



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS E
BIOTECNOLOGIA**

JOSÉ FABIANO DA ROCHA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO BIODIESEL DE ALGODÃO UTILIZANDO
ADSORVENTE NATURAL (*Crescentia cujete L.*) EM COMPARAÇÃO COM
SINTÉTICOS**

**CUITÉ
2015**

JOSÉ FABIANO DA ROCHA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO BODIESEL DE ALGODÃO UTILIZANDO
ADSORVENTE NATURAL (*Crescentia cujete L.*) EM COMPARAÇÃO COM
SINTÉTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre na área de concentração em Química Ambiental.

Orientadora: **Dr.^a Marta Maria da Conceição.**
Coorientadora: **Dr.^a Denise Domingos da Silva.**

**CUITÉ
2015**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586t Silva, José Fabiano da Rocha.

Tratamento de efluente do biodiesel de algodão utilizando adsorvente natural (*Crescentia cujete L.*) em comparação com sintéticos. / José Fabiano da Rocha Silva. – Cuité: CES, 2015.

98 fl.

Dissertação (Curso de Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientadora: Dra. Marta Maria da Conceição.

Coorientadora: Denise Domingos da Silva.

1. Biodiesel. 2. Biodiesel - efluente. 3. Adsorvente natural.
I. Título.

CDU 665.75

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DO BODIESEL DE ALGODÃO UTILIZANDO
ADSORVENTE NATURAL (*Crescentia cujete L.*) EM COMPARAÇÃO COM
SINTÉTICOS**

JOSÉ FABIANO DA ROCHA SILVA

Dissertação **Aprovada** em 22 de julho de 2015 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes membros:

Dr.^a Marta Maria da Conceição (Orientadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dr.^a Denise Domingos da Silva (Coorientadora)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Dr.^a Márcia Helena Pontieri
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Dr. José Carlos Oliveira Santos
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

**Aos meus pais,
que sempre me apoiaram por todos os caminhos que tomei em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sempre nos abençoa em todos os momentos.

A Dr^a. Marta Maria da Conceição, orientadora atenciosa e incomparável, pela valiosa orientação, por sua compreensão nos momentos de dificuldades pessoais, por seus cuidados e critérios com a realização das técnicas e na elaboração de toda a pesquisa.

A Dr^a. Denise Domingos da Silva, que coorientou a pesquisa e contribuiu na construção do conhecimento no período de estágio docência e orientou de forma valiosa no projeto de iniciação científica.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) da UFPB no Campus de João Pessoa, por disponibilizar o laboratório, reagentes e equipamentos necessários a realização de alguns experimentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro com provisão da bolsa de auxílio.

A Bruna Mendes da Silva, que ao meu lado, me ajudou nos momentos difíceis de todo o curso do mestrado contribuindo de forma direta e indiretamente nos trabalhos de pesquisa.

E aos meus pais que independente do tempo que for necessário, dos desafios que ainda estão por vim, nunca me abandonaram e sempre abriram as portas e o coração para estarem do meu lado me apoiando.

**"Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes."
(Isaac Newton)**

SILVA, J. F. R.; **Tratamento de efluente do biodiesel de algodão utilizando adsorvente natural (*Crescentia cujete* L.) em comparação com sintéticos**. 2015. 98f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité/PB, 2015.

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável desenvolvido como uma alternativa para o diesel fóssil. A combustão do biodiesel diminui significativamente a emissão de gases poluentes, mas seu processo de produção utiliza principalmente água para purificação, gerando efluentes com níveis de poluição acima dos padrões permitidos. Neste sentido o objetivo deste trabalho foi caracterizar o efluente da purificação do biodiesel de algodão, tratá-lo com adsorvente natural obtido da casca do cuité (*Crescentia cujete* L.) e com adsorventes sintéticos (carvão ativo e sílica gel) com o intuito de adequar o efluente ao reuso ou descarte. As características físico-químicas da água de lavagem do biodiesel analisadas foram potencial hidrogeniônico, turbidez, sólidos totais, demanda química de oxigênio e teor de óleos e graxas, as quais ficaram fora dos limites da Resolução do CONAMA n° 430/2011 que estabelece os padrões de qualidade de lançamento de efluentes em corpos receptores. Uma avaliação físico-química posterior à passagem das águas de lavagem pelos três adsorventes foi realizada e os mesmos apresentaram eficiência semelhante, mas a casca do cuité apresentou melhores resultados, dentro dos padrões com valores médios de pH 6,3; turbidez 48,7UNT; sólidos totais 3,1 mg/L, redução de 97,4% do DQO caracterizado inicialmente e teor de óleos e graxas em 2,5 mg/L. Os adsorventes foram caracterizados por Difração de raios-X, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e BET, além de Termogravimetria, Composição Centesimal e Ponto de carga zero para o adsorvente natural. Os espectros de infravermelho da mistura das águas de lavagem após tratamento indicaram que houve remoção de álcoois, catalisador e ésteres presentes no efluente. Apesar da casca do cuité apresentar baixa área superficial mostrou ótimos resultados nos testes preliminares de utilização como adsorvente, justificado pela presença dos sítios adsorptivos. A composição da casca do cuité indicou elevado teor de carboidratos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina além de proteínas, os quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, o que facilita o processo de adsorção na superfície do material. O ponto de carga zero da casca do cuité foi 6,91 e verificou-se que houve uma maior afinidade por grupos básicos, devido a uma maior concentração de sítios ativos ácidos presentes na superfície do adsorvente. Os parâmetros físico-químicos das águas de lavagem do biodiesel de algodão estavam em não conformidade com a legislação ambiental, impossibilitando as mesmas de serem lançadas em corpos hídricos ou o seu reuso na indústria. O adsorvente da casca de cuité deixou o efluente do biodiesel dentro dos padrões, com possibilidade de reuso no próprio processo de purificação, além de apresentar eficiência semelhante aos adsorventes sintéticos indicando potencial de ser economicamente viável, se tratando de um material natural, renovável e de baixo custo.

