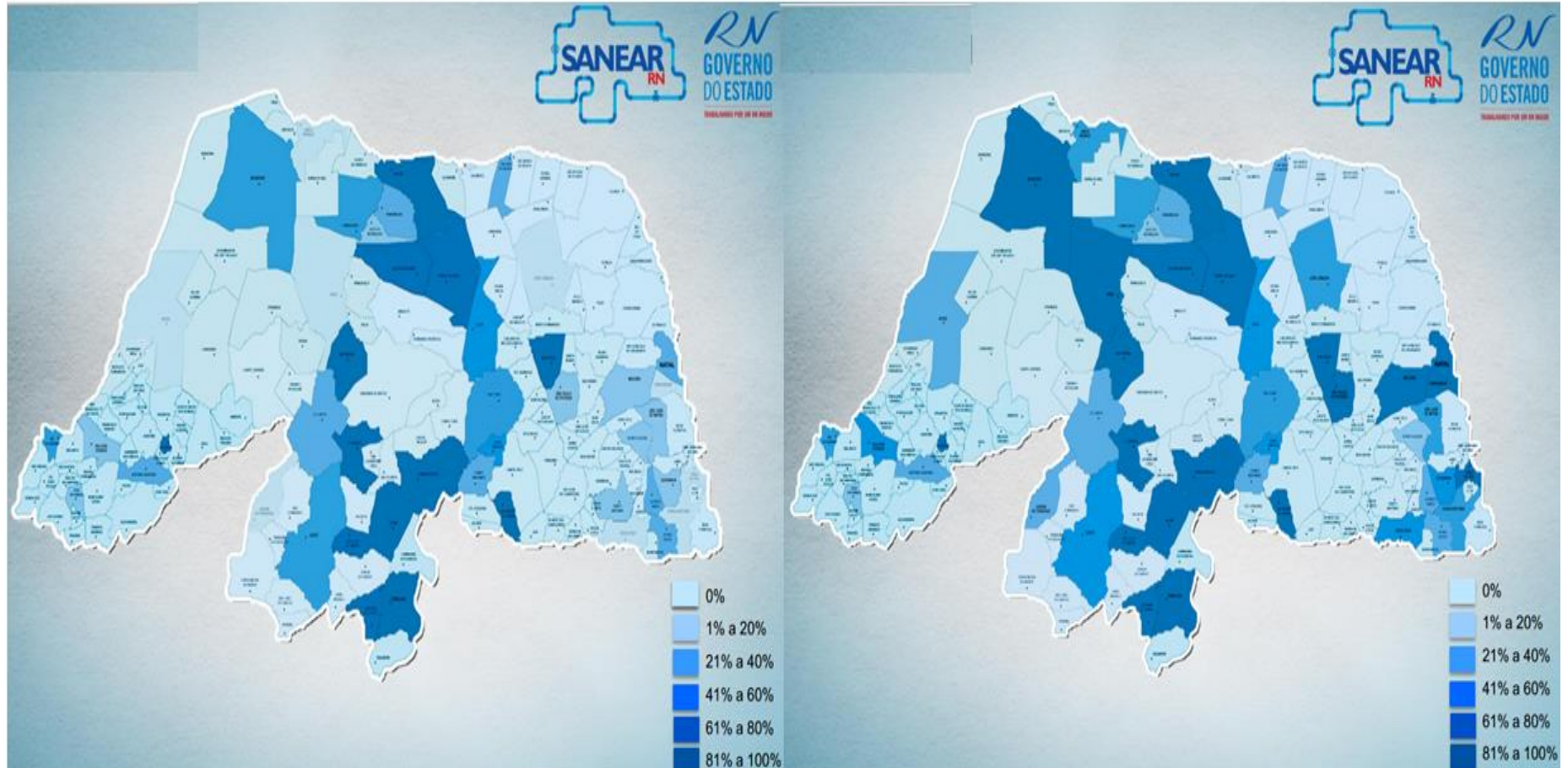
Este projeto beneficiará 18 municípios potiguares, com a implantação de 1,6 mil km de rede de esgoto, construções de estações de tratamento e 50 estações elevatórias de esgoto.

Atualmente, a estação de tratamento de esgoto (ETE) do Baldo trata os esgotos de 21 dos 36 bairros da cidade de Natal, tornando-a a maior fonte produtora de material lipídico proveniente de esgotos urbanos do município de Natal e do Estado do RN. Localizada na Rua Capitão Silveira Barreto, Alecrim, Natal-RN, tem a capacidade de tratar aproximadamente 450 litros de esgoto por segundo, com teores de óleos e graxas (TOG) de aproximadamente 56 mg/l no efluente primário da estação.

A partir deste dado, é possível calcular a quantidade aproximada de óleo e gorduras existentes nos efluentes, multiplicando essa concentração de óleos e graxas (TOG) pela vazão diária de efluente. Assim, os cálculos indicam que é possível obter aproximadamente, uma tonelada diária de óleos e graxas a partir dos resíduos da estação. Estes números foram confirmados por Barros et al., (2013) que determinou um valor bem próximo do TOG divulgado pela CAERN, além de extrair boa quantidade de óleo/gordura da espuma de esgoto da referida ETE.

Deve-se destacar que, atualmente, não existe nenhum tratamento que permita o reuso desse material, que o mesmo se constitui num sério problema ambiental e que com a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, as ETE's têm como compromisso se adequar e propor alternativas de reaproveitamento desse resíduo de forma ambiental, social e economicamente correta.

Figura 9: Representação geográfica dos municípios que possuem saneamento e dos municípios que serão atendidos com o projeto Sanear.



FONTE: CAERN (2013)

2.4 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – PNRS.

Devido ao grande crescimento populacional das cidades e, conseqüentemente, dos vários impactos negativos por ele causados, dentre eles a grande geração de resíduos sólidos, foi necessário que se adotassem medidas que amenizassem os impactos ocasionados pelo descarte desses materiais poluidores. A partir dessa problemática, que a cada dia tem crescido em proporções e ocasionado problemas para a saúde humana, notou-se a necessidade de alternativas de reaproveitamento do resíduo sólido e que investir nestes resíduos, poderiam trazer vários benefícios econômicos, sociais e ambientais. O seu reaproveitamento tem sido considerado viável a partir da adequação e do desenvolvimento tecnológico (PAVAN, 2010).

O ano de 2010 foi um marco na história do Brasil ao adotar medidas regulatórias sobre o controle e descarte final dos resíduos sólido. Mais precisamente, em 2 de agosto desse ano, foi sancionada a Lei Nº 12.305, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispondo os princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações governamentais (federal, regional e municipal) e particulares, com vista à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos.

Após a regulamentação dessa lei, ficou determinado que todo gerador de resíduo por meio de suas atividades, obrigatoriamente, é responsável pela elaboração de um plano de gerenciamento de resíduos sólidos. As ETE's são enquadradas nesta política por gerar resíduos sólidos resultante das etapas de tratamento, sendo esses sólidos mais conhecidos como lodo de esgoto. Isto está descrito no Art. 20 e Parágrafo I, da PNRS, que relata a obrigatoriedade da elaboração do plano de gerenciamento, para os geradores de resíduos dos serviços públicos de saneamento básico.

Esta mesma política ainda enfatiza que na gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final, ambientalmente adequada, dos rejeitos. Ela ainda enfatiza no Art. 9º e inciso 1º, a utilização de tecnologias, visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos, com visão sistêmica, na gestão dos resíduos sólidos considerando as variáveis ambiental, social, cultural, econômica, tecnológica e de saúde pública.

Um dos problemas enfrentados para aplicação desta política no Brasil é o déficit de tecnologias apropriadas para os processos priorizados pelo gerenciamento dos resíduos, dentre eles a etapa de tratamento.

A utilização desses rejeitos como matéria prima para a produção de biodiesel, é uma alternativa com desenvolvimento energético favorável as ETE's, além de se adequar as exigências da PNRS, pois se trata de uma tecnologia inovadora de produção de biocombustível no país.

2.5 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.5.1 Extração de óleos

Diversas são as espécies de vegetais e animais que possuem tecidos especializados em armazenar óleos e gorduras, tais como polpas de frutos, sementes, peles e ossos, não existindo um processo único de extração de óleos e gorduras (SUAREZ et al., 2012).

Para extrair os óleos fixos das oleaginosas vegetais utilizam-se, fundamentalmente, dois processos: a extração por pressão que é um processo mecânico e a extração por solventes que são processos químicos (MOURA, 2010), sendo que, existem vários tipos de extração por solventes.

A extração mecânica é efetuada basicamente por meio de prensas, que são eficientes na extração, simples de serem operadas e com custo de extração menor em função de não necessitarem de nenhum solvente de extração (PIGHINELLI, 2010).

A extração por solventes pode ser feita por métodos a quente e a frio. No método a quente, utilizam-se equipamentos específicos como, por exemplo, o Soxhlet, onde a amostra é acondicionada em um sistema com refluxo de solventes intermitente, na temperatura de evaporação do solvente usado.

A frio pode ser realizado apenas com o solvente puro, com mistura de solventes diferentes e com diferentes concentrações de mistura. Em ambos os casos a extração pode ser feita com auxílio de equipamentos como o ultrassom. Nesse caso o processo de extração ocorre com o auxílio de ondas ultra-sonoras de alta potência originadas pelo aparelho. As ondas podem causar alterações físico-químicas na amostra de óleo extraído, devido à criação de cavitação e microfluxos nos líquidos presentes (REMONATTO, 2013).

A escolha do solvente ou da sua mistura pode ser feita de acordo com a característica química ou física da amostra utilizada, existindo vários tipos de solventes e diferentes combinações de misturas de solventes.

Podem ser testados para verificar a eficiência da extração, distintos tipos de solvente e suas misturas, o tempo e as condições de extração, como mostra os trabalhos de: Abd El-

Moneim et al., (2010), que empregou uma mistura de diclorometano: metanol na proporção de 2:1 durante 20 minutos; Gemma et al., (2009) utilizou clorofórmio: metanol: água, na proporção de 60:30:10 durante 4 horas; Orhan et al., (2003) usou o éter de petróleo durante 24 horas; Rebouças (2013), extraiu com clorofórmio:metanol, na proporção de 1:2 durante 4 horas. As experiências citadas foram realizadas com agitação mecânica em temperatura ambiente e utilizando como matéria prima a microalga marinha.

Olkiewicz et al., (2012) realizou a extração do material lipídico pelo método soxhlet durante 5,5 horas, utilizando hexano. Dufreche et al., (2007) analisou os resultados das extrações com solventes de distintas polaridades (hexano, metanol e acetona).

Dos solventes utilizados para a extração do material lipídico presente nos resíduos de esgoto, seguido de síntese *in situ* de biodiesel, destacam-se o trabalho de Mondala et al., (2009) que verificou o emprego do metanol com proporções de (8:1 e 12:1) em função do tempo de reação (6, 12, 18 e 24h), temperatura (50 e 75 °C) e concentração do catalisador (1 e 5%) e o de Revellame et al., (2009) que analisou a reação com as concentrações do metanol na proporção da matriz (5, 10, 15, 20, 25 e 30 % de volume/peso), temperatura de (40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 e 80 °C) e o catalisador na concentração de (1, 2, 3, 4, 5 e 6%).

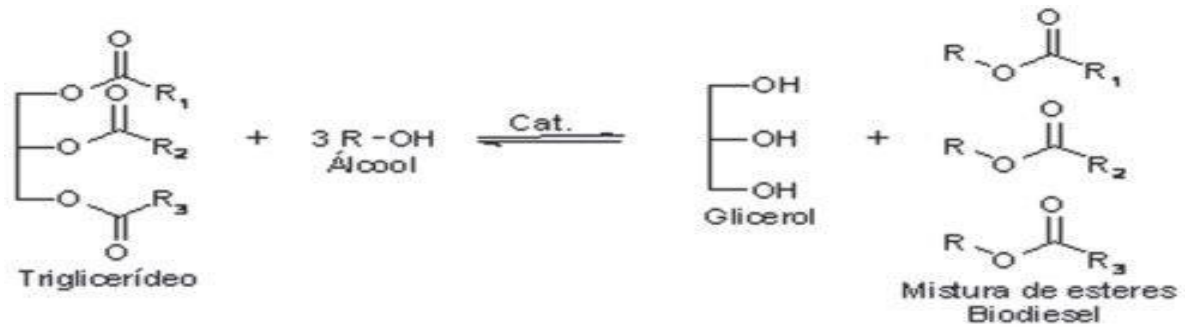
2.5.2 Reações de obtenção do biodiesel

2.5.2.1 Reação de transesterificação

Este processo consiste na reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool, na presença de um catalisador, dando origem a uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol (GOMES, 2009; BOTELHO, 2012; GOMES, 2013). A transesterificação ocorre numa sequência de três reações: conversão inicial das moléculas de triglicerídeos em diglicerídios, seguida pela conversão destes em monoacilglicerídios e destes em ésteres com consequente formação de glicerol (SANTOS, 2010; MOURA, 2010).

Na prática, o conjunto de reações faz com que o lipídio reaja com o álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres (biodiesel) de diferentes massas molares de acordo com a composição e estrutura do óleo usado e glicerol como mostra a Figura 10 (SUAREZ et al., 2012; SANTOS, 2010; OLKIEWICZ et al., 2012).

Figura 10: Reação de transesterificação



Fonte: (SANTOS, 2010)

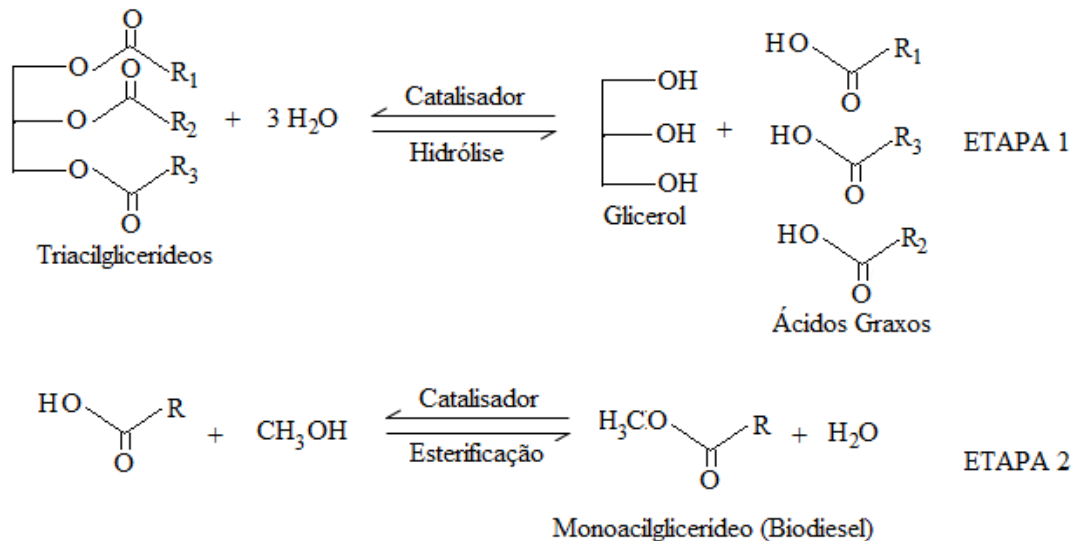
Após este processo, o resultado são duas fases distintas, separáveis por decantação ou por centrifugação, uma constituída de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e a outra de glicerina, álcool, água e impurezas inerentes à reação (PARENTE, 2003, MOURA 2010).

Quanto à catálise, a mais empregada na indústria é a básica com KOH, isto porque, apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação em comparação com os outros tipos que existem como a ácida, heterogênea ou enzimática (OLIVEIRA, 2004; CUNHA, 2008; MOURA, 2010). Porém, sua utilização é limitada quando o óleo ou gordura apresenta altas quantidades de ácidos graxos livres, já que o catalisador reage com esses ácidos formando o sabão por meio da reação de saponificação (DIB, 2010; MOURA, 2010; BOTELHO, 2012).

2.5.2.2 Reação de hidroesterificação

A hidroesterificação consiste em uma síntese que viabiliza o uso de matérias primas independentemente da sua acidez e umidade para a produção de biodiesel. Por este processo, é permitido o uso de qualquer matéria prima, seja ela gordura animal ou vegetal, resíduos gordurosos industriais, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, dentre outros (GOMES, 2013). A hidroesterificação é um processo que inicialmente envolve uma etapa de hidrólise seguida de uma esterificação (ALMARALES et al., 2012), como mostra a Figura 11. A hidrólise consiste em uma reação química entre a gordura ou óleo com a água, separando a glicerina e ácidos graxos como demonstrado na etapa 1. Após a etapa da hidrólise, os ácidos graxos gerados são esterificados com metanol ou etanol, resultando na obtenção dos ésteres (etapa 2).

Figura 11: Reação de hidroesterificação



Fonte: (GOMES, 2013)

Nesta última reação, não há formação de glicerol, o subproduto produzido é a água, sendo que é necessária a secagem do produto para a sua retirada, bem como do metanol ou etanol residual. Esta água gerada como subproduto, ainda pode ser reutilizada no processo de hidrólise, fechando o ciclo (GOMES, 2009).

2.5.2.3 Reação de transesterificação *in situ*

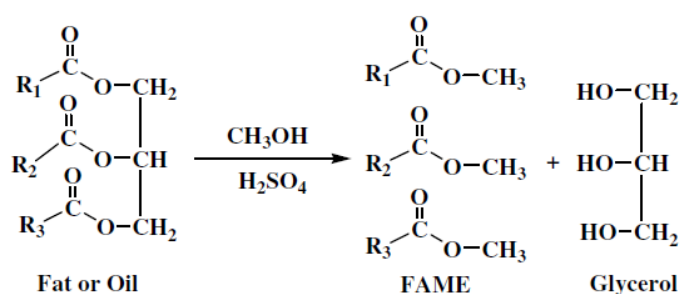
Um dos principais entraves enfrentados na expansão e produção de biodiesel no Brasil, está relacionado, diretamente, com o seu custo final, ocasionado pela matéria-prima utilizada ou pelo processo empregado na sua produção. Como forma de reduzir seu custo, uma série de esforços tem sido realizada, sendo que a transesterificação *in situ* aparece como um modelo de simplificação do processo de síntese do biodiesel pelo fato de descartar uma das etapas do processo (a extração do óleo), o que resulta em redução significativa no custo final do biodiesel. (KARGBO, 2010; MONDALA et al., 2009; POKOO-AIKINS et al., 2010).

Outra relevância que complementa este tipo de reação é quando o óleo extraído apresenta características não propícias à reação, como alta viscosidade e acidez elevada (FREEDMAN et al., 1986). Assim, ela pode ser viável técnica e economicamente, pois

elimina os gastos com uma das etapas e permite o uso de óleos não adequados a síntese tradicional.

O uso da transesterificação *in situ* não é um processo novo na produção do biodiesel, pois o mesmo foi empregado por Harrington et al., (1985), para obtenção de ésteres a partir das sementes de girassol. É um processo diferente do convencional, pois a extração e a transesterificação ocorrem simultaneamente, sendo que, o álcool atua como solvente de extração e como reagente de esterificação (Figura12) (MONDALA et al., 2009).

Figura 12: Reação de transesterificação *in situ*



Fonte: (MONDALA et al., 2009)

2.5.2.4 Catalisadores

Os catalisadores mais utilizados nas reações de biodiesel são geralmente classificados em duas categorias, os ácidos e alcalinos, sendo a escolha mediante a característica de acidez da matéria prima (CUNHA, 2008). O uso de catalisadores ácidos é mais eficiente para converter ácidos graxos livres em biodiesel, o que não é possível ao se utilizar os catalisadores alcalinos devido à indesejável formação de sabão. Diante disto, o uso de catalisador ácido pode ser indicado para a conversão de óleos e gorduras de baixa qualidade e elevada acidez em biodiesel (BOTELHO, 2012).

Dentre os catalisadores ácidos, os mais utilizados são o ácido sulfúrico, sulfônico e clorídrico, sendo estes empregados quando se possui uma matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres (GOMES, 2009). O rendimento deste tipo de catalise é de aproximadamente 99%, porém, não é a mais utilizada por necessitar de elevadas temperaturas e longo tempo de reação (LEÃO, 2009; BOTELHO, 2012).

2.5.3 Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel

Para que o biodiesel possa ser comercializado, deve atender as especificações estabelecidas pelo regulamento técnico da ANP Nº 1/2008. Isso ocorre devido à necessidade de garantir que a sua qualidade esteja adequada para uso como biocombustível. Essas garantias são impostas para que seu uso atenda a conservação dos equipamentos e preservação do meio ambiente.

No Brasil, a Portaria Nº 255/2003 da ANP estabeleceu uma especificação preliminar do biodiesel. Dentre as características físico-químicas usadas para especificar o biodiesel estão: índice de acidez, viscosidade, densidade, ponto de fulgor, dentre outras.

2.5.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é uma análise de grande importância para o óleo e o biodiesel, pois uma elevada acidez do óleo pode dificultar a reação de síntese por rota básica, enquanto o biodiesel ácido pode ocasionar problemas de corrosão do motor ou degradação do biocombustível. De forma objetiva, o índice de acidez determina a quantidade de substâncias ácidas no material analisado, descrevendo a qualidade da matéria-prima para o processamento (síntese), das condições de conservação do óleo e do biodiesel (SANTOS, 2010; PINTO, 2014).

2.5.3.2 Ácidos graxos livres

Esta propriedade é um dos indicativos da qualidade do óleo para consumo ou carburante e, também, como parâmetro para reação de transesterificação. Para que se possa produzir uma síntese catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3% (SANTOS, 2010).

O alto teor de ácidos graxos livres tende a formar sabão, o que restringe o rendimento da reação e dificulta os processos de separação e purificação dos produtos, além de formar resíduos tóxicos (BOTELHO, 2012).

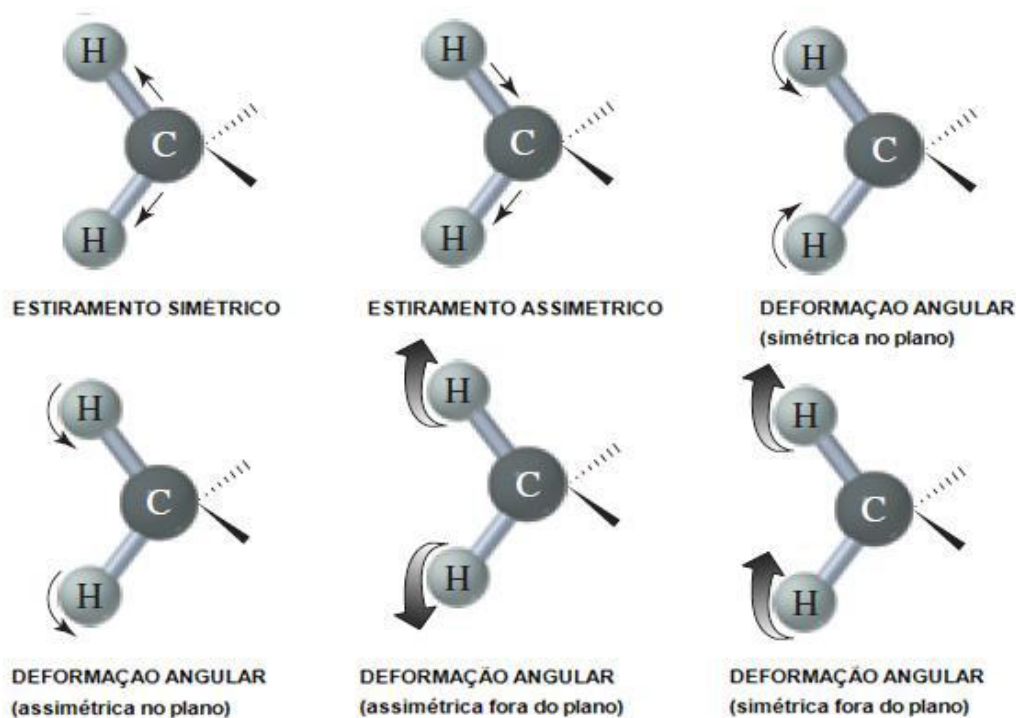
2.5.4 Caracterização por técnicas espectroscópicas

2.5.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

O estudo da espectroscopia de infravermelho é baseado na interação das radiações eletromagnéticas com a matéria, tendo como objetivo principal a alteração dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Para absorver a radiação infravermelha, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional, o que nessas situações, ocasiona a interação da molécula com o campo elétrico alternado da radiação (SANTOS 2010; RIBEIRO, 2012; PINTO, 2014).

De acordo com Brito (2011) e Ribeiro (2012), as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibração de deformação axial ou estiramento e vibração de deformação angular, podendo estas deformações ser simétricas ou assimétricas. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre o plano que contém a ligação e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica no plano, assimétrica no plano, simétrica fora do plano e assimétrica fora do plano (PAVIA et al., 2010), como ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Formas de vibrações moleculares de deformação



Fonte: Bruice (2006)

De acordo com a literatura (BARBOSA et al., 2010; SANTOS, 2010; RIBEIRO, 2012, PINTO, 2014), a energia denominada infravermelho, corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de onda entre 14290 e 200 cm^{-1} , sendo a região entre 4000 e 400 cm^{-1} , conhecida como infravermelho médio, a mais utilizada para caracterização de compostos orgânicos. O espectro de infravermelho com transformada de Fourier FT-IR, pode ser dividido em duas regiões, de 4000 a 1400 cm^{-1} , correspondente a bandas de absorção da maioria dos grupos funcionais, e na de 1400 a 600 cm^{-1} , conhecida como região de impressão digital, onde cada substância apresenta um padrão específico de bandas de absorção (PAVIA et al., 2010; RIBEIRO, 2012)

Nos estudos com biocombustíveis, a espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido considerada um meio viável para a identificação de biodiesel por meio dos padrões de absorbância formados pela ligação O-C-C durante a síntese, as quais estão ausentes nos óleos usados como matéria prima (ALMEIDA, 2007; MELO, 2010; SANTOS, 2010; PINTO, 2014). Esta técnica pode, também, ser usada nos estudos de oxidação do biodiesel (ALMEIDA, 2007) e da quantificação de biodiesel em ecodiesel.

2.5.4.2 Caracterização por RMN ^1H

A ressonância magnética nuclear (RMN) abrange a região de radiofrequência, que consiste em um método que oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado (GOMES, 2013). Dentre os principais núcleos referenciados por essa técnica de ressonância, o hidrogênio (^1H) é abordado por possuir um núcleo que gira em torno de um eixo, como se fosse um ímã.

Quando submetidos a um campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo chamado de ressonância magnética. (MOURA, 2010).

Em uma molécula, alguns núcleos de hidrogênio estão em regiões de densidade eletrônica maior do que em outros, e neste caso, os núcleos (prótons) absorvem energia em campos magnéticos de intensidade ligeiramente diferentes, o que faz com que os sinais destes prótons, apareçam em diferentes posições no espectro de RMN apresentando um deslocamento químico diferente (MOURA, 2010).

De forma geral, as técnicas espectroscópicas são baseadas no princípio de que as moléculas e átomos podem interagir de diferentes formas com a radiação eletromagnética,

revelando informações estruturais e termodinâmicas de forma qualitativa e/ou quantitativa, o que dependerá da intensidade e do comprimento de onda da radiação utilizada (AMARAL, 2005).

Desta forma, como método de analisar a conversão do material lipídico em biodiesel, utilizou-se, também, como ferramenta a espectroscopia de RMN ^1H . Garcia (2006) e Melo (2010) descrevem que a espectroscopia de ressonância nuclear é uma ferramenta importante para elucidar e certificar a obtenção do biodiesel, pois por meio desta análise, pode-se comprovar que a reação de transesterificação ocorreu na preparação do biodiesel (MAZUMDAR et al., 2012).

2.5.5 Caracterização por Análises térmicas

2.5.5.1 Caracterização por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

O estudo com a termogravimetria (TG) consiste na variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação, etc.) ou química (degradação, decomposição, oxidação etc.) em função do tempo ou da temperatura (PINTO, 2014). Seu surgimento ocorreu devido à necessidade de conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias e a faixa de temperatura em que esta começa a se decompor (ALMEIDA, 2007).

Ele relata que a termogravimetria derivada (DTG) é um método cujas curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva TG. A curva DTG auxilia na análise da curva TG, com determinação mais rápida e clara da temperatura inicial (t_i), temperatura final (t_f) e a temperatura máxima ($t_{máx}$), além de facilitar a determinação do início e do fim de reações sobrepostas (MOTHÉ et al., 2002).

O mesmo autor, ainda, relata que a esterificação da matéria prima causa uma diminuição das energias de coesão dos materiais esterificados e assim, os biodiseis evaporam em menor temperatura que os óleos usados na síntese, o que indica a ocorrência da reação de síntese. A porcentagem de material evaporado é diretamente proporcional a quantidade de biodiesel existente e assim, fornece a taxa de conversão do material. O material não evaporado ou evaporado em temperaturas maiores que a do biodiesel indica a presença de biodiesel com diferente composição ou estrutura molecular, compostos não esterificados, resíduos ou impurezas da matéria prima ou formados durante a reação ou determinação da TG.

2.5.5.2 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida pela amostra, em relação a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura (MOURA, 2008; SANTOS, 2010; PINTO, 2013).

Por meio desta análise é possível acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como, transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas etc.) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc (MOTHÉ et al., 2002; IONASHIRO, 2005; ALMEIDA, 2007; SANTOS, 2010).

Capítulo III

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a viabilidade técnica de produção de biodiesel utilizando como matéria prima os resíduos sólidos da estação de tratamento de esgoto do Baldo de Natal/RN.

3.2 OBEJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recolher e purificar o resíduo da estação de tratamento de esgotos
- Examinar qual a melhor condição de extração do material lipídico (seca ou úmida), da espuma e do lodo de ETE;
- Avaliar diferentes métodos de extração do material lipídico presente na espuma e no lodo de esgoto e determinar o melhor método estudado;
- Caracterizar o material lipídico do esgoto no intuito de analisar a viabilidade qualitativa para a produção do biodiesel;
- Obter biodiesel da espuma e do lodo de esgoto por meio da síntese apropriada e;
- Caracterizar o biodiesel obtido e comparar sua qualidade com as exigidas pelas normas da ANP.

Capítulo IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES, ACESSÓRIOS E EQUIPAMENTOS

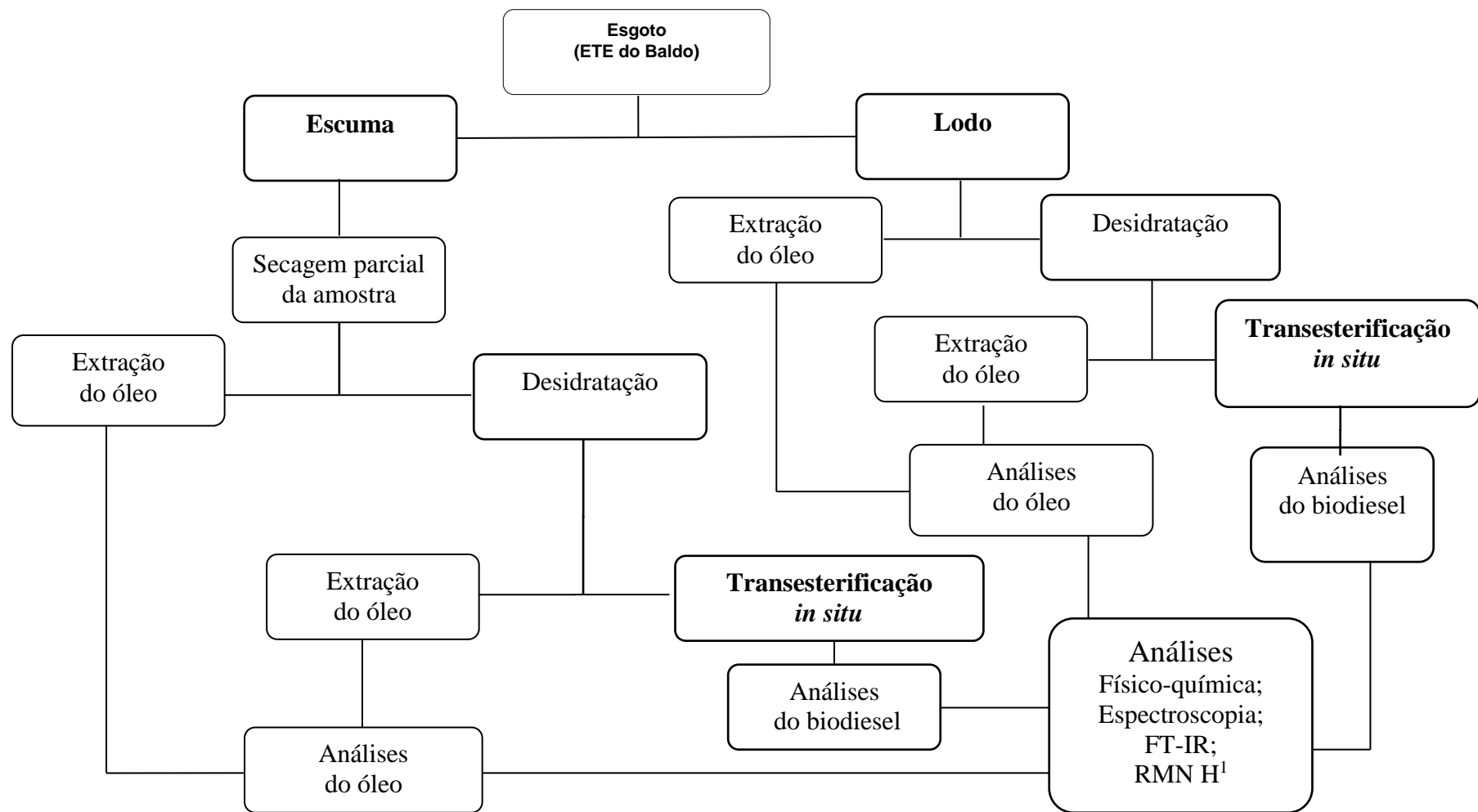
Os procedimentos foram realizados usando acessórios e vidrarias comuns de laboratório, reagentes P. A. e água destilada. Os equipamentos empregados foram centrífuga BIO ENG, modelo BE-4004, banho de ultrason ultrasonic CLEANER 50, modelo 5040 DA, espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, aparelho Bruker Avance DPX-300, balança SHIMADZU, modelo AX200, estufa QUIMIS, modelo Q317m-52 e o analisador térmico marca Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter. As análises de infravermelho e ressonância magnética nuclear foram realizadas em parceria com a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, no Laboratório de Síntese e Transformação de Moléculas Orgânicas – SINTMOL.

4.1.1 Resíduo sólido de esgoto

O material utilizado para síntese do biodiesel foi obtido na estação de tratamento de esgoto- ETE do Baldo, pertencente à Companhia de Águas e Esgoto do Rio Grande do Norte – CAERN, localizada no bairro do Baldo, na Rua Capitão Silveira Barreto S/N, Natal-RN. As amostras foram recolhidas em dois pontos distintos da estação, sendo que um foi obtido no reservatório de armazenagem de lodo e a outra em uma das estações elevatória de espuma da estação do Baldo, cujo procedimento de coleta de ambas as amostras, é discutido detalhadamente nos itens 4.1.1.1 e 4.1.1.2.

Após a coleta dos resíduos sólidos do esgoto, realizaram-se as etapas resumidas na Figura 14 que mostra todo o procedimento de obtenção do biodiesel, o qual é discutido mais detalhadamente no texto a seguir.

Figura 14: Organograma das etapas realizadas na obtenção e caracterização do óleo e do biodiesel.



Fonte: Arquivo pessoal (2014)

4.1.1.1 Escuma do esgoto

A espuma de esgoto é a camada flutuante presente na superfície dos tanques de tratamento (Figura 15). As amostras foram coletadas em uma das três estações elevatórias de espuma da estação do Baldo. Caracterizado por ser um material de baixa densidade que flutua na superfície da água, a amostra é composta por uma grande quantidade de água, assim, as mesmas foram inicialmente expostas à luz solar para evaporar parte de sua porção líquida. Após esta etapa, a amostra foi recolhida ainda em estado pastoso e iniciaram-se as etapas de extração, onde as mesmas foram analisadas neste estado e a outra em estado desidratado (seco). Para a obtenção da amostra seca a amostra pastosa foi desidratada em estufa na temperatura de 100°C, durante 24 horas. As análises nestes dois estados, foram feitas para se verificar em qual deles, poder-se-ia obter melhor rendimento na extração do material lipídico.

Figura 15: Foto da espuma de esgoto armazenado na superfície do tanque de tratamento de esgoto.



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

4.1.1.2 Lodo do Esgoto

Também conhecido como lama, o lodo referenciado nesta pesquisa, são os resíduos sólidos provenientes do tratamento do esgoto e constituído, principalmente, de materiais orgânicos (Figura 16). As amostras foram coletadas nos reservatórios de armazenagem de lodo, sob forma homogênea, proveniente da desidratação do lodo vindo dos reatores anaeróbicos de fluxo ascendentes e manto de lodo- UASBs. Possui uma porcentagem de

líquido bem inferior do que a espuma, o que eliminou o processo de secagem por exposição ao sol, sendo que esta amostra foi submetida apenas ao processo de desidratação em estufa como descrito no tópico 4.1.1.1.