Palavras Chave: purificação, biodiesel, efluente, adsorvente natural.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel developed as an alternative to fossil diesel. The combustion of biodiesel significantly reduces greenhouse gas emissions, but its production process uses mainly water purification, generating wastewater with pollution levels above the permitted standards. In this sense the objective of this study was to characterize the effluent of the cotton biodiesel purification, treat it with natural adsorbent obtained from the bark of cuité (*Crescentia cujete* L.) and synthetic adsorbents (activated carbon and silica gel) in order to adapt the effluent to reuse or disposal. The physico-chemical characteristics of biodiesel analyzed the wash water were hydrogenionic potential, turbidity, total solids, chemical oxygen demand and content of oils and greases, which were outside the CONAMA resolution limits No. 430/2011 establishing the release quality standards of effluent into receiving bodies. Further physico-chemical evaluation to the passage of washing water by the three adsorbents was carried out and they showed similar efficiency, but the shell of cuité showed better results, within the standards with average values of pH 6.3; turbidity 48,7UNT; Total solids 3.1 mg / L, 97.4% reduction of COD initially and characterized content of oils and greases in 2.5 mg / L. The adsorbents were characterized by X-ray diffraction, absorption spectroscopy in the infrared region and BET, and Thermogravimetry, Proximate Composition and zero charge point for natural adsorbent. Infrared spectra of the mixture of the washing waters after treatment indicated that there removing alcohols and esters present in the catalyst effluent. Despite the bark of cuité present low surface area showed excellent results in preliminary tests for use as an adsorbent, justified by the presence of adsorptive sites. The composition of the peel cuité indicated high content of carbohydrates, especially cellulose, hemicellulose and lignin as well as proteins which possess adsorptive sites, such as carbonyl groups, carboxyl groups, amines, and hydroxyls, which facilitates the adsorption process on the material surface . The point of zero charge of cuité shell was 6.91, and it was found that there was a greater affinity for basic groups, due to a higher concentration of active sites present on the surface of the adsorbent acids. The physical and chemical parameters of cotton biodiesel washings were in non-compliance with environmental legislation, preventing the same discharge into water bodies or their reuse in industry. The adsorbent of cuité bark left the effluent from biodiesel within the standards, with the possibility of reuse in own purification process, and present similar efficiency to synthetic adsorbents indicating potential to be economically viable, in the case of a natural, renewable material and low cost.

Keywords: purification, biodiesel, wastewater, natural adsorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Produção e Consumo de Óleo Diesel até 2030.	21
Figura 2:	Reação de um éster (triacilglicerídeo) com um álcool (MeOH ou EtOH), formando outro éster, o biodiesel, mais outro álcool, a glicerina.	22
Figura 3:	Ácidos carboxílicos mais encontrados em óleos e gorduras	24
Figura 4:	Formação de um álcool e um éter a partir de uma molécula água. (a) saída de um hidrogênio H ⁺ e entrada de um grupo alquila, formando um etanol. (b) saída do outro hidrogênio e entrada de substituinte alquila formando um etóxi-metano, um éter.	26
Figura 5:	Mecanismo para a formação do alcóxido.	27
Figura 6:	Tipos de isotermas de adsorção.	32
Figura 7:	(a) Árvore do fruto do cuité, (b) Polpa do fruto do cuité, (c) Fruto do cuité.	37
Figura 8:	Processo de pesagem dos reagentes até a reação de transesterificação, (a) pesagem do óleo de algodão, (b) pesagem do Etanol, (c) reação de transesterificação.	43
Figura 9:	Procedimento de separação das fases e remoção da glicerina. (a) separação das fases biodiesel/glicerina após 24 horas de repouso e (b) Remoção da glicerina.	44
Figura 10:	Processo de lavagem e armazenamento das águas de lavagens. (a) frascos de coleta limpos e rotulados, (b) coleta da 1 ^a água de Lavagem, (c) coleta da 2 ^a e 3 ^a água de Lavagem, (d) coleta da 4 ^a água de Lavagem.	45
Figura 11:	Processo de secagem do biodiesel. (a) biodiesel em aquecimento e agitação, (b) biodiesel mantido na estufa a 105°C, (c) biodiesel resfriando-se no dessecador.	45
Figura 12:	Processo da determinação dos óleos e graxas nas águas de lavagem do biodiesel. (a) acidificação da amostra de efluente, (b) funil de separação com amostra e indicador, (c) fases água/solvente distintas, (d) remoção do solvente para o balão com ajuda do funil. (e) sistema de Soxhlet para evaporação do solvente. (f) resíduo resultante após evaporação do solvente.	50