Figura 16: Foto do lodo de esgoto armazenado nas caçambas receptoras do resíduo gerado no processo de desidratação na ETE.



Fonte: <http://ar-ambiental.blogspot.com.br/2012/03/eco-solucoes-reuso-de-agua-resultante.html>

4.1.1.3 Purificação do resíduo

Devido à grande quantidade de água existente na amostra da espuma, foi preciso realizar um processo de purificação do resíduo, que consistiu na remoção de toda a parte líquida das amostras. No primeiro momento, desta etapa, foi possível remover da espuma, aproximadamente 90% da parte líquida da amostra para deixá-la no seu estado pastoso, para posterior desidratação em estufa. Devido às facilidades de obtenção do lodo (disponível já no seu estado pastoso e em grandes quantidades), este foi submetido diretamente ao processo de desidratação, sendo possível verificar o seu teor de umidade.

A determinação da umidade foi realizada pelo método de perdas por dessecação em estufa. Pesou-se em um cadinho de porcelana (já tarado), 6 gramas da amostra no seu estado úmido, e o acondicionou em uma estufa a 110 °C, durante 24 horas. Após esse período, as amostras foram retiradas e resfriadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente, e em seguida foi novamente pesadas, processo repetido até se obter peso constante. Os cálculos do teor de umidade da amostra foram realizados de acordo com a equação 1.

$$V (\%) = P_i \times 100 / P_a \quad \text{Equação 1.}$$

Onde, V é a umidade em porcentagem, P_i é a perda de peso e P_a é o peso da amostra.

4.1.2 Extração do material lipídico (ML)

Todas as amostras utilizadas na etapa de extração do ML foram analisadas em seu estado úmido (amostra pastosa) e desidratadas em estufa para eliminação total da água (amostra seca). Para o processo de desidratação as amostras foram acomodadas em um recipiente de vidro (bandeja), e colocadas na estufa numa temperatura de 100°C, durante 48 horas, tempo determinado experimentalmente como suficiente para eliminar a água. Os diferentes solventes e procedimentos utilizados nesta etapa estão detalhados nos subitens a seguir.

4.1.2.1 Método de extração a frio com hexano e com etanol

Utilizou-se 100 gramas da amostra em um becker de 500 mL com 300 mL de solvente (hexano ou etanol). A agitação foi realizada com um agitador mecânico Figura 17, por aproximadamente 5 minutos e em seguida deixou-se em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse intervalo, foi removido o material sólido pelo processo de filtragem com papel de filtro qualitativo e a parte líquida (solvente e material lipídico), foi rotaveaporado para remoção do solvente residual.

Figura 17: Foto do agitador mecânico utilizado nas extrações.



Fonte: Arquivo pessoal (2014)

Posteriormente, o material lipídico foi submetido a aquecimento na estufa a uma temperatura de 65°C, durante 24 horas, para eliminação da água e solvente residuais, obtendo assim, apenas o material lipídico.

O cálculo da % de material obtido por este e pelos outros métodos, foi feito empregando-se a equação 2:

$$\%ML = ((M2 / M1) \times 100) \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: % ML é a porcentagem de ML obtido; M2 é massa do material lipídico extraído em kg e M1 é massa da amostra usada na extração em kg.

4.1.2.2 Método Bligh&Dyer

No procedimento deste método seguiu-se, basicamente, o descrito nos trabalhos de Iverson et al., (2001) e Brum, (2004), mas com pequenas modificações, dentre elas o emprego de maiores proporções e volume dos materiais usados, a substituição do metanol por etanol, devido ao seu menor grau de toxicidade e pelo fato de ser estrategicamente e ambientalmente mais interessante para o Brasil, por ser renovável e com tecnologia de produção amplamente dominada e liderada por este país.

Neste método utilizou 50 gramas das amostras, com as soluções dos solventes constituídas por 125 mL de clorofórmio, 250 mL de etanol e 50 mL água agitadas por 30 minutos com o mesmo agitador mecânico descrito no tópico 4.1.2.1.

4.1.2.3 Método com hexano e auxílio da centrífuga

Para este método o processo de preparo foi semelhante ao método de extração a frio com hexano, havendo alteração apenas na quantidade de massa da amostra, devido às limitações do centrifugador. Utilizou-se 10 gramas da amostra com 30 mL de hexano em um becker de 100 mL e deixou em agitação mecânica por 20 minutos. Após esse tempo deixou-se em repouso por 5 minutos e em seguida agitou-se por mais 5 minutos.

Depois dessa primeira etapa, a amostra já homogeneizada no solvente foi acondicionada em tubos de ensaio e centrifugada por 5 minutos a uma rotação de 1300 rpm, com a centrífuga mostrada na Figura 18.

Figura 18: Foto da centrífuga empregada na separação do ML da amostra de esgoto.



Fonte: Arquivo pessoal (2014)

Após a centrifugação removeu-se por filtração a parte líquida da amostra constituída por solvente e material lipídico e rotaevaporou para a separação do ML. O ML foi colocado em estufa na temperatura de 65°C, durante 24 horas, para eliminação de água e solvente residuais.

4.1.2.4 Método com hexano e auxílio do banho de ultrassom

A metodologia seguida neste método foi à mesma recomendada por Freitas (2007). O equipamento empregado foi o Ultrasonic Cleaner, que neste caso foi adaptado com uma estrutura composta por uma haste fixada a um suporte universal para a adaptação do erlenmeyer de 250 mL, como mostrado na Figura 19.

Figura 19: Foto da estrutura montada para extração com ultrassom.



Fonte: Arquivo pessoal (2014)

No erlenmeyer, colocou-se 3g da amostra acrescida de 100 ml de hexano e submeteu-se essa mistura ao ultrassom por 120 minutos. Posteriormente, removeu-se o solvente com o

rotaevaporador e em seguida realizou-se o mesmo processo de extração da água e solvente residual, descrito nos métodos citados anteriormente.

4.1.3 Análises físico-químicas

4.1.3.1 Índice de acidez

A metodologia adotada para esta análise foi baseada nas realizada por Santos, (2010) e Pinto (2014). Devido à coloração escura do material analisado, que dificultava visualizar a virada de cor, durante a titulação usando fenolftaleína como indicador substituiu-se esta por verde de bromocresol, o qual proporcionou uma melhor visualização. Nesta análise é verificado a quantidade em mg de KOH ou NaOH necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1g do material analisado.

Para isso, foi utilizado um erlenmeyer de 125 mL e nele adicionou-se aproximadamente 0,2g da amostra e acrescentou-se 25 mL de solução neutra de éter etílico e álcool etílico, respectivamente da proporção de 2:1 (v/v), sob agitação para sua homogeneização. Adicionou-se 2 gotas de indicador verde de bromocresol e titulou-se com uma solução previamente padronizada de hidróxido de Potássio a 0,01 N até que se obteve a coloração azul. Também foi realizado o teste com um branco repetindo o processo com todos os reagentes, exceto a amostra e obteve-se o índice de acidez por meio da equação 3.

$$I.A. = \frac{(V_a - V_b) \times N \times 5,61}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: (I.A.) é o índice de acidez; (Va) é o volume em ML da solução de KOH a 0,01 gasto na titulação da amostra; (Vb) é o volume em mL da solução de KOH a 0,01 N gasto na titulação da solução (branco); N é a concentração da solução de KOH obtida na padronização da mesma; (m) é a massa em g da amostra e 5,61 é o fator de correção estequiométrica. O resultado final obtido foi expresso em mg de KOH/g de amostra.

4.1.3.2 Ácidos graxos livres

A metodologia adotada para esta análise foi igual à realizada por Santos (2010) e Pinto (2014), exceto pela troca do indicador discutida no item anterior. Primeiramente pesou-se 0,05g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa padrão de NaOH, aproximadamente 0,01 M.

Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Utilizaram-se duas gotas de indicador verde de bromocresol e titulou-se a quente com solução aquosa de NaOH aproximadamente 0,1N, até a coloração azul persistir por 15 segundos. O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 4 (SANTOS, 2010; PINTO, 2014).

$$\% \text{ AGL} = \frac{(V_a - V_b) \times f \times 28}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: (%AGL.) é o índice de ácidos graxos livres; (Va) é o volume em mL da solução de NaOH a 0,01 N gasto na titulação da amostra; (Vb) é o volume em mL da solução de NaOH a 0,01 N gasto na titulação da solução (branco); f é o fator da solução de hidróxido de potássio; 28 é o equivalente-grama do NaOH e (m) é a massa em g da amostra.

4.1.4 Síntese do biodiesel

Este procedimento se baseou nos trabalhos de Mondalaet al., (2009) e Revellame et al., (2009), cujo processo de obtenção do biodiesel foi realizado via transesterificação *in situ*. Para a realização dessa etapa, utilizou-se cinco gramas da amostra em um balão de fundo redondo e adicionou-se 25 ml de hexano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (para melhorar a solubilidade da mistura lipídica na reação), 76 ml de metanol (CH_3OH) como reagente e 3,8 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Essa mistura foi submetida a um processo de refluxo contínuo em banho maria na temperatura de aproximadamente 70 °C, por diferentes tempo (4, 8, 16 e 24h), no intuito de verificar o seu efeito na eficiência da síntese.

Após a reação, deixou-se a mistura esfriar, transferiu-se por decantação o líquido para um balão de 125 ml, removendo assim, a parte sólida existente na mistura. Na parte líquida foram adicionados, 50 ml de hexano e a mistura foi agitada mecanicamente por, aproximadamente três minutos e em seguida, centrifugada a 3000 rpm, durante três minutos.

A fase sobrenadante formada por hexano e material lipídico foi retirada, transferida para o funil de separação e deixada em repouso por 24 h. Em seguida, foi lavada com 20 ml de água quente por três vezes para a neutralização do biodiesel. Em seguida a parte menos densa foi filtrada com papel de filtro, algodão e sulfato de sódio anidro para eliminar as impurezas e água residual. A fase aquosa foi descartada. Algumas etapas desse procedimento são mostradas na Figura 20.

Figura 20: Fotos demonstrando as principais etapas da transesterificação *in situ* do biodiesel.



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Após a etapa de lavagem, o biodiesel foi colocado numa estufa na temperatura de aproximadamente 70°C, durante 24 horas, para a remoção do hexano residual e em seguida foi guardado até a hora das análises em frascos de vidros limpos e tampados.

4.1.4.1 Rendimento do processo de síntese

Para calcular o rendimento da síntese, usou-se a porcentagem do biodiesel obtido após a transesterificação e a porcentagem de ML teoricamente disponível no resíduo sólido, na qual, utilizou-se a porcentagem de extração adquirida pelo método de extração Bligh & Dyer.

Assim, o percentual de rendimento do ML/biodiesel foi calculado, utilizando como exemplo a reação de 16 horas da seguinte forma: utilizou-se 10,026 gramas da amostra bruta (material sólido), para o processo da transesterificação. Foi calculado o percentual de ML dessa amostra, tomando como referência a maior % extraído da matriz lodo, ou seja, aproximadamente 4,95% (Tabela 2).

Neste caso, ao utilizar 10,026g da amostra bruta, seu percentual de material lipídico seria de aproximadamente 0,511g. Na realização da síntese, foi obtido aproximadamente 0,472 de ML/biodiesel, com o rendimento da extração/transesterificação *in situ*, sendo neste caso de aproximadamente 92 %, de acordo com a equação 5.

$$%B = ((M2 / M1) \times 100)$$

Equação 5

Onde: B é a porcentagem de ML/biodiesel; M2 é massa do “biodiesel” obtido e M1 é o percentual de óleo teoricamente existente na amostra inicial.

4.1.5 Análises espectroscópicas

4.1.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, com transformada de Fourier via impregnação da amostra numa pastilha de KBr que em seguida foi levada ao porta amostra do aparelho.

4.1.5.2 Caracterização por RMN ^1H .

Os espectros de RMN ^1H foram realizados em um aparelho Bruker Avance DPX-300 (Figura 21), sendo empregadas a frequências de 300 MHz para aquisição do sinal de ^1H . A referência interna foi ajustada a partir do sinal de TMS e de sinais residuais de solventes presentes no solvente deuterado utilizado para solubilizar a amostra (CDCl_3).

Figura 21: Foto do espectrômetro Bruker Avance DPX-300



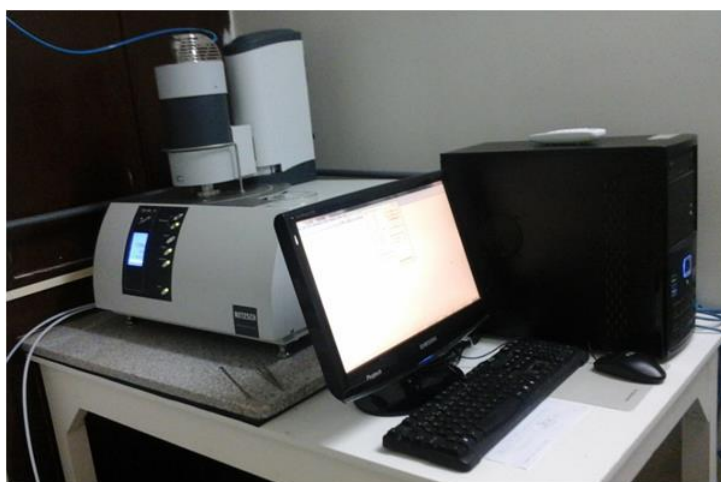
Fonte: Arquivo pessoal (2014)

4.1.6 Caracterização por análises térmicas

4.1.6.1 Caracterização por análises térmicas (termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG))

Por ser possível verificar como acontece a degradação térmica, e o processo de vaporização e decomposição do material lipídico do esgoto, estas análises tiveram como principal intuito, verificar o percentual de conversão do material lipídico em biodiesel. Para isso, foi empregando um analisador térmico marca STA 449F3-Júpiter (Figura 22), com variação de temperatura de 30 a 600°C e razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio utilizando cadinho de alumina e aproximadamente 5 mg da amostra.

Figura 22: Foto do analisador térmico. Modelo STA 449F3-Júpiter utilizado para realização das análises térmicas



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

4.1.6.2 Caracterização por calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

Com intuito de estudar a energia envolvida na degradação térmica e o tipo de processo (endo ou exotérmico) de vaporização e decomposição do material lipídico do esgoto, assim como o biodiesel por ele produzido, foram realizadas análises térmicas empregando um analisador térmico, marca STA 449F3-Júpiter (Figura 22), com variação de temperatura de 30

a 600°C e razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando cadinho de alumina e aproximadamente 5 mg da amostra.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PURIFICAÇÃO DA AMOSTRA

O preparo das amostras envolveu a eliminação da parte líquida das amostras pelo processo de exposição solar, para a amostra da espuma e desidratação em estufa das amostras da espuma e lodo. O teor de umidade inicial do lodo foi determinado por meio do processo de secagem convencional em estufa (método gravimétrico). Considerando que toda a água contida na amostra foi retirada durante o período na estufa, o valor encontrado foi de 81% de umidade da amostra do lodo, resultado semelhante ao encontrado na literatura, que obteve como média 82% de umidade nas amostras analisadas (KWON et al., 2013).

5.2 EXTRAÇÃO DO ML

Nesta etapa, foram analisados diferentes procedimentos de extração no intuito de conhecer a condição ideal para extrair da matriz (espuma ou lodo), o material lipídico do esgoto. Os procedimentos levaram em consideração algumas características físico-químicas desse material, como a polaridade e a viscosidade aparente e analisou-se qual o método foi mais eficiente na extração, usando solventes polares e apolares, misturas de solventes e também diferentes instrumentos para auxiliar na extração.

Os percentuais obtidos na extração da espuma úmida e seca com os diversos procedimentos testados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Percentual de material lipídico, extraído da espuma úmida e seca por diferentes métodos.

MATERIAL LIPÍDICO EXTRAÍDO DA ESCUMA					
Amostra	Hexano	Etanol	Bligh&Dyer	Hexano (Centrífuga)	Hexano (Ultrassom)
Úmida (g)	0,39	1,31	0,98	0,23	*SE
Seca (g)	*SE	4,26	5,94	2,83	5,02

Fonte: BARROS, H.S. – Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais

*SE: sem extração.

Os resultados comprovam o que era esperado, ou seja, a presença de água nas amostras úmidas resulta em uma porcentagem de extração menor, já que a massa do produto inicial (M1) usada no cálculo, tem incluída a água que é eliminada no processo, durante a purificação. No entanto é bom destacar que na extração úmida é eliminada uma etapa do procedimento e isso pode ser mais interessante economicamente, desde que a extração úmida retire com eficiência, todo o material lipídico presente.

A extração da amostra seca utilizando o hexano, não foi possível, devido à quantidade de material desidratado usado ter absorvido todo o solvente (utilizado na proporção de 3:1 m/m), já que este, não foi suficiente para umedecer todo o material, o que indica a necessidade do uso de maior quantidade de solvente para a sua extração. Este procedimento não foi realizado, em virtude de que o maior interesse neste trabalho foi comparar os resultados das amostras úmidas e secas, sendo que esta mudança nas quantidades poderia alterar a eficiência do método e os resultados obtidos.

Para o caso da espuma úmida, o uso auxiliar da centrifuga diminuiu o rendimento de extração praticamente pela metade, quando comparado ao método utilizando apenas o hexano. Esta redução no rendimento pode estar relacionada com o uso do agitador mecânico, pois durante a agitação constante e de forma unilateral, a amostra recuava para as paredes do becker e o solvente não se misturava.

Com o ultrassom, não foi possível obter nenhum material lipídico com a espuma úmida, isso porque, não houve interação da amostra com o solvente, durante o processo de extração. Já com a amostra seca, os resultados obtidos foram semelhantes aos descritos na literatura (LI et al., 2004), alcançando valores maiores, quando comparado com outros métodos que utilizaram solventes apolares. Desta forma, o emprego dessa técnica é bastante eficaz para a redução dos custos de extração, já que o uso de um solvente de menor custo foi mais eficiente na extração, conforme descrito por (KARGBO, 2010). De forma geral, os resultados da extração do material lipídico da espuma, mostram que o percentual de material que pode ser extraído, é diferente de acordo com o método utilizado, sendo que os métodos de maior rendimento na extração de materiais polares foi o de Bligh&Dyer (álcool ou clorofórmio + água) e para os apolares o método com hexano e ultrassom.

Para aumentar a quantidade de matéria prima retentora de material lipídico e agregar valor aos rejeitos de uma ETE, o lodo originário dos reatores anaeróbicos de fluxo ascendentes e manto de lodo- UASBs, também foram analisados para verificar sua viabilidade na produção de biodiesel. Foram realizados os mesmos procedimentos de extração descritos

para a espuma para, posteriormente, compará-los e analisar a sua viabilidade como matéria prima para a produção do biocombustível. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2: Percentual de material lipídico extraído do lodo úmido e seco.

MATERIAL LIPÍDICO EXTRAÍDO DO LODO					
Amostra	Hexano	Etanol	Blig & Dyer	Hexano (Centrífuga)	Hexano (Ultrassom)
Úmido(g)	0,06	0,18	1,15	SE*	0,02
Seco (g)	SE*	1,73	4,95	0,50	3,44

Fonte: BARROS, H.S. – Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais

*SE: sem extração.

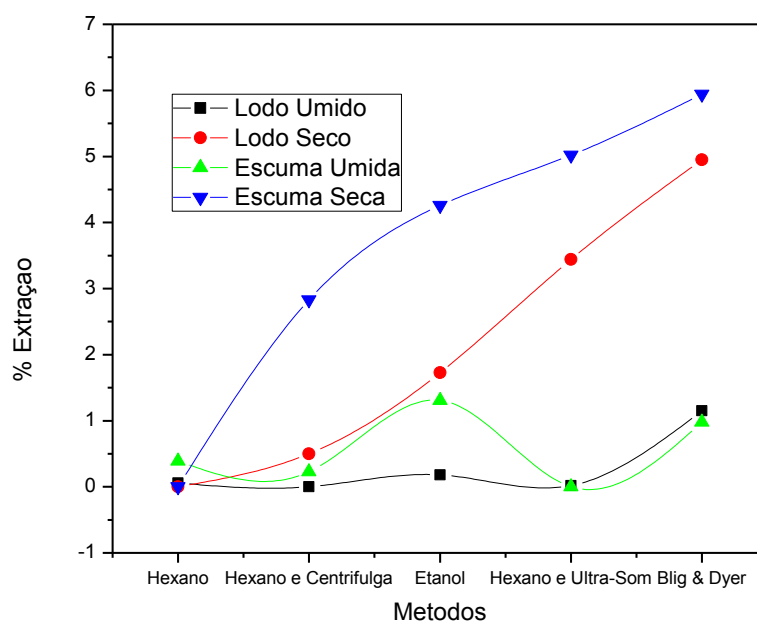
Os resultados mostram percentuais de extração de material lipídico inferiores aos encontrados na espuma como previsto pela literatura (MONDALA et al., 2009), mas indica que o lodo também, pode ser uma alternativa viável para a produção de biodiesel. Novamente, o etanol é mais eficiente que o hexano e o método que apresenta maior eficiência é o de Bligh&Dyer com quase 5% de material extraído, resultado bem próximo do extraído da espuma com o mesmo procedimento.

São resultados menores, embora próximos aos citados por Kargbo (2010), que indica 7% de material lipídico no lodo. Essa diferença de valores pode ser atribuída às próprias diferenças químicas dos esgotos em função da sua origem e cultura da população.

Os percentuais extraídos nos diversos métodos, mostram o mesmo comportamento obtido na espuma, indicando que a fração do lodo, também, é formada por uma mistura de materiais polares e apolares, embora neste caso, a concentração de materiais polares seja menor.

A partir dos dados expostos nas tabelas 1 e 2, foi plotado a Figura 23 com todos os resultados obtidos. Nela pode-se facilmente visualizar e comparar a eficiência de cada método em relação aos demais, deixando claro que o método Blig&Dyer é o mais eficiente, com exceção da extração da espuma úmida, seguido pelo método utilizando o ultrassom.

Figura 23: Percentual de material lipídico extraído da espuma (úmida e seca) e do lodo (úmido e seco) com os diferentes métodos testados.



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

O método utilizando a centrífuga embora menos eficiente possui a vantagem de extrair um material lipídico, visualmente mais limpo e de menor viscosidade. Já o material extraído com o método Bligh&Dyer, visualmente, se mostra bem mais viscoso, com uma aparência de graxa em temperatura ambiente como mostra a Figura 24.

Figura 24: Foto do material lipídico extraído com o método de Bligh&Dyer.



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

A aparência do material extraído com o etanol é semelhante ao do extraído com o método de Bligh&Dyer, possuindo cor escura e visualmente de alta viscosidade, provavelmente devido a polaridade do solvente que permite a extração de compostos polares presentes, os quais têm maiores possibilidades de fazerem ligações de hidrogênio e assim terem maior viscosidade e acidez, sendo estes, indesejáveis para a produção de biodiesel.

Deve-se ressaltar que, como se visa à produção de biodiesel, o método utilizando o ultrassom com hexano, embora possua uma menor eficiência quando comparado com o de Bligh&Dyer, aproximadamente 25%, deve ser desconsiderado, visto que, teoricamente ele é o que extrai a maior quantidade de ácidos graxos para a conversão em biodiesel.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO

5.3.1 Caracterização via propriedades físico-químicas

A caracterização físico-química da matéria prima utilizada para a síntese do biodiesel é uma das etapas de suma importância, devido ao necessário conhecimento prévio das suas características para prever e preparar as condições mais adequadas para a reação de síntese. Devido a pouca quantidade de material e por apresentar alta viscosidade em temperatura ambiente, foram realizadas apenas as principais caracterizações dos óleos, visando o seu uso na reação de transesterificação, sendo eles o índice de acidez e o índice de ácidos graxos livres, cujos resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado da caracterização físico-química do ML extraído do esgoto

Características	Lodo	Escuma
Índice de acidez (mg KOH/g)	25,59	60,03
Ácidos graxos livres (%)	171,68	48,95

Fonte: Arquivo pessoal (2014).

O material obtido apresentou uma coloração escura e de cheiro forte, e sua viscosidade variou de um líquido viscoso a uma pasta. Essa aparência pode variar de acordo com a técnica de extração utilizada e a temperatura em que o ML é armazenado. Apesar da cor e a aparência física do óleo não ser considerada como parâmetro principal, propicia um indicativo da

possibilidade de seu uso (CHRISTOFF, 2006), sendo a aparência viscosa um indicativo de maiores dificuldades no processo de síntese.

Os elevados valores obtidos para as medidas de acidez e ácidos graxos livres, aliada a alta viscosidade aparente do ML foram parâmetros que indicaram que a síntese via rota básica com o ML extraído não seria indicada. A cor escura e a elevada viscosidade são características provenientes da presença de ácidos graxos saturados e degradados, que tende a tornar o lipídio sólido em temperatura ambiente (SANTOS 2010).

O índice de acidez obtido em ambas as amostras, mostram valores altos, consequência da elevada presença de ácidos graxos livres nos óleos. Isso ocorre porque, a composição da matriz analisada é constituída por óleos já utilizados e descartados, os quais sofreram degradações termoxidativas. Este processo de degradação é acelerado pela alta temperatura dos processos de frituras e são as principais responsáveis pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo, tornando-o escuro, viscoso e com elevada acidez (COSTA NETO et al., 2000).

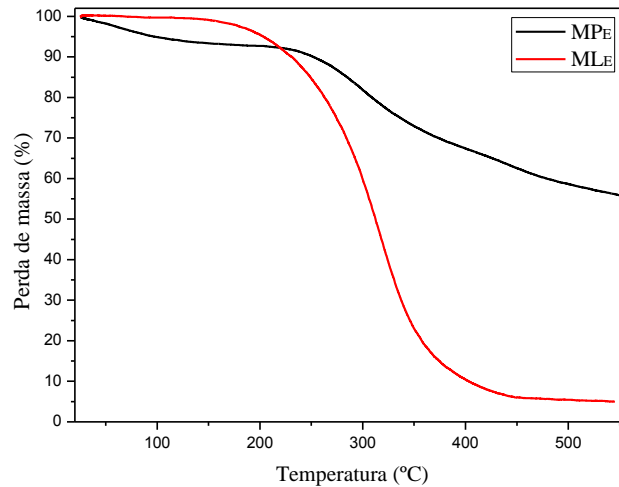
5.4 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

A descrição da caracterização espectroscópica do óleo foi feita, juntamente com a do biodiesel no item 5.3.2. e 5.4.1.

5.4.1 Caracterização por análises térmicas (TG/DTG/DSC)

A realização desta análise teve como propósito, verificar o comportamento térmico dos materiais, bem como inferir se a transesterificação do ML ocorreu. Os eventos da TG do material lipídico extraído da espuma (ML_E) e da matéria prima da espuma (MP_E), podem ser visualizadas na Figura 25.

Figura 25: Curvas TG do MLE e do MPE.



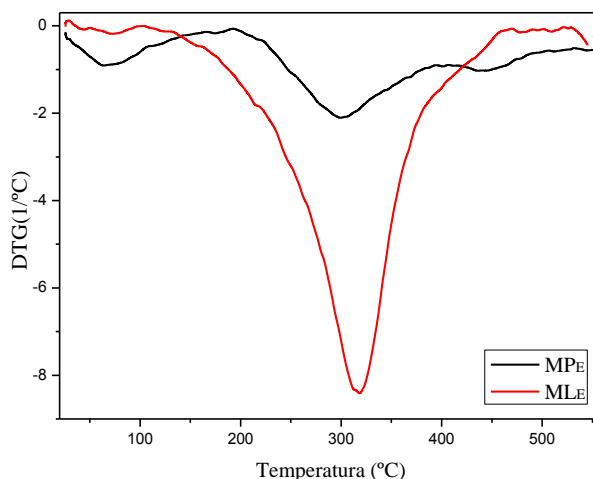
Ao observar as curvas TG, pode-se verificar a diferença do comportamento das amostras, o que era esperado, devido à diferença física entre elas. A da MPE apresentou duas perdas de massa, além de uma quantidade grande de resíduo.

Este comportamento era previsto, visto que se trata do material sólido, utilizado como matéria prima para obtenção do ML. Este é constituído em sua grande parte, de materiais não orgânicos (59 %) que permanecem como material sólido não possível de vaporizar na temperatura de 550 °C, e uma porção de materiais orgânicos (41 %), dentre eles o ML, que sofrem volatilização durante o experimento. A primeira perda de massa (entre aproximadamente 30 e 122 °C) é explicada pela presença de água residual e materiais de baixa massa molar (SILVA, 2010). A segunda perda, na região de 220 a 450 °C, indica a predominância de materiais orgânicos, principalmente, ácidos graxos (GARCIA et al., 2007, GOMES, 2013) que se decompõem nesta faixa de temperatura.

Já o MLE apresentou apenas uma perda de massa na região de 220 a 450 °C, indicando que o método de extração foi eficiente em extrair o ML presente na matéria prima. É interessante ressaltar que mesmo neste material, sobram aproximadamente 6 % de resíduos que indicam a presença de compostos de alta massa molecular no material. Este poderia já estar na matéria prima ou ter-se formado durante o experimento devido a reações de dimerização ou mesmo polimerização da matéria prima. Para uma melhor interpretação desses resultados, as curvas DTG descrevem de forma mais clara, os eventos ocorridos durante a perda de massa de ambas as amostras como mostra a Figura 26. Nesta figura, é possível perceber a ocorrência da perda de massa nas temperaturas iniciais, conforme se

apresenta no ML_E , embora em percentuais bem menores e difíceis de serem visualizados na curva de TG.

Figura 26: Curvas DTG do ML_E e do MP_E .



Na curva de DTG é possível perceber a existência de um terceiro evento que ocorre entre as temperaturas de 394 e 506 °C, aparecendo como um ombro que se sobrepõe ao pico principal no ML_E e como um pico (pico máximo em 439 °C) no MP_E

Santos (2010) relata que, para se conhecer a estabilidade é preciso observar a temperatura inicial e final da perda de massa, sendo que, quanto maior for essas, maior é a estabilidade. O intervalo de temperatura, o ponto de máximo do evento (T_{max}), o percentual de perda de massa e a massa residual da amostra do material lipídico da espuma, pode ser verificado na Tabela 4, onde o segundo e o terceiro pico no caso da ML_E foram considerados como um único evento em virtude da dificuldade de separá-los na curva de TG.

Tabela 4: Dados termogravimétricos do MP_E e ML_E

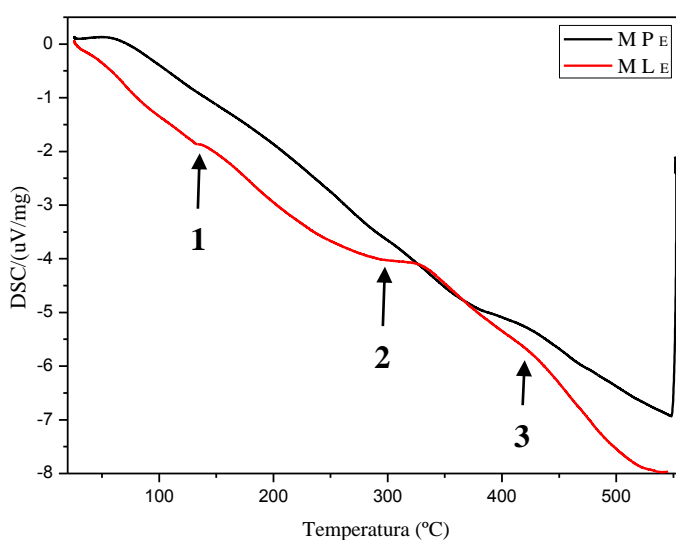
AMOSTRAS	EVENTOS	T(°C)	T máx.(°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL
MP_E	1	26 – 192	65	6,93	58,53
	2	192 -394	299	24,88	
	3	394 – 506	439	9,62	
ML_E	1	25 – 101	73	0,44	5,63
	2	101 - 470	318	93,93	

Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Estes resultados mostram que existem no material cerca de 7 % de água ou resíduo de menor massa molar na MP_E e aproximadamente, 0,5% no ML_E. O evento mais significativo nas duas amostras analisadas ocorre na faixa de 100 a 470 °C, com perda de massa de aproximadamente 25 % na MP_E e 94% no ML_E, com temperaturas máximas de 299°C e 318°C, respectivamente. As faixas de temperaturas indicadas para este evento referem-se à decomposição ou volatilização dos triacilglicerídios ou de compostos semelhantes presentes em ambas as amostras (DWECK et al., 2004; GOMES, 2013).

As curvas de DSC (Figura 27) apresentaram eventos com baixa intensidade que não permitiram a caracterização dos eventos endotérmica ou exotérmica, em virtude da dificuldade de se visualizar os picos. Teoricamente era esperado que os picos iniciais (1, 2 e 3) fossem endotérmicos (volatilização) dos compostos.

Figura 27: Curvas DSC do ML_E e do MP_E.



O material lodo, também foi submetido às mesmas análises termogravimétricas. As Figuras 28 e 29 descrevem os eventos de TG e DTG do material lipídico do lodo (ML_L) e da matéria prima do lodo (MP_L). As curvas da TG demonstram a diferença do comportamento de ambas as amostras, o que era esperado, devido à diferença física entre elas. Estas apresentam o mesmo comportamento discutido no item anterior, para a espuma, exceto pelo fato de no lodo ser visível um pico adicional, antes do pico denominado como segundo evento na espuma, e que aparece como uma inclinação menos acentuada na curva de TG do ML_L e como um ombro na curva de DTG do ML_L.

Figura 28: Curvas TG do ML_L e da MP_L.

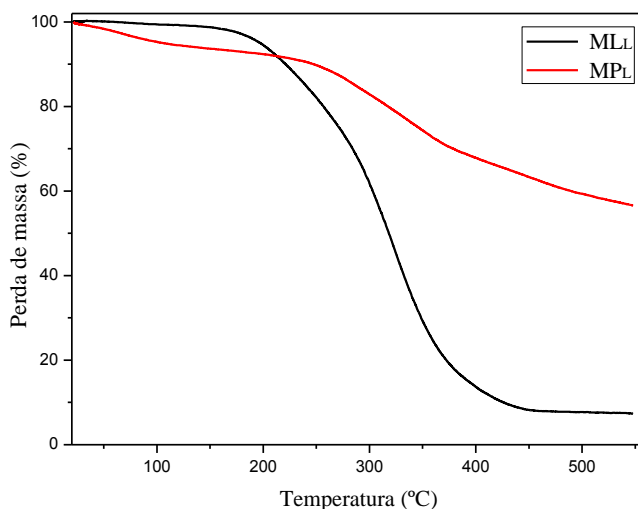
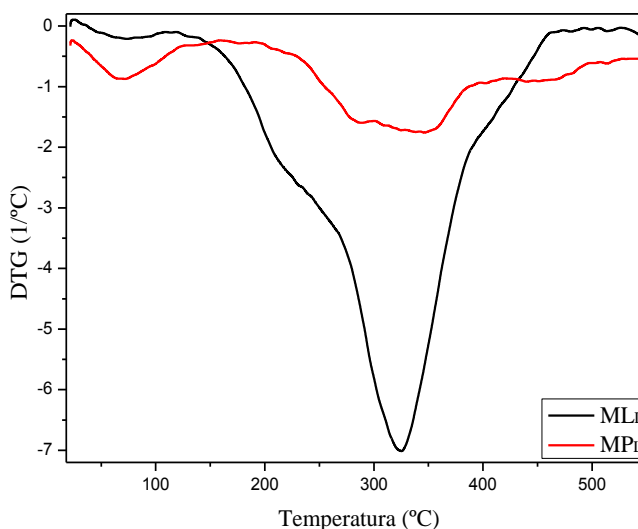


Figura 29: Curvas DTG do ML_L e do MP_L.



Na figura 29, novamente é possível verificar nas duas amostras, os mesmos eventos térmicos com intensidades diferentes. O primeiro evento é atribuído a evaporação de água ou solvente residual presente nas amostras, caracterizado pela temperatura de pico máximo em 76 °C.

A presença de ML em ambas as amostras, é comprovada analisando o segundo e quarto evento, que estes se apresentam como ombro ao evento três, considerado como evento principal da degradação do ML. Estes eventos ocorrem com as temperaturas máximas em aproximadamente 269, 462 e 324°C, respectivamente. Esses picos encontram-se dentro das faixas de temperaturas em que os triglicerídios se degradam, sendo que a ocorrência desses

picos, justifica a presença de ML com diferentes massas molares ou estruturas moleculares distintas. No MP_L a presença do ML é demonstrada no segundo evento, com temperatura máxima em 346 °C.

A descrição das temperaturas e da massa residual das duas amostras pode ser analisada de forma mais clara na Tabela 5.