- Figura 13:** Algumas das etapas da determinação da DQO das amostras de água de lavagem. (a) bloco digestor com amostras de água de lavagem, (b) amostras das águas após digestão, (c) amostras das águas após titulações. 52
- Figura 14:** Etapas do processo de determinação de umidade do adsorvente. (a) pesagem da cápsula de porcelana vazia, (b) cápsula com as amostras levadas a estufa a 105 °C, (c) cápsulas após secagem em estufa no dessecador. 54
- Figura 15:** Etapas da determinação das cinzas do adsorvente. (a) pesagem do cadinho de porcelana vazio, (b) cadinhos de porcelana com amostras sendo calcinados, (c) cadinhos com amostras na mufla para incineração, (d) cadinhos com amostras na estufa após incineração, (e) cadinhos com amostras após estufa no dessecador, (f) cinzas no cadinho após todo o processo. 56
- Figura 16:** Pesagem da amostra e extração no sistema de Soxhlet. (a) peso da amostra no papel de filtro. (b) sistema de Soxhlet com dois extratores. 58
- Figura 17:** Etapas de pesagem e digestão das amostras para determinação de proteínas do adsorvente. (a) pesagem da amostra no tubo de Kjeldahl, (b) amostra com ácido e solução catalítica, (c) digestão das amostras, (d) amostra digerida. 59
- Figura 18:** Etapas de destilação e titulação da determinação de proteínas. (a) destilador de nitrogênio, (b) solução de ácido bórico mais o destilado, (c) ponto final de titulação. 60
- Figura 19:** Procedimento de ajuste de pH e medidas finais do pH do pH_{PCZ} do adsorvente. (a) ajuste do pH inicial das soluções, (b) médias do pH final das amostras. 61
- Figura 20:** Ilustração de uma coluna preparativa. 62
- Figura 21:** Coluna com casca do cuité. 63
- Figura 22:** (a) Águas de lavagens de cor rosa, característica do indicador fenolftaleína, utilizado para identificar a presença do catalisador básico. (b) amostras acidificadas para visualização do efluente turvo de cor branca intensa. 65
- Figura 23:** Valores de pH das águas de lavagem. 67
- Figura 24:** Valores da turbidez das águas de lavagem. 69

Figura 25:	(a) Balão com água da 1ª lavagem contendo um material de consistência líquida e escura, (b) balão com água das misturas das lavagens contendo um material de consistência líquida e escura.	70
Figura 26:	Valores dos sólidos totais das águas de lavagem.	70
Figura 27:	Valores de óleos e graxas das águas de lavagem.	71
Figura 28:	Valores de DQO das águas de lavagem.	73
Figura 29:	Espectro infravermelho do óleo de algodão e biodiesel.	77
Figura 30:	Espectros infravermelhos do efluente (águas de lavagens) obtido na purificação do biodiesel. (A) 1ª água de lavagem, (B) 2ª água de lavagem, (C) 3ª água de lavagem, (D) 4ª água de lavagem, (E) Misturas das águas sem tratamento e com tratamento.	78
Figura 31:	Espectro infravermelho da sílica pura e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.	80
Figura 32:	Espectro infravermelho do carvão ativo puro e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.	81
Figura 32:	Espectro infravermelho da casca do cuité puro e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.	82
Figura 34:	Difratograma de Raios-X do carvão ativo.	84
Figura 35:	Difratograma de Raios-X da Sílica.	85
Figura 36:	Difratograma de Raios-X da casca do cuité.	86
Figura 37:	Curvas TG/DTG da casca do cuité.	88
Figura 38:	Gráfico do pH_{PZC} em função do pH inicial e pH final.	90
Figura 39:	Gráfico do pH_{PZC} em função do pH inicial e ΔpH_{PZC} ($pH_i - pH_f$).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros e valores padrões baseados no CONAMA 430/11.	29
Tabela 2 -	Classificação dos poros de um adsorvente.	33
Tabela 3 -	Condições reacionais para reação de transesterificação.	43
Tabela 4 -	Algumas propriedades, metodologias e equipamentos utilizados na caracterização da água de lavagem do biodiesel de algodão.	47
Tabela 5 -	Índice de acidez e saponificação do óleo de algodão. ($n^* = 3$)	64
Tabela 6 -	Parâmetros analisados nas quatro águas de lavagem e da mistura.	66
Tabela 7 -	Análises de pH das águas de lavagem do biodiesel de algodão.	67
Tabela 8 -	Análises de turbidez das águas de lavagem do biodiesel de algodão.	68
Tabela 9 -	Análises de ST das águas de lavagem do biodiesel de algodão.	70
Tabela 10 -	Análises TOG das águas de lavagem do biodiesel de algodão.	71
Tabela 11 -	Análises de DQO das águas de lavagem do biodiesel de algodão.	72
Tabela 12 -	Análises físico-químicas na água da 1ª lavagem, após tratamento.	74
Tabela 13 -	Análises físico-químicas nas misturas das águas de lavagem, após tratamento.	76
Tabela 14 -	Grupos funcionais do óleo de algodão e do biodiesel.	77
Tabela 15 -	Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais da sílica antes e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.	81
Tabela 16 -	Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais do carvão ativo antes e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.	82
Tabela 17 -	Principais frequências da casca do cuité antes e após adsorção.	83
Tabela 18 -	Área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos adsorventes.	86
Tabela 19 -	Composição centesimal da casca do cuité	88
Tabela 20 -	Análises de pH_{pZC} do adsorvente natural, a casca do cuité	89