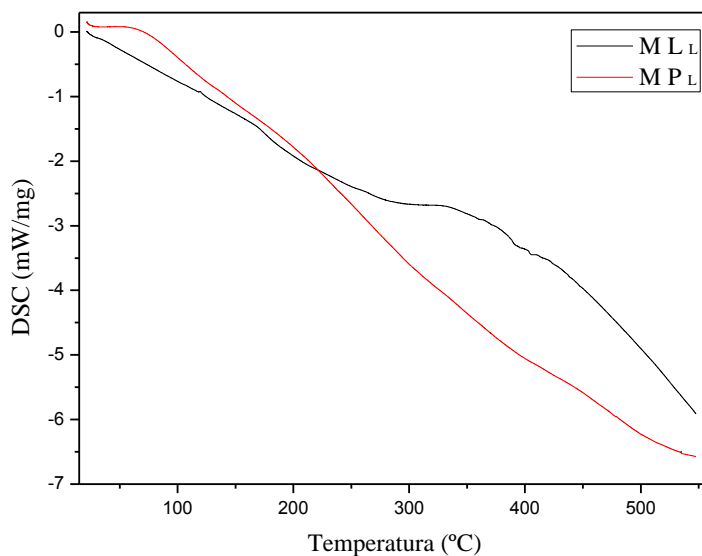
Tabela 5: Dados termogravimétricos do MP_L e ML_L.

AMOSTRAS	EVENTOS	T(°C)	T máx.(°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL
MP _L	1	24 – 158	71	6,6	58,74
	2	185 – 299	289	10,88	
	3	299 – 421	346	16,83	
	4	421 – 506	451	6,95	
ML _L	1	27 – 121	76	0,77	8,09
	2	121 – 269	269	23,49	
	3	269 – 388	324	59,70	
	4	388 – 426	462	7,95	

Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Os dados da tabela mostram que entre as temperaturas de 121 a 426 °C, na amostra do ML_L, ocorrem os eventos de maior perda de massa, com aproximadamente 91% de ML distintos e 8% de massa residual. As perdas de massa mais significante da MP_L ocorrem entre as temperaturas de 185 a 506, com um percentual de aproximadamente 41% de ML distintos e 58% de massa residual. Estes resultados não diferem significativamente dos resultados encontrados para a espuma, exceto o percentual de resíduos do ML_L que é ligeiramente maior. As curvas da DSC do MP_L e ML_L (Figura 30) apresentaram os mesmos comportamentos da DSC do MP_E e ML_E demonstrados na Figura 27. Por isso, também não foi possível identificar se os eventos foram endotérmicos ou exotérmicos.

Figura 30: Curvas DSC do MP_L e do ML_L.



5.5 SÍNTESE DO BIODIESEL

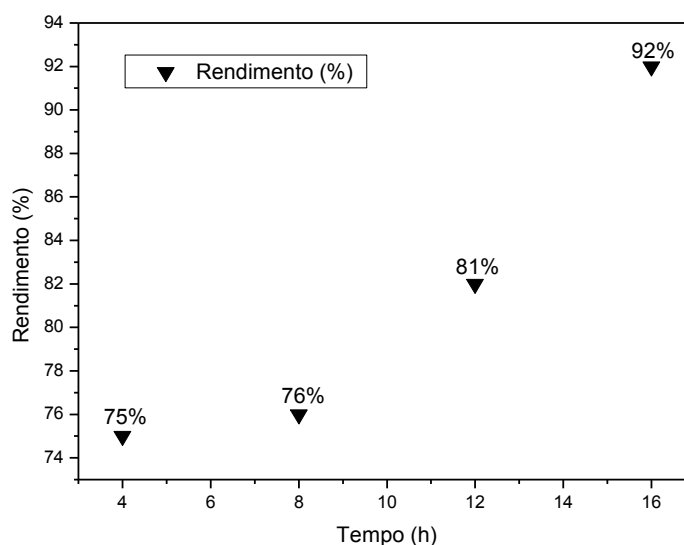
Entre as características marcantes determinadas no material lipídico obtido a partir dos resíduos de esgoto, tem-se a alta viscosidade em temperatura ambiente, a elevada acidez e a grande quantidade de ácidos graxos livres.

Considerando que todos esses fatores diminuem a velocidade da reação de síntese e o fato da extração ser de baixo rendimento (máximo 6%) decidiu-se usar o processo de transesterificação *in situ* para a produção do biodiesel. Este processo de síntese é realizado, diretamente com o resíduo portador de material lipídico, sendo que, os lipídios são extraídos e, simultaneamente, transesterificados em uma única etapa (MONDALA et al., 2009), procedimento que elimina a etapa de extração, tornando-se vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental.

Verificou-se a eficiência da transesterificação, analisando a variação do tempo de reação e a sua influencia no rendimento. Para isso, fez-se a síntese nos tempos de 4, 8, 12 e 16 horas, utilizando o H₂SO₄ como material de reação.

Os resultados obtidos são expostos na Figura 31 para as sínteses feitas a partir de 4, 6, 8 e 16 horas.

Figura 31: Rendimento de biodiesel em função do tempo de reação.



Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Estes resultados indicam que na medida em que se elevou o tempo de extração/reação, aumenta o rendimento do ML/biodiesel. O rendimento de 92 % obtido com 16 horas de extração a 65 °C é bastante expressivo e indica que a reação terminou ou está muito próxima de terminar. Esses valores condizem com o que está descrita na literatura, onde Mondala et al., (2009) analisa a concentração de catalisador, as proporções de metanol e a temperatura variando o tempo reação e usando os tempos de 6, 12, 18 e 24 horas, obtendo acréscimos no rendimento do biodiesel na medida em que se aumenta o tempo de reação.

Apesar de ótimo rendimento obtido pelo processo de transesterificação *in situ*, este método não assegura que o material obtido, seja composto apenas pelo biodiesel, uma vez que, neste processo é realizada em conjunto, tanto a etapa de extração, como a de conversão, o que permite considerar que o resultado obtido pode ser uma mistura de biodiesel com material lipídico extraído e não reagido.

Assim os biodieseis foram sintetizados a partir do ML do Lodo seco e a sua conversão foi verificada com análises de termogravimetria, FT-IR e RMN ¹H.

5.5.1 Caracterização do biodiesel

Devido ao pouco volume do biodiesel obtido nos processos de sínteses, todas as amostras de lodo e de espuma foram recolhidas em um único recipiente, para que houvesse material suficiente para a realização das análises de caracterização dos biodieseis desses

materiais. As amostras de biodiesel utilizadas na caracterização, não foram submetidas a nenhum outro processo de purificação, a não ser os realizados na etapa de separação do biodiesel. Os resultados encontrados estão expostos na Tabela 6, juntamente com os encontrados para a matéria prima usada, já apresentada anteriormente e aqui reproduzida para facilidade de discussão e entendimento.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas do ML e do biodiesel do esgoto

Características	IA (mg de KOH/g)	AGL (mg de KOH/g)
ML Lodo	25,59	60,03
Biodiesel do Lodo	23,67	35,51
ML Escuma	171,68	48,95
Biodiesel da Escuma	76,23	24,66

Fonte: arquivo pessoal (2014).

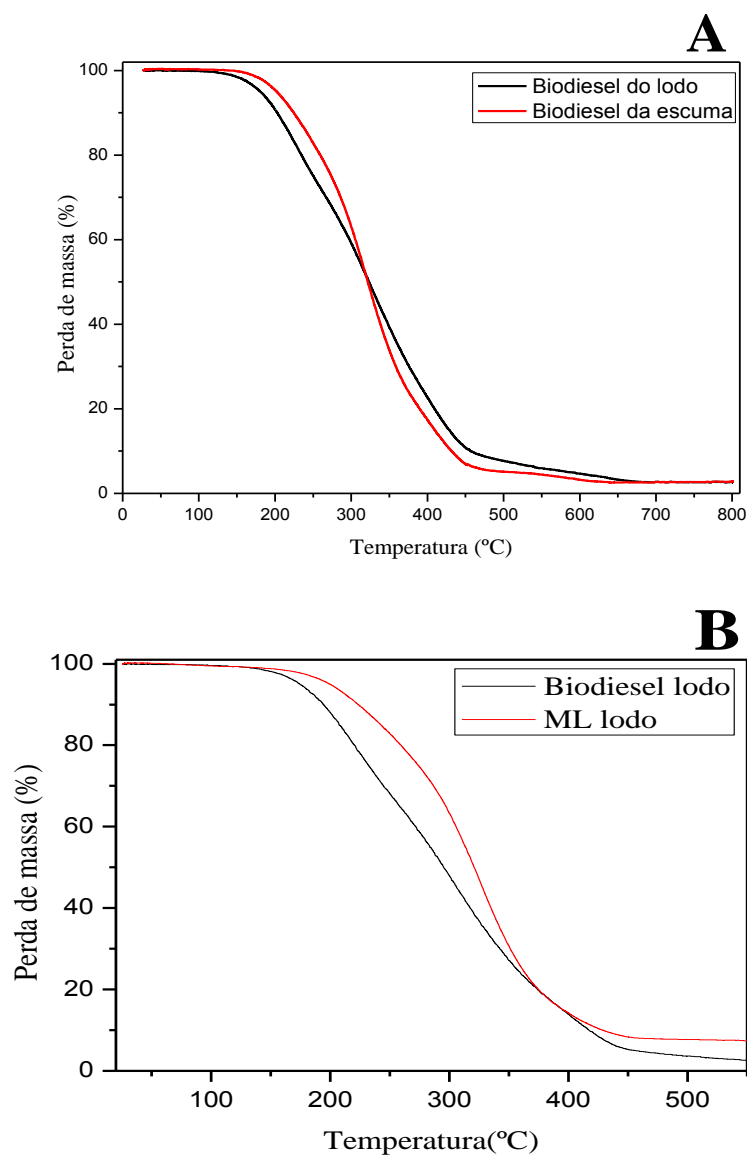
Os valores obtidos na caracterização química do biodiesel estão acima do permitido pelas normas da ANP, apesar de muito menores que os determinados nas suas matrizes o que é um indicativo de que ocorreu reação.

Como no processo da transesterificação *in situ* é realizado, simultaneamente, os processos de extração e síntese, o material obtido pode ser composto por biodiesel e por materiais não reagidos. Por não ter sido realizado a separação do biodiesel e do material não reagido após a transesterificação, os valores elevados das análises do biodiesel, devem levar em consideração que os mesmos não são valores reais do biodiesel puros, mas sim valores que são influenciando, principalmente os resultados de índice de acidez pela presença de ML não reagido. Pode-se, também, atribuir aos valores elevados de acidez ao fato que o processo da síntese não alcançou sua eficiência máxima, e por isso podem apresentar a presença de ácidos graxos residuais (di e monoglicirídeos) no biodiesel (SANTOS, 2010). Diante disso, sustenta-se a ideia da necessidade de um pré-tratamento da matéria prima ou uma otimização do processo de síntese descrita na literatura (LU et al., 2009; BERCHMANS et al., 2008). Estes autores indicam como uma possível alternativa para isso aumentar a quantidade do catalisador ácido ou realizar um pré-tratamento da matéria prima, esterificando os ácidos graxos livres na presença de um catalisador ácido e, posteriormente, transesterificando os triglicerídeos com um catalisador alcalino.

5.5.2 Caracterização por análises térmicas (TG/DTG/DSC)

A caracterização térmica dos biodieseis foi realizada no intuito de verificar o percentual de conversão do material lipídico em biodiesel, e avaliar o comportamento térmico das amostras. A Figura 32 A mostra como ocorreu a perda de massa na curva TG nas amostras dos biodieseis e Figura 32 B, a perda de massa do ML e biodiesel de lodo.

Figura 32: Curvas TG dos biodieseis do lodo e da escuma. (A) curva TG dos biodieseis (B) curva TG do ML e biodiesel do lodo.



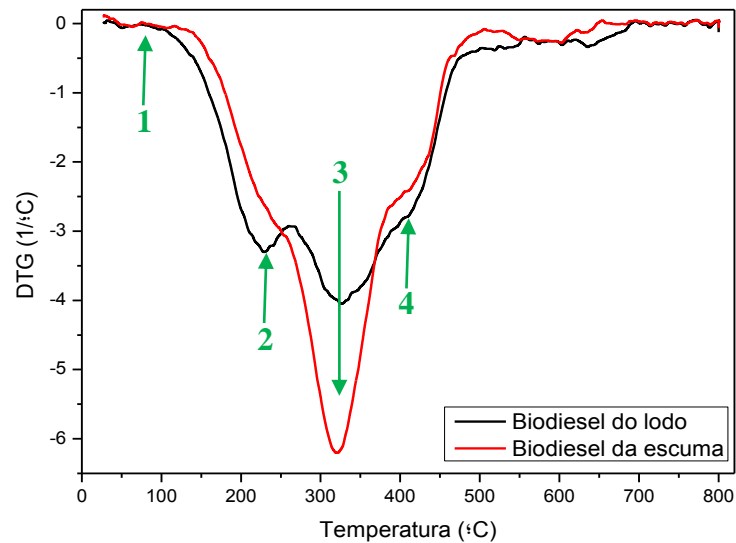
As curvas TG da Figura 32 A, demonstra que os biodieseis mantiveram um comportamento de perda de massa semelhante, diferenciando-se nas temperaturas iniciais e finais do processo. O início da decomposição do biodiesel do lodo foi na temperatura de 130 °C, finalizando o processo em 664°C.

Já o biodiesel da espuma iniciou em 157 °C, e finalizou em 633 °C. Isso indica que o biodiesel do lodo possui uma variedade mais complexa na sua composição, possuindo compostos de menor e maior massa molar, do que o biodiesel da espuma. Isso se comprova pela decomposição que inicia a temperaturas mais baixas que o biodiesel da espuma, assim como, a temperatura final que acontece em temperaturas mais elevadas, resultado coerente com a caracterização térmica deste material (Figuras 25 e 29) que apresentou a presença de diferentes materiais.

Em ambos os materiais (lodo e espuma) a temperatura de volatilização máxima, é menor no biodiesel que no ML, como exemplificado na Figura 32 B para as amostras do lodo. Isto ocorre porque volatilização dos materiais ocorre em temperaturas menores, o que indica que correspondem a compostos com menor massa molar no biodiesel do que os presentes no ML, fazendo com que haja essa diferença durante o processo de volatilização das amostras. Essa queda de temperatura é teoricamente explicada pelo fato da reação de transesterificação eliminar a possibilidade de ocorrência de pontes de hidrogênio e isso diminuir a facilidade de evaporação do material, sendo um forte indicativo de houve a transesterificação do material lipídico.

As curvas DTG dos biodieseis apresentam as informações de forma mais clara, mostrando os pontos iniciais e finais dos compostos de cada amostra, durante o processo de decomposição. A Figura 33 demonstra as curvas DTG dos biodieseis analisados.

Figura 33: Curvas DTG dos biodieseis do lodo e da espuma.



Visualmente é possível verificar que em ambos os biodieseis, a composição é semelhante, baseado nos quatros eventos mais expressivo das amostras que ocorreram nas mesmas temperaturas, mas com diferentes intensidades. Outro fator relevante, é que em ambas as amostras, o segundo pico (temperatura de aproximadamente 320 °C) apresentou a maior intensidade. No biodiesel da espuma observa-se o acontecimento de quatro eventos térmicos distintos. O primeiro evento ocorre entre as temperaturas de 113-255°C, com pico máximo próximo de 246°C, o que indica a perda de massa de um material que não estava presente no ML da espuma (Figura 26), sendo por este motivo considerado o biodiesel produzido na reação.

O segundo evento que ocorre entre as temperaturas 255-376°C, com pico máximo em 321 °C, correspondente a ML não reagido, como mostra os resultados da TG/DTG do ML_E (Figura 26), que apresenta esse mesmo evento com pico de máximo na mesma posição. A diminuição dos picos de temperatura observada entre o ML_E (321 °C) e o biodiesel (246 °C) é coerente com a formação de biodiesel (SANTOS, 2010; PINTO, 2014). Já a existência de ML após a reação é coerente com as dificuldades de reação *in situ* já citadas anteriormente neste trabalho e na literatura (MONDALA et al., 2009). O terceiro evento na faixa de temperatura de 376-490 °C, com pico máximo em 420 °C indica a presença de materiais de maior massa molar que pode ser material não reagido, biodiesel de maior massa molecular, biodiesel com estrutura diferente do identificado no evento anterior e/ou, produtos de polimerização ocorrida durante o evento. O quarto evento ocorre entre as temperaturas de 490

e 620 °C, com pico máximo em 550°C, correspondendo a um material de massa molecular muito alta ou estrutura molecular diferente.

Os intervalos das temperaturas de cada um destes eventos (Temperatura inicial e final), bem como temperatura máxima de cada evento e a porcentagem de conversão do biodiesel da espuma, considerada como sendo a perda de massa com máximo em 246 °C, e o resíduo final estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Dados termogravimétricos do biodiesel da espuma.

EVENTOS	T(°C)	T Max(°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
1	113 – 255	246	18,66	
2	255 – 376	321	57,70	5,08
3	376 – 490	420	10,56	
4	490 – 620	550	8,00	

Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Estes resultados indicam que para esta amostra de biodiesel, a reação ocorreu com aproximadamente 19% de conversão do ML em biodiesel. Este valor é satisfatório, quando comparado com a literatura que apresenta um percentual de conversão que vai aproximadamente de 4 a 27% de conversão para reações *in situ* destes materiais (DUFRECHE et al., 2007; MONDALA et al., 2009; REVELAME et al, 2009; BRARANTHIAJA et al., 2014).

Ainda abordando a Figura 33, observa-se que para o biodiesel do lodo, também ocorrem os mesmos eventos térmicos. O primeiro evento que ocorre na faixa de 100–264°C, com pico máximo em 227°C, corresponderia à decomposição do biodiesel. O segundo evento que ocorre na faixa de temperaturas de 264-377°C, com pico máximo em 325°C, corresponderia a ML não reagido. O terceiro que aparece como um ombro do segundo e pode ser, tanto biodiesel como ML não reagido de maior massa molecular e ou de diferente estrutura molecular.

O quarto acontece entre 476-698 °C, indicando a volatilização de compostos de alta massa molecular ou as impurezas não volatilizadas. Isto é justificado pela presença de grande parte da composição do ML (aproximadamente 57%), ser composto por graxa (HUYNH et al., 2012), fato também verificado neste trabalho e mostrado na Figura 24.

As perdas de massa do biodiesel do lodo com seus respectivos dados podem ser verificados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados termogravimétricos do biodiesel do lodo

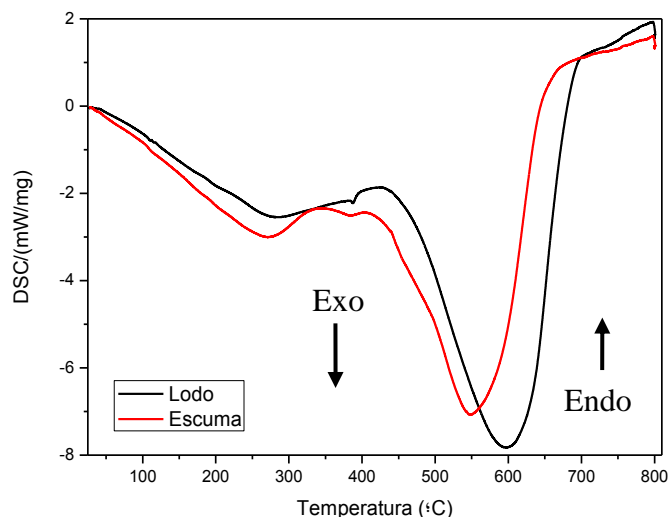
EVENTOS	T(°C)	T max (°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
1	100 – 264	227	29,20	
2	264 – 377	325	41,35	2,77
3	377 – 476	410	20,67	
4	476 – 698	635	6,01	

Fonte: Arquivo pessoal (2014).

Comparando os resultados pode-se perceber que a conversão foi maior para o biodiesel sintetizado a partir do ML do lodo que teve aproximadamente 29 % de rendimento/conversão em comparação com os 19 % obtido a partir do ML da espuma, valores acima dos descritos na literatura (DUFRECHE et al., 2007; MONDALA et al., 2009; REVELLAME et al., 2009; BHARATHIRAJA et al., 2014). Isto confirma que o lodo também é muito promissor como matéria prima para a produção de biodiesel.

Para analisar-se a decomposição dos compostos dos biodieseis pela energia liberada ou fornecida durante a realização da análise termogravimétrica, verificaram-se as curvas de DSC mostrada na Figura 34.

Figura 34: Curvas DSC dos biodieseis do lodo e da espuma.



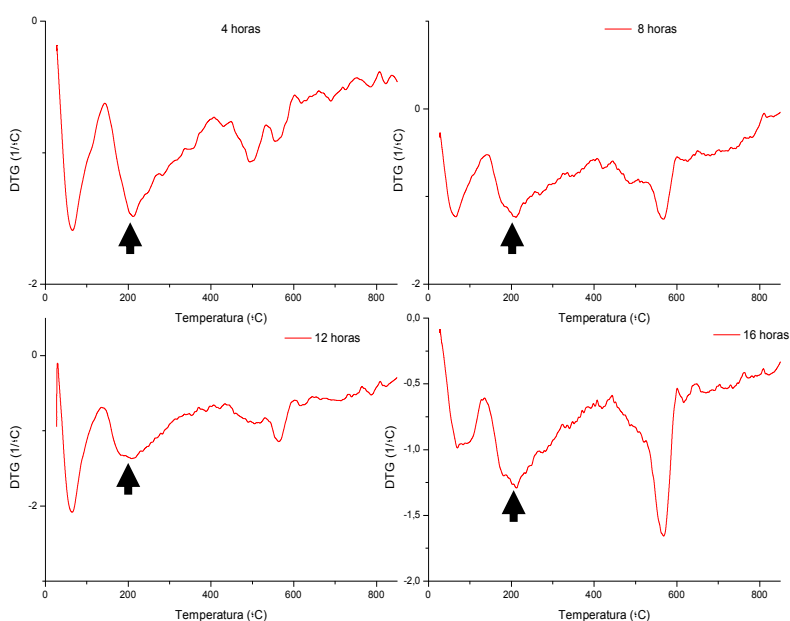
Nesta análise pode-se observar a ocorrência de eventos semelhantes nas amostras, porém com intensidades diferentes para cada um dos eventos. É possível verificar que ocorre um evento exotérmico até aproximadamente 275 °C, em ambas as amostras, porém com uma pequena diferença de intensidade no consumo de energia, sendo a intensidade menor para o

biodiesel do lodo, fato coerente com a existência de material de menor massa molar neste material como mostrado na caracterização do mesmo (Figura 29) que apresenta um ombro bem pronunciado. Logo em seguida, tem-se outro evento exotérmico que se estende até 427 °C, para o biodiesel de lodo e apresenta um pico mais definido em aproximadamente 400°C.

Para o biodiesel da espuma, este fenômeno ocorre de forma menos intensa até aproximadamente 407 °C e com o ponto de máximo próximo a 395 °C. Esta diferença pode ser justificada pela composição do ML do lodo ser diferente do da espuma, em relação aos tipos e massas molares dos triglicerídios presentes. No ultimo evento (endotérmico) que acontece, o biodiesel do lodo, novamente exige maiores energias (máximo em aproximadamente 596 °C) que o biodiesel da espuma (máximo em aproximadamente 547 °C). Comparando esta curva com a curva de TG (Figura 32) se nota que este evento ocorre sem perda de material, o que indica que este evento é a decomposição do material, anteriormente volatilizado.

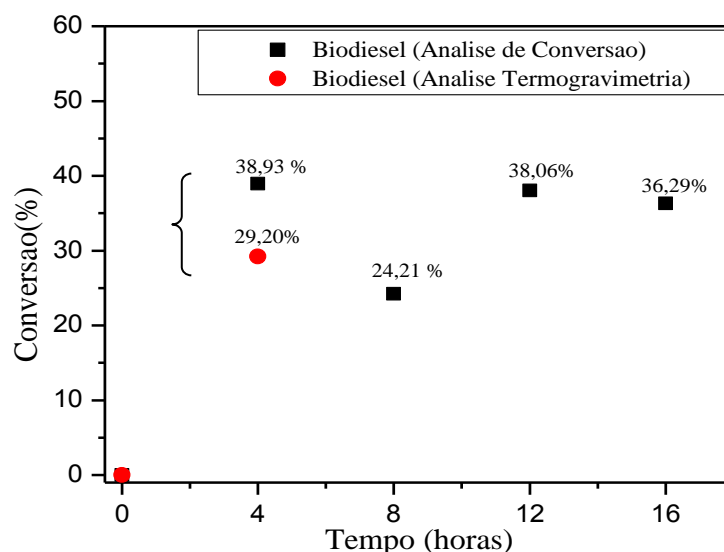
As temperaturas maiores para o lodo é justificada pelo fato deste material apresentar maior quantidade de graxas e/ou material de maior massa molecular em sua composição. A Figura 35 demonstra que a eficiência da síntese (conversão), depende do aumento do tempo da reação, mas este comportamento depende, também, da homogeneidade da porção que se usa para fazer a síntese e assim do tipo e da quantidade de material lipídico que ela contém.

Figura 35: Curvas DTG dos biodieseis do lodo de 4, 8, 12 e 16 horas



As perdas de massa destacadas com as setas na Figura 35 são atribuídas à degradação do biodiesel presente nas amostras, indicando de forma clara, o percentual de conversão ocorrido nos quatro tempos analisados. Para cada perda de massa dos biodieseis, foi calculado o percentual de conversão e os resultados foram plotados na Figura 36, demonstrando como ocorreu a variação de conversão para os quatro tempos analisados.

Figura 36: Percentual de conversão do ML do lodo em biodiesel.



Neste estudo que teve como objetivo verificar a conversão é possível observar que de, forma geral, a síntese se torna mais eficiente com o aumento do tempo de reação. Para o tempo de 4 horas foi comparado a conversão de dois biodieseis, um do próprio estudo da influencia do tempo na conversão e outro utilizado nas análises iniciais antes dessa tentativa de otimização. Os resultados confirmam a existência de heterogeneidade das amostras que levaram a uma grande diferença nos dois resultados (cerca de 25 % de diferença). Assim a análise em conjunto de todos os dados da figuram 36 indicam que ocorre um aumento de conversão com o tempo de reação e que os resultados são fortemente influenciados pela heterogeneidade das amostras usada, mas de forma geral mostram um aumento proporcional ao tempo com tendência de estabilização de 40 % de conversão após 12 horas de reação.

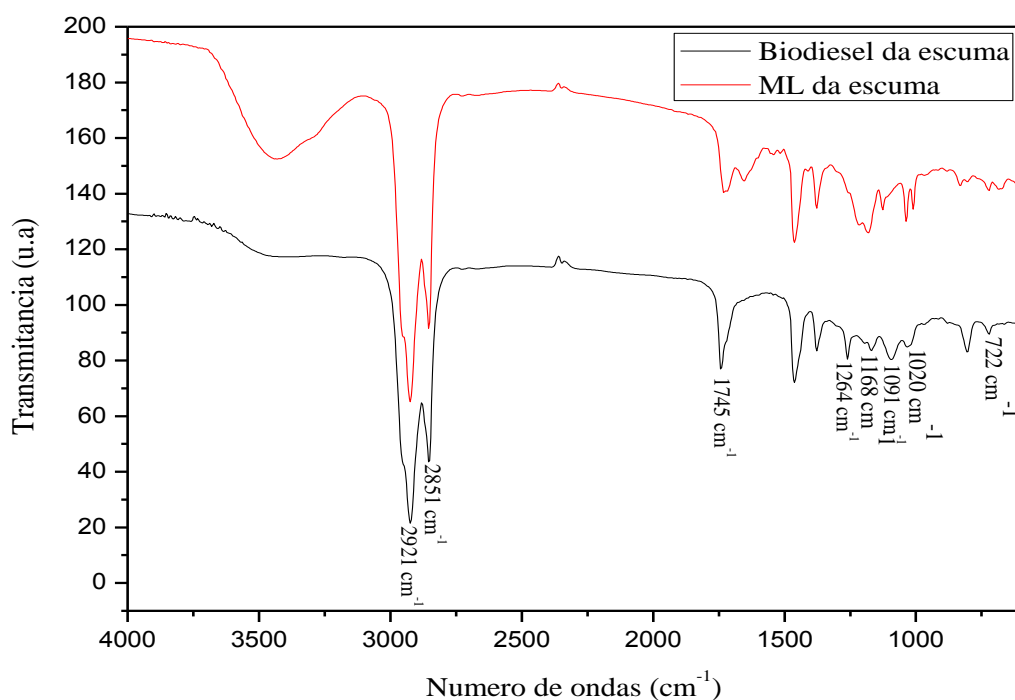
Devemos ressaltar que estes experimentos não foram repetidos e assim, não se tem uma média para os diversos tempos, sendo o resultado do tempo de 4 h interpretado como um efeito de heterogeneidade da amostra, típico de matrizes complexas como a que está sendo

usado, o que já foi demonstrado em outros trabalhos (SILVA, 2010) e será, também, mostrado nos resultados de RMN ^1H .

5.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A caracterização das ligações químicas dos materiais lipídicos e dos biodieseis foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho de FT-IR. A Figura 37 mostra o espectro no infravermelho do biodiesel e do ML da espuma.

Figura 37: Espectro de FT-IR do biodiesel e do ML da espuma na região de 4000 – 600 cm^{-1}



Ao comparar os espectros no infravermelho do biodiesel com o do óleo, observam-se diferenças nas intensidades e quantidades de bandas de transmitância, com maior frequência de bandas na faixa espectral situada entre 1400 a 600 cm^{-1} , visto que, essa região corresponde à faixa da impressão digital das amostras, onde cada substância apresenta um padrão específico de bandas de absorção.

As principais bandas de transmitâncias no espectro de infravermelho de FT-IR do biodiesel e do ML da espuma, estão mostradas na Tabela 9 com a devida interpretação

funcional de cada banda de acordo com a literatura (MELO, 2010; SANTOS, 2010; MOURA, 2010; ALISKE, 2010; SILVA, 2010 e 2011; BRITO, 2011 e PINTO, 2014).

Assim, de acordo com a literatura, a presença das bandas que caracterizam os ésteres metílicos está nas regiões próximas às bandas de 2924 e 2853 cm^{-1} (C-H), 1735 a 1743 cm^{-1} (C=O), 1264 e 1170 cm^{-1} (C-C(=O)-), 1015 cm^{-1} (O-C-C, do éster) e 721 cm^{-1} (C-H).

Estas bandas aparecem claramente na Figura 37, destacando os picos da amostra do biodiesel que estão bem definidos, confirmando que houve a conversão em biodiesel.

Tabela 9: Principais bandas de transmitâncias (cm^{-1}) no espectro de infravermelho de FT-IR do ML e do biodiesel da espuma e suas interpretações.

REGIÕES (CM^{-1})	GRUPO FUNCIONAL	INTERPRETAÇÃO
2921	C-H	Estiramento assimétrico de grupos metileno
2851	C-H	Estiramento simétrico de grupos metil
1745	C=O	Estiramento da carbonila
1264	C = O	Estiramento característico dos triglicerídios e dos ésteres
1091	C – O	Deformação axial da ligação C – O
722	C-H	Deformação fora do plano

Fonte: Arquivo pessoal (2014)

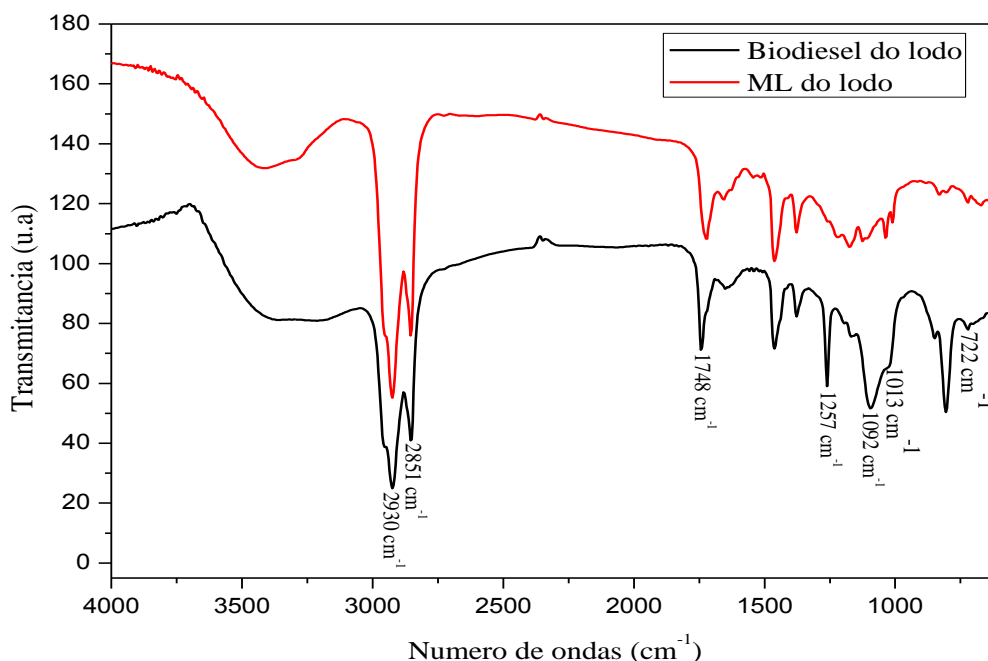
As bandas na região de 2921 e 2851 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação C-H de grupos metileno e metil.

Na região de 1745 cm^{-1} observa-se uma banda mais intensa no espectro do biodiesel, podendo ser atribuído a vibração de estiramento da carbonila (C=O), característica dos ésteres (MELO, 2010; SANTOS, 2010; BRITO, 2011; PINTO, 2014). Entre 1264 e 1168 cm^{-1} , encontram-se o estiramento C = O característico dos triglicerídios e dos ésteres (MOURA,

2010). Em 1091 cm^{-1} , atribui-se as vibrações de deformação axial da ligação C – O (ALISKE, 2010) e na região de 722 cm^{-1} , corresponde à deformação fora do plano da ligação C – H (SILVA, 2010).

Os espectros de infravermelho de FT-IR do biodiesel e do ML do lodo, também foram realizados, e os resultados estão demonstrados na Figura 38.

Figura 38: Espectro de FT-IR do biodiesel e do ML do lodo na região de $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$



Observa-se que são semelhantes aos das amostras da espuma e apresentam praticamente as mesmas bandas nas mesmas posições dentro do erro do aparelho de $\pm 4\text{ cm}^{-1}$. A Tabela 10 mostra as principais bandas de transmitâncias do biodiesel e do ML do lodo, e deixa bem claro a semelhança das amostras, comprovando que houve transesterificação destes materiais.

Deve-se ressaltar que algumas das bandas típicas de biodiesel já aparecem nos espectros do ML, o que confirma os dados de índice de acidez e ácidos graxos livres encontrados e os dados da literatura que neste material já existe ésteres, aldeídos, cetonas (SILVA, 2010).

Tabela 10: Principais bandas de transmitâncias (cm^{-1}) no espectro de infravermelho de FT-IR do biodiesel do lodo e suas interpretações.

REGIÕES (CM^{-1}) LODO	GRUPO FUNCIONAL	INTERPRETAÇÃO
2930 e 2851	C-H	Estiramento assimétrico de grupos metileno
1748	C=O	Estiramento da carbonila
1257	C = O	Estiramento característico dos triglicerídios e dos ésteres
1092	C - O	Deformação axial da ligação C - O
722	C -H	Deformação fora do plano

Os dados da tabela deixam mais explícito à semelhança entre os biodieseis. Isso mostra que ambas as amostras possuem características parecidas, apesar da diferença do local de origem, lembrando que o material da espuma foi coletado na parte superficial dos tanques e o do lodo, nas caçambas de armazenamento dos resíduos sólidos oriundo do tratamento do esgoto. Os dados também mostram a presença de biodiesel, já que segundo a literatura a presença das bandas que caracterizam os ésteres metílicos nas regiões próximas as bandas de 2924 e 2853 cm^{-1} (C-H), 1735 a 1743 cm^{-1} (C=O), 1245 , 1195 e 1170 cm^{-1} (C-C(=O)-), 1015 cm^{-1} (O-C-C, do éster).

5.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Próton (RMN ^1H)

A quantificação por RMN ^1H foi empregada para determinar a formação de ésteres, na reação da transesterificação *in situ* dos materiais lipídicos. Como as amostras são compostas

por uma mistura de várias substâncias (SILVA, 2010), a identificação de cada hidrogênio não foi possível, mas é possível destacar algumas faixas de deslocamento químico característico, conforme está abordado na Tabela 11.

Tabela 11: Regiões espectrais, segundo os deslocamentos químicos para os núcleos de ^1H .

Espécie	δ (ppm)
Aromáticos Totais	6,3 – 9,3
Alifáticos Totais	0,5 – 4,5

Fonte: Silva (2010).

As Figuras 39 e 40 demonstram os espectros de RMN H^1 do material lipídico e do biodiesel da espuma respectivamente.

Figura 39: Espectros de RMN H^1 do material lipídico da espuma.