LISTA DE SIGLA E ABREVIATURAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- CNNPA - Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.
- AGL - Ácidos graxos livres
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética
- MME - Ministério de Minas e Energia.
- MeOH - Metanol
- EtOH - Etanol
- pH - Potencial Hidrogeniônico
- ST - Sólidos totais
- TOG - Teor de óleos e graxas
- DQO - Demanda química de oxigênio
- BET - Modelo de dessorção de N₂ de Braunauer, Emmet e Teller
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- TG - Termogravimétrica
- DRX - Difração de Raios-X
- IAL - Instituto Adolf Lutz
- PCZ - Ponto de carga zero
- UFMG - Universidade Federal de Campina Grande
- CES - Centro de educação e Saúde
- LACOM - Laboratório de Combustíveis e Materiais
- LEQA - Laboratório de Estudos em Química Ambiental
- UNT - Unidade Nefelométrica de Turbidez
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação [1]:**
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C - 1)}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$
 32
- Equação [2]:**
$$S = \frac{V_m \cdot a \cdot Na}{mV_0}$$
 33
- Equação [3]:**
$$S(m^2/g) = \frac{4,35 V_m}{m(g)}$$
 33
- Equação [4]:** Índice de acidez (mg KOH/g) =
$$\frac{V \times f \times 5,61}{m}$$
 41
- Equação [5]:** Índice de Saponificação (mg KOH/g) =
$$\frac{(v - V) \times f \times 28,05}{P}$$
 42
- Equação [6]:** Rendimento =
$$\frac{\text{Valor Real}}{\text{Valor teórico}} \times 100\%$$
 46
- Equação [7]:** Sólidos Totais (mg/L) =
$$\frac{(B_s - B_v)}{V \text{ (mL)}} \times 1000$$
 48
- Equação [8]:** Teor de Óleos e Graxas (mg/L) =
$$\frac{(B_r - B_s)}{v} \times 1000$$
 50
- Equação [9]:** DQO (mg O₂/L) =
$$\frac{(V_b - V_a) \times 8000 \times 0,0167}{V(\text{amostra})} \times F_d$$
 52
- Equação [10]:** Umidade [%] =
$$\frac{C_A - C_{AS}}{P} \times 100\%$$
 54
- Equação [11]:** Cinzas [%] =
$$\frac{C_C - C_V}{P} \times 100\%$$
 56
- Equação [12]:** Lipídios [%] =
$$\frac{M_C - M_{CS}}{P} \times 100\%$$
 58
- Equação [13]:** Proteínas [%] =
$$\frac{V \times f \times F \times 0,14}{P}$$
 60
- Equação [14]:** Carboidratos [%] = 100% - Umidade - Cinzas - Lipídios - Proteínas 60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo Geral	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1. Biodiesel	20
3.1.1. Processo de Produção do Biodiesel	21
3.1.2. A reação de Transesterificação	22
3.1.3. Purificação do Biodiesel	22
3.1.3.1. Lavagem Aquosa	22
3.1.3.2. Secagem	23
3.1. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel	23
3.2.1. Óleos e Gorduras	23
3.2.2. Estrutura dos Óleos e Gorduras	24
3.2.3. Óleo de Algodão	25
3.2.4. Etanol	25
3.2.4.1. Etóxido	26
3.3. Efluentes do Biodiesel e o Meio Ambiente	27
3.4. Norma do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)	28
3.5. Caracterização das Águas de Lavagens	29
3.5.1. pH – Potencial Hidrogeniônico	29
3.5.2. Turbidez	30
3.5.3. Sólidos Totais	30
3.5.4. Teor de Óleos e Graxas	30
3.5.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	31
3.6. Processos de adsorção	31
3.6.1. Modelo de dessorção de N ₂ de Braunauer, Emmet e Teller (BET)	32
3.7. Adsorventes	34
3.7.1. Carvão Ativo	34
3.7.2. Sílica Gel	35
3.7.3. Adsorventes Naturais	35

3.7.3.1. Fruto do cuité (<i>Crescentia cujete L.</i>)	36
3.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	37
3.9. Termogravimetria (TG)	37
3.10. Difração de Raios-X (DRX)	38
3.11. Composição Centesimal	38
3.11.1. Teor de Umidade	39
3.11.2. Teor das Cinzas	39
3.11.3. Teor dos Lipídios	39
3.11.4. Teor de Proteínas	39
3.11.5. Teor de Carboidratos	40
3.12. Ponto de carga zero.	40
4. METODOLOGIA	41
4.1. Caracterização preliminar do Óleo de Algodão	41
4.1.1. Índice de Acidez e Saponificação do Óleo	41
4.2. Síntese do Biodiesel	42
4.2.1. Produção das Águas de Lavagem	44
4.2.2. Secagem e Pesagem do Biodiesel	45
4.3. Determinação das Propriedades Físico-Químicas	46
4.3.1. Determinação do pH	47
4.3.2. Determinação da Turbidez	48
4.3.3. Determinação de Sólidos Totais (ST)	48
4.3.4. Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG)	49
4.3.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	51
4.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	53
4.5. Termogravimetria (TG)	53
4.6. Difração de Raios-X (DRX)	53
4.7. Dessorção de N₂ de Braunauer, Emmet e Teller (BET)	53
4.8. Composição Centesimal	53
4.8.1. Determinação da Umidade	53
4.8.2. Determinação das Cinzas	55
4.8.3. Determinação dos Lipídios	57
4.8.4. Determinação de Proteínas	58
4.8.5. Determinação de Carboidratos	60

4.9. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	61
4.10. Tratamento com Adsorventes	61
4.10.1. Preparação das Colunas com os Adsorventes	61
4.10.2. Colunas de Sílica Gel e Carvão Ativo	62
4.10.3. Coluna da Casca do cuité	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Caracterização preliminar do Óleo de Algodão	64
5.2. Síntese do Biodiesel de Algodão	64
5.3. Caracterização do Efluente de Biodiesel de Algodão	64
5.3.1. Análises de pH	66
5.3.2. Análises da Turbidez	68
5.3.3. Análises de Sólidos Totais (ST)	69
5.3.4. Análises do Teor de Óleos e Graxas (TOG)	71
5.3.5. Análises de DQO	72
5.4. Caracterização dos Efluentes Após Tratamento com Adsorventes	74
5.5. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	76
5.5.1. Análises do Óleo de Algodão e do Biodiesel	77
5.5.2. Espectros das Águas de Lavagem Antes e Após Tratamento	78
5.5.3. Análises dos Espectros dos Adsorventes	80
5.5.3.1. Análises da Sílica Gel	80
5.5.3.2. Análises do Carvão Ativo	81
5.5.3.3. Análises da Casca do cuité	82
5.6. Difração de Raios X	84
5.6.1. DRX do Carvão Ativo	84
5.6.2. DRX da Sílica Gel	84
5.6.3. DRX da casca do cuité	85
5.7. Análises da Dessorção de N₂ de Braunauer, Emmet e Teller (BET)	86
5.8. Composição Centesimal Casca do cuité	87
5.9. Análise Termogravimétrica Casca do cuité	88
5.10. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	89
6. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento industrial a demanda por energia tem pressionado o melhoramento de sistemas e tecnologias mais oportunas e a diversificação de fontes de energias limpas e renováveis. Às tradicionais fontes energéticas de carvão, petróleo e gás somam-se a outras como a nuclear, a elétrica, a eólica e a dos biocombustíveis (EMBRAPA, 2014).

O problema de algumas dessas fontes energéticas é a emissão de CO₂, principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis, o que tem causado um aumento do efeito estufa, marcada como causa das intensas alterações climáticas e essas alterações é realidade em todo o mundo sendo necessário que muitos setores se adaptem e reduzam as emissões (AEA, 2012).

O biodiesel aparece como solução para amenizar parte dessas emissões de poluentes na atmosfera. Segundo Suarez et al. (2007), a forma mais utilizada industrialmente para se obter o biodiesel em nosso país e no mundo, é a transesterificação. O mecanismo da reação de transesterificação utiliza um óleo vegetal ou gordura animal para reagir com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando o biodiesel e a glicerina.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, define biodiesel como combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou gorduras animais. Por ser constituída de ésteres, sua estrutura molecular possui semelhança físico-química com o diesel de petróleo e substitui totalmente ou parcialmente esse óleo em motores a diesel automotivos (BRAGA, 2012).

O biodiesel apresenta algumas desvantagens, entre as quais a elevada produção de efluente do processo de lavagem, que é composto principalmente por resíduos de álcool, glicerina, catalisador, biodiesel e óleo que não é convertido na reação.

Segundo Braga (2012) esse efluente apresenta níveis elevados de matéria orgânica poluidora, como sais orgânicos, glicerina, cátions metálicos e outros produtos hidrossolúveis; e o lançamento direto nos corpos receptores de água sem tratamento é considerada prática criminosa, podendo causar um desequilíbrio ambiental e danos à saúde dos seres vivos. Para avaliar as dimensões desse impacto e eficiência no tratamento é necessária a quantificação das cargas de

poluição de acordo com a Resolução nº 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011).

Uma alternativa para reutilização ou apropriar a água de lavagem ao descarte é o tratamento com adsorventes sintéticos como o carvão ativo e a sílica gel e adsorventes naturais. Os materiais naturais têm se destacado pelo seu baixo custo, fácil obtenção e eficiência no processo de adsorção (MOREIRA, 2010, ALVES, 2013).

O biodiesel é um recurso renovável e pouco agressivo para o meio ambiente, entretanto o seu processo de produção precisa de otimização. Antes de estar pronto para utilização, o biodiesel tem que ser purificado, pois impurezas residuais no biodiesel são perigosas para os motores. Um dos processos de purificação do biodiesel são as lavagens utilizando água, que geram uma grande quantidade de efluentes. Em média para a purificação do biodiesel são produzidos de três a quatro litros de água, para cada litro de biodiesel produzido (GOLDANI, et al. 2008).

A lavagem é um método eficaz, barato e a maioria das impurezas são solúveis em água, mas a desvantagem é que o processo produz um elevado volume de efluentes impróprios para descarte ou reuso. A quantidade e característica dos efluentes gerados na purificação do biodiesel dependem do tipo de matéria-prima, processos de produção e o método de purificação adotado (OSARUMWENSE, et al. 2014).

A Resolução do CONAMA nº 430/2011, estabelece que a água deva estar dentro dos padrões antes de ser descartada em corpos receptores ou reutilizada. Ainda segundo o CONAMA nº 430/11, para o rejeito de efluentes industriais em corpos hídricos é necessário analisar uma série de parâmetros.

Neste sentido são fundamentais os estudos de caracterização das águas de lavagem da produção de biodiesel e propostas de tratamentos que possibilitem o reuso, descarte ou a minimização dos poluentes desse efluente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Tratar o efluente produzido na purificação do biodiesel de algodão, com adsorvente natural obtido da casca do cuité (*Crescentia cujete L.*) e com adsorventes sintéticos (carvão ativo e sílica gel), com o intuito de adequar o efluente ao reuso ou descarte.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o biodiesel utilizando o óleo de algodão através da rota etílica e catálise básica;
- Caracterizar o efluente da produção do biodiesel de algodão, comparando os resultados com a Resolução do CONAMA nº 430/11;
- Caracterizar os adsorventes: carvão ativo, sílica gel e casca do cuité por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Difração de Raios-X e BET;
- Caracterizar a água de lavagem após tratamento com os adsorventes;
- Avaliar a composição do adsorvente natural através da Termogravimetria;
- Determinar a composição centesimal e o ponto de carga zero do adsorvente natural.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biodiesel

O Brasil irá investir em média US\$ 2,3 bilhões até 2018 para manter a produção de biocombustíveis, em linha com o mercado doméstico de gasolina e diesel, incentivando o cultivo pela agricultura familiar do algodão, girassol, amendoim, soja e dendê, que podem ser usadas para produzir biodiesel. O objetivo até 2030 é ter participação de 24% no mercado de biodiesel e de 15% no de etanol (PETROBRAS, 2014).