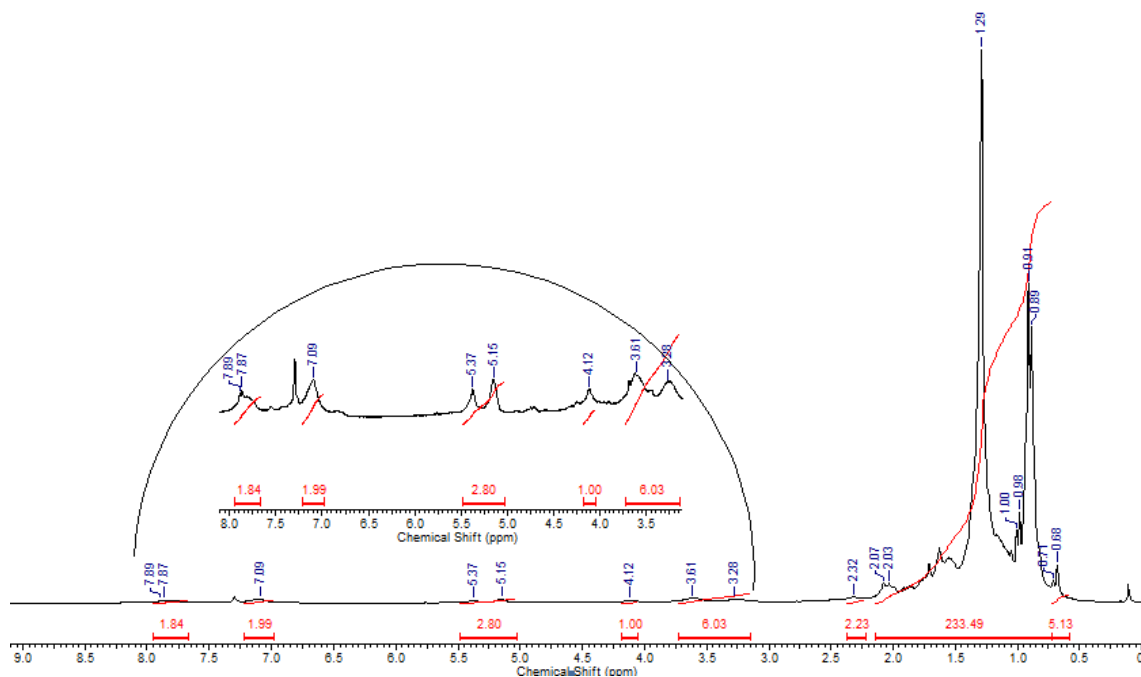
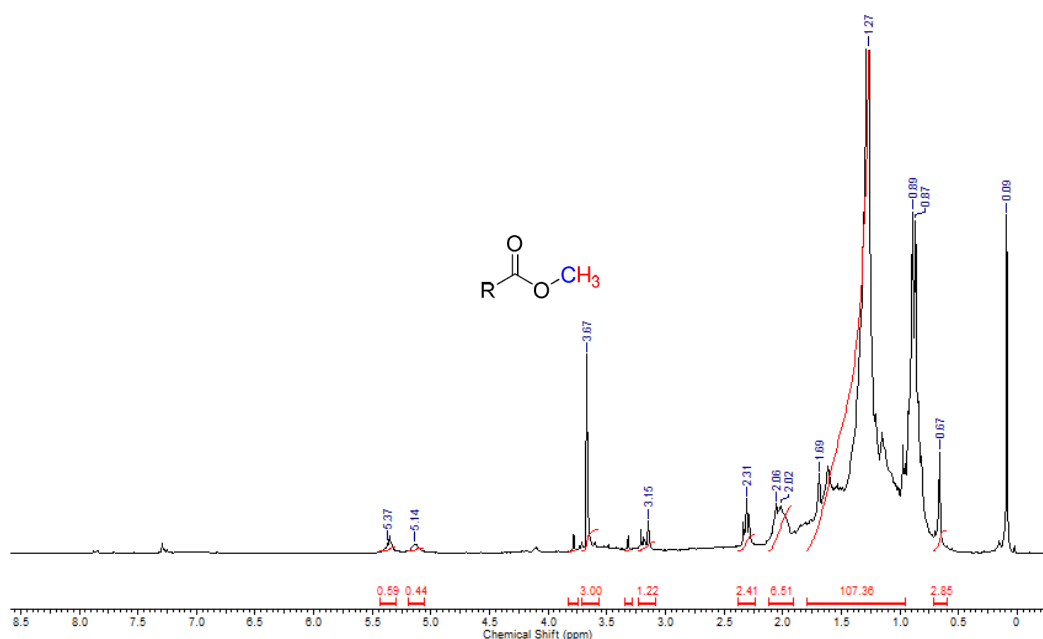


Figura 40: Espectros de RMN H^1 do biodiesel da escuma.



Observa-se nas Figuras 39 e 40, a maior concentração de hidrogênios na região de menores deslocamentos químicos, região dos alifáticos totais. Isto permite afirmar, que a maior parte dos compostos presentes nas amostras, não possui anéis aromáticos. O pico $\delta = 0.9$ ppm, ocorre pela presença do alquil metil de ésteres (HORST et al., 2009). Os sinais entre $\delta = 0.5 - 2.0$ ppm, correspondem a hidrogênios do grupo R-O-H (SILVA, 2010). O de $\delta = 5.3$ ppm, esta relacionado a 1H localizado na/ou perto da ligação dupla, dos ésteres metílicos.

A presença de sinal na posição próxima a $\delta = 3.6$ ppm é indicativo da presença de ésteres (ROSSET, 2011; KOLLAR, 2012). Esse sinal aparece claramente na Figura 40 e apenas fracamente no ML (como mostrado no espectro ampliado na Figura 39) fato que indica claramente que houve transesterificação do material. A presença do pico no ML confirma as informações do FT-IR e da literatura que apontam para a presença de outros compostos, no caso ésteres no ML. Ao observar as Figuras 39 e 40, é possível verificar que a maioria dos eventos se repete quase sempre nas mesmas regiões, porém, com intensidades diferentes.

Devido à composição das amostras (ML e Biodiesel) não serem puras, aparecem outros sinais que são atribuídos a presença destes outros materiais lipídicos não identificados e quantificados neste trabalho. Assim a quantificação da conversão via RMN H não pode ser feita neste trabalho, já que não se sabe a quantidade de éster que já existia no material antes da reação de transesterificação.

As Figuras 41 e 42 demonstram os espectros de RMN H^1 do material lipídico e do biodiesel do lodo respectivamente.

Figura 41: Espectros de RMN H^1 do material lipídico do lodo.

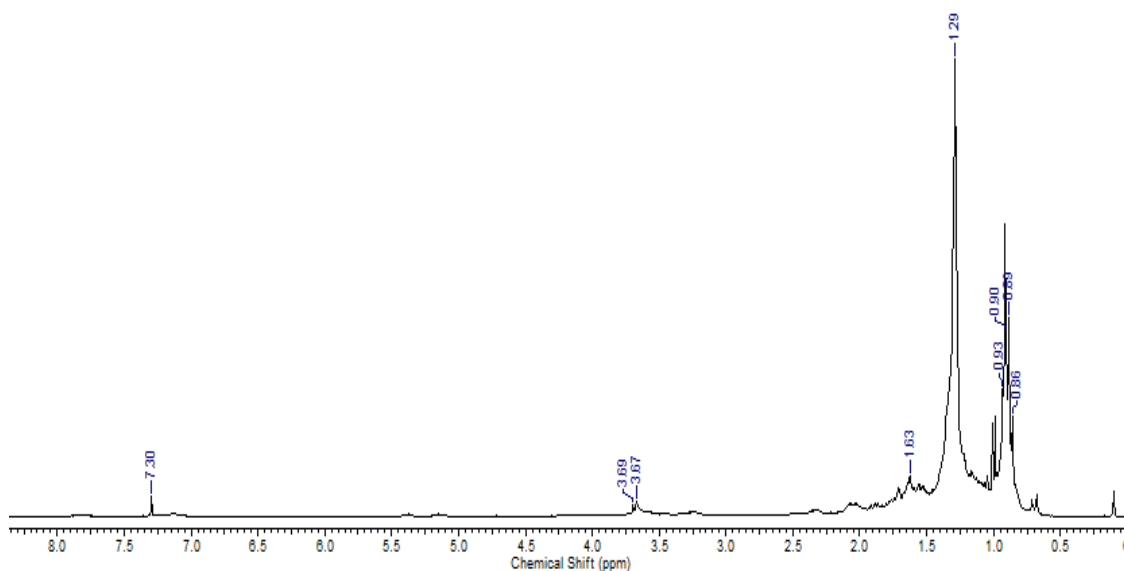
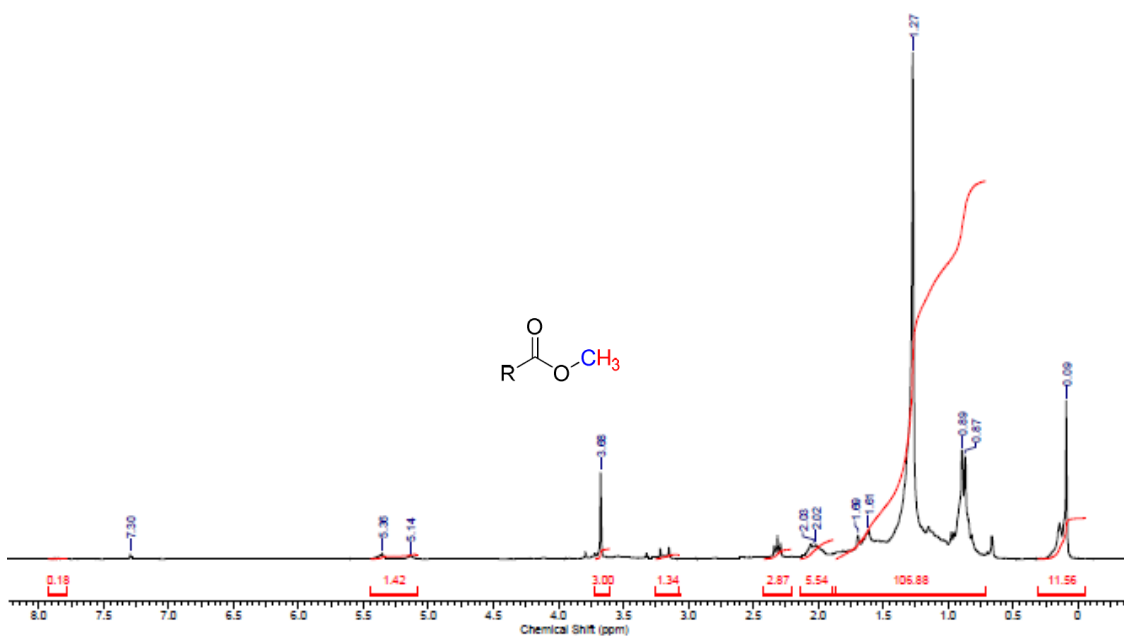


Figura 42: Espectros de RMN H^1 do biodiesel dolodo.



Os resultados são semelhantes aos obtidos para os materiais derivados da espuma e comprovam a formação do biodiesel pela presença do sinal na região de $\delta = 3,67$ ppm, região que caracteriza a formação de ésteres. (ROSSET, 2011; KOLLAR, 2012)

Ao comparar os gráficos dos materiais lipídico (espuma e lodo) com o dos biodieseis de espuma e lodo, verifica-se que houve um aumento significativo da intensidade dos picos na região $\delta = 3,67$ ppm, confirmando que houve a transformação do material lipídico em biodiesel. Este sinal é ainda mais intenso para o biodiesel de lodo confirmando o resultado de TG/DTG (Tabelas 6 e 7) que mostrou uma conversão mais eficiente para este material.

Capítulo VI

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A utilização dos resíduos sólidos das ETE's é uma fonte de matéria prima viável para a produção de biodiesel em virtude da sua disponibilidade constante, baixo custo e responsabilidade socioambiental;
- Após o processo de purificação das amostras, constatou-se que para o material desidratado a extração resultou em maior rendimento de ML, sendo o mesmo, por esse motivo o empregado para a obtenção do biodiesel.
- O resíduo sólido de esgoto que apresentou melhor percentual de material lipídico foi a espuma desidratada com aproximadamente 6% (m/m);
- O teor do material lipídico extraído e as suas características físico-químicas dependem do método de extração e do solvente ou mistura de solvente utilizado;
- O método que apresentou a maior eficiência na extração de ML foi o de Bligh & Dyer;
- Os ML obtidos dos resíduos de esgoto apresentam características marcantes como alta viscosidade e acidez, o que requer seu pré-tratamento, modificações das condições de síntese e ou uso da síntese *in situ* para a sua transesterificação;
- Apesar de apresentar menor porcentagem de material lipídico, a utilização do lodo como matéria prima na produção do biodiesel é viável pelo fato de ser produzido em maior quantidade e seu processamento eliminar a etapa de secagem inicial da amostra na produção do biodiesel.
- A obtenção de biodiesel pela transesterificação *in situ* com catálise ácida, foi feita com sucesso e confirmada pelas técnicas de TG/DTG, FT-IR e RMN ¹H.
- O biodiesel foi obtido misturado a outros compostos orgânicos que influenciam na sua qualidade, sendo necessário otimizar o processo de síntese para aumentar o rendimento/conversão do biodiesel e diminuir a presença desses compostos.
- O produto obtido não obedece as das normas de qualidade dos biocombustíveis da ANP, o que torna necessário a verificação de alternativas que possam adequar esse biodiesel a essas normas, deixando aberta a oportunidade de se estudar a mistura do biodiesel

de esgoto a outros tipos de biodieseis, como forma de solucionar esse aspecto negativo do biodiesel de esgoto;

➤ Considerando que o aumento do tempo de reação resultou em um aumento de $\pm 35\%$ na eficiência no processo de síntese, fica a oportunidade de analisar a otimização do processo com outros tipos de catalisadores, razão óleo/metanol, % de catalisadores ou por outros métodos que utilizem equipamentos (microondas), no intuito de reduzir os custos de produção;

➤ Tendo em vista a importância de se procurar novas tecnologias para o reaproveitamento dos resíduos sólidos, o emprego dos resíduos das ETE's para a produção de biodiesel se mostra como uma das soluções que poderiam ser desenvolvidas e aplicadas para o cumprimento da Política Nacional dos Resíduos Sólidos;

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa, nota-se a necessidade de novos estudos que possam otimizar os resultados para que os biocombustíveis atendam os requisitos de qualidade da normatização brasileira. Como sugestões, é proposto que:

- O processo da síntese seja analisado modificando as concentrações do catalisador e da razão etanol/metanol, assim como, o emprego de outros catalisadores;
- A separação do biodiesel das impurezas do material obtido no processo da transesterificação *in situ*, para verificação da qualidade desse biocombustível puro;
- O emprego da hidroesterificação como forma de separar as impurezas do material lipídico e produzir biodiesel de melhor qualidade;
- Utilizar a técnica com microondas no processo de síntese, como alternativa de diminuir o tempo de reação/ou aumentar a eficiência do processo;
- Examinar sua qualidade e estabilidade termoxidativa em função do tempo de estocagem como também, da temperatura de envelhecimento.

7. TRABALHOS APRESENTADOS E PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS.

- BARROS, H.S.; VALE, H.C.; MELO, J.A.P.; SANTOS, A.G.D.; SOUZA, L.D. **Reaproveitamento do óleo presente na espuma de esgoto para a produção de biodiesel.** Anais do XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2014. Natal.
- BARROS, S.B.; SOUSA, L.V.; SOUZA, L.D. **Aquecimento global: mitos sobre o aceleramento antropogenico.** Anais do 3º Encontro Nacional de Química, 2014, Mossoró.
- BARROS, H.S.; SANTOS, A.G.D.; SOUZA, L.S. **Viabilidade do uso da espuma de esgoto como matéria prima para a produção de biodiesel.** Anais do 7º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2013. Aracajú.
- BARROS, H.S.; SOUSA, L.V.; SANTOS, A.P.B. SOUZA, L.D. **Efeito do método de extração de material lipídico presente na espuma e no lodo do esgoto da estação de tratamento do Baldo em Natal-RN.** Anais do 2º Encontro Nacional de Química. 2013, Mossoró.
- BARROS, H.S.; MAIA, C.E.M.; SOUZA, L.D. **Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel.** Anais do 1º Encontro Nacional de Química, 2012, Mossoró.

Trabalhos Publicados em periódicos.

- BARROS, H.S.; MAIA, C.E.M.; SOUZA, L.D. **Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel.** Revista eletrônica de Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade. (ISSN: 2317-4978).

Trabalho submetido e aceito para publicação em periódicos.

- BARROS, S.B.; SOUSA, L.V.; SOUZA, L.D. **Aquecimento global: mitos sobre o aceleramento antropogenico.** Revista eletrônica de Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade. (ISSN: 2317-4978)

Trabalho submetido para publicação em periódicos.

- BARROS, H.S.; SOUSA, L.V.; SANTOS, A.P.B. SOUZA, L.D. **Efeito do método de extração de material lipídico presente na espuma e no lodo do esgoto da estação de tratamento do Baldo em Natal-RN.** Revista eletrônica Holos. (ISSN: 1807-1600)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-MONEIM, M.R.A.; EMAD A.S.; SANAA M.M.S. **Enhancement of biodiesel production from different species of algae**. Revista Grasas y Aceites.v. 61. 2010. p. 416-422.

ALISKE, M.A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba, 2010.

ALMARALES, A.; CHENARD, G.; ABDALA, R.; GOMES, D.A.; REYES, Y.; TAPANES, N.O. **Hydroesterification of nannochloropsis oculata microalga's biomass to biodiesel on Al_2O_3 supported Nb_2O_5 catalyst**. Revista Natural Science.Vol. 4. 2012. p. 204-210.

ALMEIDA, A.A.F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba – UFPB. 2007.

ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A. KOCA, A. GÜRÜ, M. **Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends**. Revista Bioresource Technology. v. 98. n. 8. 2007. p. 241-246.

AMARAL. F.M. **Uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C na análise de uvas e vinhos brasileiros**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Florianópolis. 2005.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução CNPE N° 6, de 16.9.2009 – DOU 26.10.2009**. Disponível

em:<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x=\\$nc=4231](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x=$nc=4231)>. 2009.

BARBIERI, J.C. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. 1 ed. editora Saraiva. São Paulo. 2004.

BARBOSA, G. N.; PASQUALETTO, A. **Aproveitamento do óleo residual de frituras na produção de biodiesel. MP ouve a Academia: técnicas à atuação ambiental**. Ministério Público de Goiás. Goiânia, 2010.