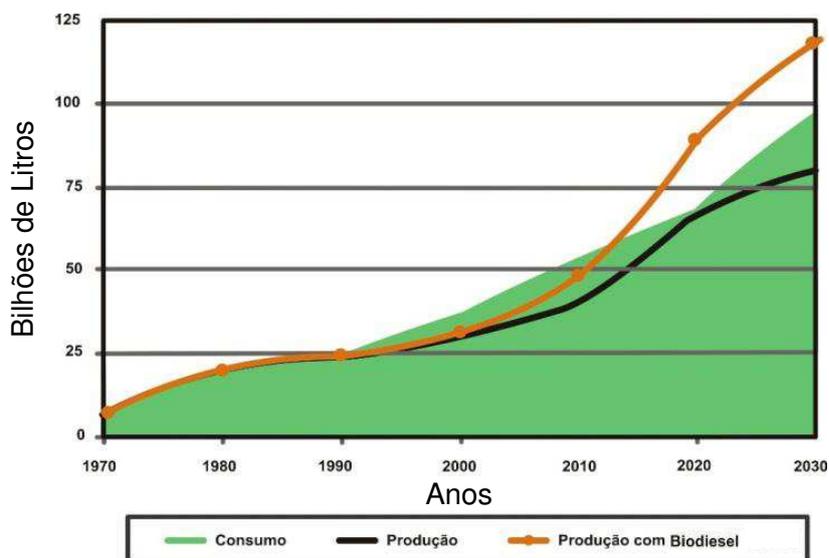
Dentro dessa perspectiva de longo prazo, a biomassa está entre as fontes renováveis com maiores possibilidades. Essa biomassa contém a energia química armazenada através das transformações de energia da radiação solar que pode ser liberada por meio da combustão ou serem convertidos através de diferentes processos, em produtos energéticos de natureza distinta, como carvão vegetal, etanol, gases combustíveis e de síntese, óleos vegetais combustíveis e outros (MME/EPE, 2007).

O biodiesel são ésteres de ácidos graxos, que podem ser obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos ou gorduras, reagindo com um tipo de álcool e nesta reação também é utilizado um catalisador básico ou ácido. Pode-se dizer que o processo de transformação de óleos vegetais ou de gordura animal em biodiesel por transesterificação é simples, mas requer rigor com as características das matérias primas, se o objetivo for comercializar um biodiesel que atenda às exigências legais do país e do mercado internacional (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado com óleo diesel de origem fóssil em qualquer proporção. No Brasil já é obrigatório à adição de 7% do biodiesel ao óleo diesel comercializado desde novembro de 2014. Uma nomenclatura empregada para identificar a concentração do biodiesel na mistura é o biodiesel BXX, onde 'XX' é a porcentagem em volume do biodiesel à mistura. O B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com concentrações volumétricas de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente. O biodiesel é miscível e tem características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel, possibilitando o mesmo ser usado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações. (BRAGA, 2012).

Um balanço entre o consumo estimado e a produção dos principais derivados é apresentado na Figura 1. Com a dinâmica contínua da evolução e o acréscimo do consumo, espera-se até 2030 um aumento na produção de biodiesel segundo a EPE - Empresa de Pesquisa Energética (MME/EPE, 2007).

Figura 01: Produção e Consumo de Óleo Diesel até 2030



Fonte: (MME/EPE, 2007).

Com base na Figura 1, entre 2010-2030, observa-se uma crescente produção de energia renovável que alcança mais de 100% de aumento e segundo a MME/EPE (2007), esse aumento deve-se a introdução da biomassa e do biodiesel no conjunto de opções para o desenvolvimento energético nacional, desde 2010.

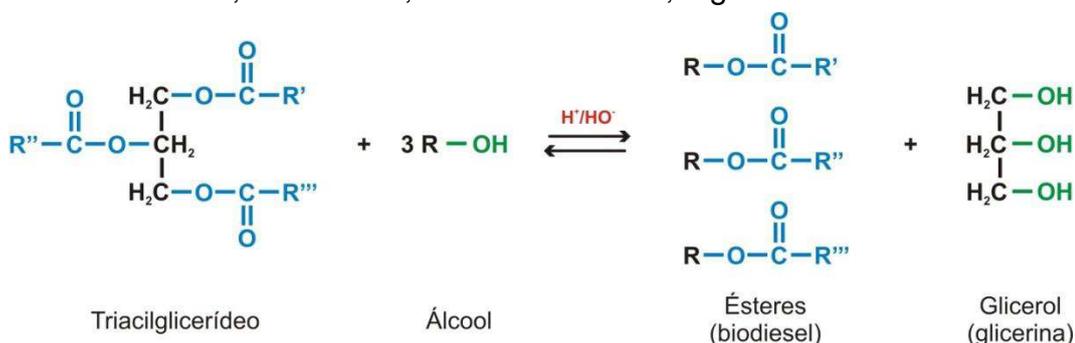
3.1.1. Processo de produção do Biodiesel

O principal processo de produção de biodiesel, em escala de laboratório ou grandes quantidades como industrialmente, é a transesterificação onde é posto para reagir um óleo ou gordura com álcool formando outro álcool (glicerina) e o biodiesel. (LEITE e BRAGA, 2008).

3.1.2. A Reação de Transesterificação

De um modo geral denomina-se reação de transesterificação a reação de um éster com um álcool para produzir outro éster (biodiesel) e outro álcool, a glicerina (Figura 2). Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH ou KOH) de forma a acelerar a reação (GRANGEIRO, 2009).

Figura 2: Reação de um éster (triacilglicerídeo) com um álcool (MeOH ou EtOH), formando outro éster, o biodiesel, mais outro álcool, a glicerina



Fonte: (LEITE e BRAGA, 2008).

Pela reação na Figura 2, observa-se que são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo. Em relação ao catalisador pode ser ácido ou básico, geralmente a reação empregada no setor industrial é o meio alcalino por apresentar um melhor rendimento, diminui o tempo da reação em relação ao catalisador ácido além de ter menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos.

3.1.3. Purificação do Biodiesel.

3.1.3.1. Lavagem Aquosa.

Após ser produzido é necessário realizar a purificação do biodiesel que ocorre em três etapas: decantação, lavagem e secagem. Essas etapas garantem a qualidade do biodiesel e removem as impurezas.

A Legislação brasileira, em especial a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, alterada e complementada pela Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA, estabelece o seguinte:

Art. 24. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Em média para cada litro de biodiesel produzido são necessários aproximadamente 3 a 4 litros de água para lavagem. A água logo depois de utilizada na lavagem apresenta-se fora dos padrões, impossibilitando que está seja lançada a qualquer corpo hídrico. O reaproveitamento da água de lavagem do biodiesel traria uma diminuição nos custos da produção (BEZERRA et al, 2011).

3.1.3.2. Secagem

Esta etapa tem a finalidade de remover água remanescente do biodiesel. O biodiesel é submetido à secagem na temperatura de 105°C com o objetivo de extrair quaisquer traços de umidade (BRAGA et al, 2012).

3.2. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel

3.2.1. Óleos e Gorduras

O biodiesel pode ser produzido por meio de gorduras de animais, óleos vegetais e óleos e gorduras residuais. Essas matérias-primas usadas na produção de biodiesel são solúveis em compostos orgânicos, mas por outro lado são insolúveis em água e são formadas, por triglicerídeos (NEVES, 2011).

Os triglicerídeos são moléculas apolares, hidrofóbicas compostas por três moléculas de ácido graxo, unidas a uma só molécula de glicerol. As hidroxilas polares do glicerol e os grupos carboxilatos polares dos ácidos graxos estão unidos nas ligações ésteres (BRAGA, 2012).

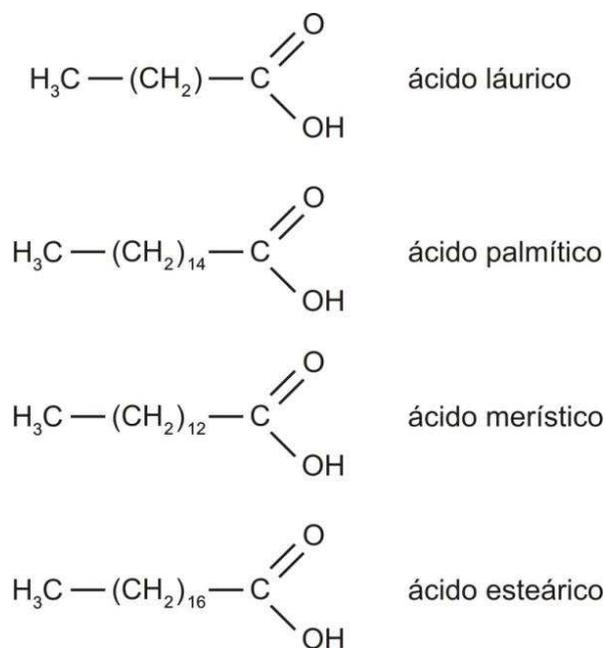
Os óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel são os óleos de soja, algodão, canola, mamona, amendoim, girassol, entre outros. Já as gorduras utilizadas são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros materiais de origem animal.

O óleo de soja é o mais utilizado para produção de biodiesel no Brasil, devido à elevada produção. Entre as gorduras, o sebo bovino é o mais utilizado, pois o agronegócio se destaca tendo uma produção de mais de 170 milhões de cabeças de gado por ano (NEVES, 2011).

3.2.2. Estrutura dos Óleos e Gorduras.

Os ácidos graxos livres (AGL) são elementos naturais das gorduras, também são classificados com ácidos carboxílicos de cadeia longa podendo ser saturado ou insaturados, dependendo de sua natureza. Diferem-se um dos outros essencialmente pelo número de átomos de carbono na sua cadeia ou presença de dupla ligação. A fórmula química que representa a estrutura de um ácido graxo, de forma simplificada, é 'R-COOH' onde (R) é uma cadeia carbônica e (-COOH) a carboxila (BRAGA, 2012). Alguns exemplos de ácidos carboxílicos encontrados em óleos e gorduras são expostos na Figura 3.

Figura 3: Ácidos carboxílicos mais encontrados em óleos e gorduras



Fonte: (BRAGA, 2012.)

Ácidos carboxílicos são compostos orgânicos com grupos carboxila [carbonila (-CO) + hidroxila (-OH)], ligados a uma cadeia de carbonos. São polares e suas moléculas formam fortes ligações hidrogênio umas com as outras e com a água. À

medida que o comprimento da cadeia aumenta, a solubilidade na água diminui (SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

3.2.3. Óleo de Algodão

O óleo de algodão contribui com aproximadamente 5% dos litros de óleo que o Brasil usa para a produção de biodiesel. Uma das vantagens do algodão em relação às outras culturas é o preço, onde o custo de produção para produção do biodiesel é um dos mais baratos (ROYO, 2010).

Existe uma variedade cultivares de algodão em mais de 101 países, em uma área aproximada de 34 milhões de hectares, estimando uma produção de mais 25 milhões de toneladas de fibra e quase o dobro de toneladas de grão o que pode produzir uma enorme quantidade do óleo. Ele é mais barato do que o óleo de soja, o óleo da mamona, e até mais barato do que o óleo de girassol (ROLIM, 2011).

Rolim (2011) diz que o óleo do algodão, é uma boa matéria-prima para produção de biodiesel, pois possui baixa acidez e com os melhoramentos genéticos propostos pela EMBRAPA Algodão os níveis de óleo aumentaram. O que torna o óleo de algodão mais barato que os outros é que se trata de um subproduto na cultura, pois o foco principal do cultivo dessa planta é a fibra para a indústria têxtil.