BARRETO, E. J. Fagundes, CONZALEZ, W. de Araújo, et al. Biodiesel e óleo vegetal in natura:soluções energéticas para a Amazônia. **Programa luz para todos**. Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2008.

BARROS, H.S.; MAIA, C.E.M. ; SOUZA, L.Z. **Extração do óleo presente na espuma de esgoto para uso na produção de biodiesel**. Revista Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade. v. 2, 2013. p. 42-48.

BERCHMANS, H.J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids**.Revista Bioresource Technology.v. 99. 2008. p. 1716-1721.

BERNNAMOUN, L. **Solar drying wastewater sludge: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews.16. 2012. p. 1061-1073.

BERTOLDI, M.R. **Da conferência de Estocolmo à conferência mundial sobre desenvolvimento sustentável: 30 anos de proteção internacional da biodiversidade.** Revista Internacional de Direito e Cidadania.n.7, 2010. p. 109-121.

BHARATHIRAJA, B.; YOGENDRAN, D.; KUMAR, R.R.; CHAKRAVARTHY, M.; PALANI, S. **Biofuels from sewage sludge –A review.** Chem Tech Research. v. 6, n. 9, 2014. p. 4417 – 4427.

BIODIEESESELBR. COM. **Óleo de fritura usado.** 2014. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleo-fritura-usado.htm>>.

BOTELHO, C.A.V.A. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura.** Dissertação (Mestre em Ciências). Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2012.

BRAGA, J.M.F. **Análise da viabilidade econômica da integração de sistemas de célula a combustível, nas plantas de cloro-soda, para utilização do hidrogênio gerado no processo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2009.

BRASIL, Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** Brasília, 2005.

BRASIL. **Decreto Nº 6.514, de 22 de julho de 2008. Infrações e sanções administrativas ao meio ambiente. Presidência da República.** Brasília. 2008.

BRITO, I.A.O. **Análise das interações moleculares em blendas sintéticas tipo biodiesel/diesel por espectroscopia dielétrica e vibracional de absorção na região do infravermelho.** Dissertação (Mestre em Química). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto-SP. 2011.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica.** 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006.

BRUM, A.A.S. **Métodos de extração e qualidade da fração lipídica.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo - ESALQ/USP. Piracicaba, 2004.

CAERN – Companhia de Águas e Esgoto do Rio Grande do Norte. 2013. Disponível em:<<http://www.caern.rn.gov.br/Conteudo.asp?TRAN=ITEM&TARG=1164&ACT=&PAGE=0&PARM=&LBL=Programas>>.

CARDOSO, R.R.; HAMZA, V.M.; ALFARO, C. Geothermal resource base for South America: a continental perspective. **Proceedings World Geothermal Congress 2010.** Indonésia. 2010.

CERPCH - Centro Nacional de Referência em Pequenas Centrais Hidrelétricas.. **Série energias renováveis**. Ministério de Minas e Energia – MME. 2007.

CETESB – **Dióxido de enxofre**. Ficha de Informações Toxicológicas. São Paulo, 2012. Disponível

em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/dioxido_de_enxofre.pdf>

CETESB - **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**. Governo do Estado de São Paulo – Secretária do Meio ambiente, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2011.

CHAUÍ, M. Natureza, cultura, patrimônio ambiental. In: DUARTE, A.I. (Cord.) **Meio Ambiente: patrimônio cultural da USP**. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo. Comissão de Patrimônio Cultural, 2003.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Dissertação (Desenvolvimento de Tecnologia). Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. Curitiba. 2006.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova.v. 23. n. 4. 2000. p. 531-537.

CRNKOVIC, P.M.; POLITO, W.L. **O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão**. Revista Química Nova.v. 27. n. 1. 2004. p. 58-61.

CUNHA, M.E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas de matérias primas: sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS. Porto Alegre, 2008.

DIB, F. Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, 2010.

DIYA’UDDEEN, B.H.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W.; CHAKRABARTI, M.H. **Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: a review**. Revista Process Safety and Environmental Protection.n.90. 2012. p. 164-179.

DOUGLAS, T. “Green” hydro Power: understanding impacts, approvals, and sustainability of run-of-river independent power projects in British Colimbia. **Watershed Watch Salmon Society**. 2007. Disponível em:<<http://www.watershed-watch.org/>>.

DRUMM, F.C.; GERHARDT, A.E.; FERNANDES, G.D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M.S.; KEMERICH, P.D.C. **Poliuição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital. v.18 n.1, 2014. p. 66-78.

DUFOUR, J.; IRIBARREN, D. **Life cycle assessment of biodiesel production from free fatty acid-rich wastes**. Revista Renewable Energy.n.38. 2012. p. 155-162.

DUFRECHE, S.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T.; SPARKS, D.; ZAPPI, M.; ALLEY, E. **Extraction of lipids from municipal wastewater microorganisms for production of biodiesel.** Revista Amer Oil Chem Soc. 84. 2007. p. 181-187.

DWECK, J. SAMPAIO, C.M.S. **Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v.75. 2004. p. 985-391.

FAIRCHILD, T.R. A terra: Passado, Presente e Futuro. In. TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra.** 2ª reimpressão. São Paulo. 2003.

FELÍCIO, R.A. **A verdade:** farsa do aquecimento global atrasa o desenvolvimento da Amazônia. Revista do sistema FAEPA/SENAR/FUNDEPEC/AMZÔNIA RURAL. ed. especial. 2012. p. 19.

FORNARO, A. **Águas de chuva:** conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? Revista USP. n. 70. 2007, p. 78-87.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE E.H. **Transesterification kinetics of soybean oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 63. n. 10. 1986. p. 1375-1380.

FREITAS, L.S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de sementes de uva e caracterização química dos compostos extraídos.** Tese (Doutorado em Química). Porto Alegre, 2007.

GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G. **Thermal stability studies of some cerrado plant oils.** Journal Thermal Analysis Calorimetry. vol. 87. 2007. p. 645-648.

GARCIA, C.M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas. 2006.

GEMMA, V.; BAUTISTA, L.F.; RODRÍGUES, R.; GUTIÉRREZ, F.J.; SÁBADA, I.; RUIZ-VÁZQUEZ, R.M.; TORRES-MARTÍNEZ, S.; GARRE, V. **Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus.** Biochemical Engineering Journal. v. 48. 2009. p. 22-27.

GIRISHA, S.T.; RAVIKUMAR, K.; MRUNALINI,; GIRISH, V. **Lipid extraction for biodiesel production from municipal sewage water sludge.** Revista Pelagia Research Library. v. 1, 2014. p. 242-249.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energias renováveis: um futuro sustentável.** Revista USP. n. 72. 2006. p. 6-15.

GOMES, A.F. **Extração e caracterização do material lipídico e biodiesel microalgal proveniente da *Monoraphidium sp.*** Dissertação (Mestrado de Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. 2013.

GOMES, M.M.R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

GONÇALVES, J.C. **Homem-Natureza: uma relação conflitante ao longo da história.** Revista Multidisciplinar da UNIESP.nº. 6, 2008. p. 171-177.

GUARIEIRO, L.L.N.; VASCONCELOS, P.C.; SOLCI, M.C. **Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão.** Revista Virtual de Química. v.3 n.5, 2011. P. 434-445.

HARRINGTON, K.J.; D'ARCY-EVANS, C. **Transesterification in situ of sunflower seed oil.** Industrial & Engineering Chemistry Product Research and development.24 (2). 1985. p. 314-318.

HIERB, M. **Water vapor rules the greenhouse system.** 2006. Disponível em:<[HTTP://mysite.verizon.net/mhierb/WVfossil/greenhousedata.html](http://mysite.verizon.net/mhierb/WVfossil/greenhousedata.html)>

HORST, M.; URBIN, S.; BURTON, R.; MACMILLA, C. **Using proton nuclear magnetic resonance as a rapid response research tool for methyl ester characterization in biodiesel.** Revista Lipid Technology. v. 21 n. 2. 2009. p. 1-3.

HUYNH, L.H.; NGUYEN, P.L.T.; HO, Q.P.; JU, Y. **Catalyst-free fatty acid methyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition.** Bioresource Technology. 123. 2012. p. 112-116.

IONASHIRO, M.G. **Fundamentos da termogravimetria, análise diferencial, calorimetria exploratória diferencial.** São Paulo, Giz Editorial. 2005. p. 80.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC-TAR 2001. **Climate Change 2001: the scientific basis.** Contribution of working group I: Advancing Our Understanding. Cambridge University Press

IVERSON, S.J.; LANG, S.L.C.; COOPER, M.H. **Comparison of the bligh and dyer and folch methods for total lipid determination in a broad range of Marine tissue.** In Lipids, v. 36, n. 11, 2001. p. 1283-1287.

JESUS, E.F.R. **A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológico.** Revista Sitientibus.n. 14, 1996. p.143-153.

LI, A.; NGO T.P.N.; YAN, J.; TIAN K. LI Z. **Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease.** Bioresource Technology. v.114. 2012. p. 725-729.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. **Production of biodiesel from *Jatropha Curcas L.* oil.** Computers and Chemical Engineering. v. 33. 2009. p. 1091 – 1096.

KARGBO, D.M. **Biodiesel production from municipal sewage sludges.** Energy & Fuels. v. 24. 2010. p. 2791-2794.

KIEHL, J.T.; TRENBERTH, K. **Earth's annual global mean energy budget.** Bulletin of the American Meteorological Society.v. 78. n. 2. 1997. p. 197-208.

KOLLAR, S.R.M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para análises de biodiesel por RMN – ¹H 1,40T.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília – UNB. Brasília. 2012.

KWON, E.E; YI, H; KWON, H.H. **Urban energy mining from sewage sludge.** Revista Chemosphere.v. 90. 2013. p. 1508-1513.

LAGO, A.A.C. **Estocolmo, Rio, Joanesburgo. O Brasil e as três conferências ambientais das Nações Unidas.** Ministério das Relações Exteriores. Instituto Rio Branco – IRBR. Brasília, 2006.

LEAL, G.C.S.G. **O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano.** Revista eletrônica Qualitos.n.1, v. 7. 2008. p. 1-11.

LEÃO, L.S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nítrico.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2009.

LI, H.; PORDESIMO, L.; WEISS, J. **High intensity ultrasoun-assisted extraction of oil from soybeans.** Food Research International.v. 37. 2004. p. 731-738.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Revista Química Nova. v. 32, n. 6, 2009. p. 1596-1608.

LUND, J.W.; FREESTON, D.H.; BOYD, T.L.**Direct utilization of geothermal energy 2010 worldwide review. Proceedings World geothermal Congress 2010.** Geothermics. v.40. 2011. p.159-180.

MAHAMUNI, N.N.; ADEWUYI, Y.G. **Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor.** Revista energy & Fuels. v. 23, 2009. p. 2757-2766.

MATOS, C.R.A. **Cadernos de educação ambiental: etanol e biodiesel.** Governo do Estado de São Paulo – Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo. 2012.

MAZUMDAR, P.; BORUGADDA, V.B.; GOUD, V.V.; SAHOO, L. **Physico-chemical charecteristics of Jatropha curcas L. of North East India for exploration of biodiesel.** Revista SciVerse Science Direct.v. 46. 2012. p. 1245-1251.

MCLEAN, J. Fallacies about Global Warming. **Science & Public Policy Institute.** 2007. Disponível em:<
<http://scienceandpublicpolicy.org/images/stories/papers/originals/mclean/agwfallacies.pdf>>.

MELO, M.L.S. **Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (*Carica Papaya L.*): uma fonte não**

convencional. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal da Paraíba – UFPB. João Pessoa. 2010.

MILLI, B.B.; GRIPA, D.C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M.O.D. **Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal.** Enciclopédia Biosfera.v. 7. n. 12. 2011. p. 1-26.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Energia Maremotriz.** Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/energia-maremotriz>>. Brasília, 2014.

MME - Ministério de Minas e energia. **Balanco Energético Nacional 2014.** Relatório Síntese- ano base 2013. Disponível em:<https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel B6 já pode ser encontrado nos posto.** Disponível em:<http://www.mme.gov.br/mme/noticias/destaque1/destaque_494.html>. Acessado em: 2014.

MOLION, L.C.B. **Aquecimento Global, El Niños, manchas solares, vulcões e oscilação decadal do Pacífico.** Revista Climanalise.ano 3, n. 1. 2005. p. 1-5.

MONDALA, A.; LIANG, K.; TOGHIANI, H.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, T. **Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges.** Revista Bioresource Technology. 100, 2009. p. 1203-1210.

MOREIRA, L.C.O. **Comparação entre os poluentes atmosféricos e ruídos emitidos por uma caldeira flamatubular movida a gás natural e a óleo combustível BPF 2A.** Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS. Campo Grande-MS, 2007.

MOTHÉ, C.G; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo: 2002.

MOURA, B.S. **Transesterificação alcalina de óleos vegetais para a produção do biodiesel: avaliação técnica e econômica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

MOURA, K.R.M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccb) e a avaliação da estabilidade térmica.** Tese (Doutorado em química). Universidade Federal da Paraíba-UFPB. João Pessoa. 2008.

MURRAY, D. **Ethanol's Potencial: Looking Beyond corn.**Earth Policy Institute. 2005. Disponível em:<http://www.earth-policy.org/plan_b_updates/2005/update49>.

OLIVEIRA, L.B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2004.

OLKIEWICZ, M.; FORTUNY, A.; STÜBER, F.; FABREGAT, A.; FONT, J.; BENGUA, A.C. **Evaluation of different sludges from WWTP as potential source for biodiesel production.** SciVerse ScienceDirect.42. 2012. p. 634-643.

ORHAN, B.S.; SENER, B.; ATICI, B. **Fatty acid distribution in the lipid extracts of various algae.** Chemistry of Natural Compounds.v. 39. n. 2. 2003. p. 167-170.

PARENTE, E. J. de Sá. **Biodiesel: uma aventura tecnológica numa país engraçado.** Fortaleza, CE. Tecbio, 2003.

PASSOS, P.N.C. **A conferência de Estocolmo como ponto de partida para a proteção internacional do meio ambiente.** Revistas Direitos Fundamentais& Democracia.v.6, 2009. p.1-25.

PAVAN, M.C.O. **Geração de energia a partir de resíduos sólidos urbanos: avaliação e diretrizes para tecnologias potencialmente aplicáveis no Brasil.** Tese (Doutor em Energia). Universidade de São Paulo – USP. 2010.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; JAMES, R. **Introdução à Espectroscopia.** Tradução de: BARROS. P. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PIGHINELLI, A.L.M.T. **Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais.** Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas-UEC. Campinas, 2010.

PINTO, V.L. **Efeito do envelhecimento na degradação termoxidativa do sebo bovino e seus biocombustíveis via análise de UV-VIS.** Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN. Mossoró, 2014.

POKOO-AIKINS, G.; HEATH, A.; MENTZER, R.A.; MANNAN, M.S.; ROGERS, W.J.; EL-HALWGI, M.M. **A multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel.** Journal of Loss Prevention in the Process Industries. v.23, 2010. p. 412-420.

QUESSADA, T.P.; GUEDES, C.L.B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B.F.; GALÃO, O.F. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisadores ácido.** Enciclopédia Biosfera.vol. 6, n.11, 2010. p. 1-25.

REBOUÇAS, R.F.C. **Estudo do teor de lipídios e avaliação dos resíduos das algas marinhas: *Gracilaria caudata*, *Gracilaria birdiae*, *Gracilaria domingensis* para preparação de biodiesel e biofertilizante.** Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN. Mossoró, 2013.

REMONATTO, D. **Glicerólise enzimática de óleos vegetais assistida por ultrassom em meio livre de solvente orgânico sob agitação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Florianópolis, 2013.

RENDLEMAN, C.M.; SHAPOURI, H. **New Technologies in ethanol production.** United States Department of Agriculture-USDA. 2007.

REPORTERBRASIL. **Os impactos da soja na safra 2009/10**. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. 2010. Disponível:<
http://reporterbrasil.org.br/estudo_soja_cma_reporter_brasil_2010.pdf>.

REVELLAME, E.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W.; HOLMES, W.; ALLEY, E. **Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification**. J Chem Technol Biotechnol. 85. 2009. p. 614-620.

RIBEIRO, L.F. **Uso de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de ácidos graxos em linhaça dourada e marrom**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba, 2012.

RODRIGUEZ, J.M.M.; SILVA, E.V. **Educação Ambiental e Desenvolvimento Sustentável: problemática, Tendências e Desafios**. ed. UFC, 2009. p. 241.

ROSSET, I.G. **Produção de biodiesel empregado biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação (Mestre em Físico-Química). Universidade de São Paulo-USP. São Carlos. 2011.

SANTOS, A.G.D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN. Natal, 2010.

SARDICA, J.M. Eric Hobsbawm e os factores de gênese da Revolução Industrial inglesa. **Penélope - Fazer e Desfazer a História**. v. 1. Editora Cosmos, 1993. p. 163-172.

SEMIONATO, S. **Avaliação da atividade lipolítica de bactérias isoladas dos dispositivos de remoção de gordura da ETE-UFES**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2006.

SILVA, J.O. **Caracterização do potencial energético e estudo físico-químico do lodo da estação de tratamento de esgoto do DMAE-Uberlândia – MG**. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG. 2011.

SILVA, V.S. **Estudo e tratamento catalítico do óleo de pirólise de lodo de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal Fluminense – UFF. Niterói – RJ. 2010.

SPAREMBERGUER, R.F.L.; SILVA, D.A. **A relação homem, meio ambiente, desenvolvimento e o papel do direito ambiental**. Veredas do Direito.v. 2, n. 4, 2005. p. 81-99.

SUAREZ, P.A.Z.; RAMALHO, H.F. **A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino**. Revista Virtual de Química. v.5. n.1. 2012. P. 2-15.

TYAGI, V.K.; LO, S. **Sludge: A waste or newable source for energy and resources recovery?** Renewable and Sustainable Energy Reviews.25. 2013. p. 708-728.

VICHI, F.M.; MANSOR, M.T.C. **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial.** Revista Química Nova. Vol. 32, n. 3. 2009. p. 757–767.

WAGNER, T.; BEIRLE, S.; GRZEGORSKI, M.; SANGHAVI, S.; PLATT, U. **Global long term data sets of the atmospheric H₂O column derived from Gome and Aciamachy – anomalies** during the strong El-Niño event 1997/1998. Universidade de Heidelberg, Hildelber. 2004. p.6.

WHITTEN, R.C. Climate Change and National Security. **Association of the United States Navy.** 2010. Disponível em: <<http://www.ausn.org/Portals/0/pdfs/magazine/january-2010/climate-change-natl-security.pdf>>.