O plantio de algodão é uma das mais viáveis para produção de biodiesel no nordeste brasileiro, pois fatores como solo e clima são favoráveis para o seu cultivo (ROLIM, 2011).

3.2.4. Etanol

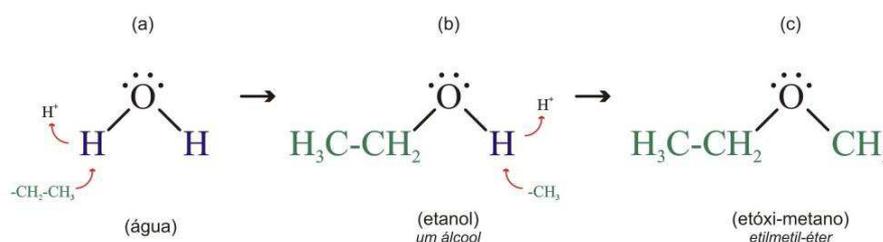
O etanol pode ser produzido a partir de variados tipos de vegetais e a cana-de-açúcar é umas das maiores fontes de etanol em nosso país. Em 1975 o Governo deu início ao Proálcool (Programa Nacional do Álcool) onde o programa tinha como finalidade promover, investir e incentivar o uso do etanol como combustível. O governo estipulou uma mistura de até 27% de etanol na gasolina, ou seja, mais de um quarto deste combustível é composto por etanol. O principal objetivo dessa mistura é diminuir a emissão de milhões de toneladas de gás carbônico.

O etanol se tornou uma importante fonte de energia para o país. Hoje, o etanol brasileiro gerado a partir da cana-de-açúcar tem o menor custo de produção e

o maior rendimento em litros. Com investimentos no desenvolvimento tecnológico do etanol, a Petrobras, com apoio de outras empresas coligadas, estima uma capacidade de produção de aproximadamente 1,5 bilhão de litros de etanol por ano (PETROBRAS, 2014).

Quimicamente descrevendo, o etanol faz parte da família de compostos chamados de álcoois. Possui uma estrutura de carbonos que contém o substituinte OH, hidroxila. Eles podem ser considerados derivados da água em que um átomo de hidrogênio é substituído por um grupo alquila e a troca do segundo hidrogênio gera um éter (Figura 4) (VOLLHARDT, 2004).

Figura 04: Formação de um álcool e um éter a partir de uma molécula água. (a) saída de um hidrogênio H^+ e entrada de um grupo alquila, formando um etanol. (b) saída do outro hidrogênio e entrada de substituinte alquila formando um etóxi-metano, um éter



Fonte: (VOLLHARDT, 2004)

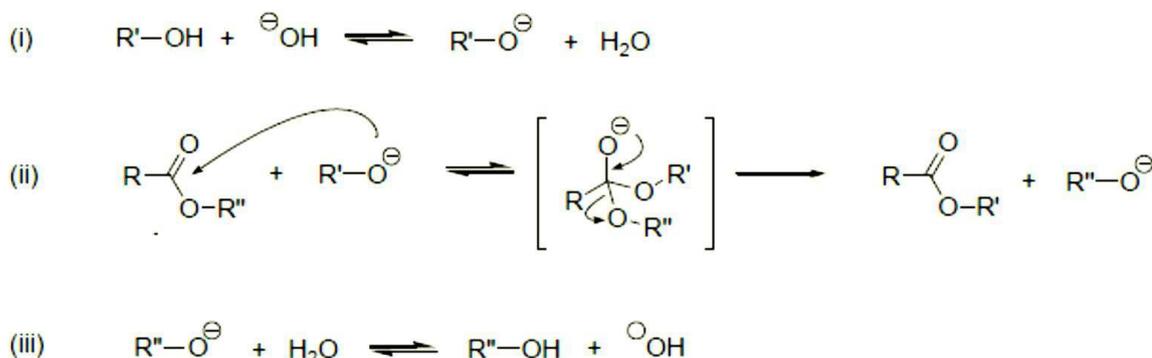
3.2.4.1. Etóxido

Na produção do biodiesel os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) que misturados ao etanol formam o etóxido de sódio ou potássio. O hidróxido é adicionado ao álcool em pequena quantidade que varia de 0,5 a 1% da massa do óleo utilizada para produzir o biodiesel (NEVES, 2011). Esta solução tem ação catalítica de grande eficiência, melhora o rendimento em curto tempo de reação.

A reação do álcool com a base (Figura 5) mostra como ocorre o processo de formação do alcóxido e como o mesmo reage com o óleo. Logo após a base reagir com o etanol, as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem gradualmente ataque nucleofílico (ii) do alcóxido produzido na reação (i) formando moléculas intermediárias (ii). A partir de um rearranjo destes intermediários, há a formação de

outro éster e outro alcóxido, no qual, após a desprotonação da H₂O, formada na reação (i), ocorrerá a regeneração a base de partida (MENEGETTI, 2013).

Figura 5: Mecanismo para a formação do alcóxido



Fonte: (MENEGETTI, 2013).

Segundo Meneghetti (2013) na formação do alcóxido ocorre à formação de água, que pode levar às reações de hidrólise e saponificação. Essa saponificação forma emulsões que dificulta separação do biodiesel da glicerina fato que diminuirá seu rendimento.

3.3. Efluentes do Biodiesel

Os impactos ambientais causados pelo efluente do biodiesel são enormes e de difícil caracterização por causa da variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção do biodiesel, tipos de álcoois, catalisadores (GRANGEIRO, 2009).

Segundo Grangeiro (2009), mesmo com os mais recentes avanços tecnológicos ainda não existe um processo de purificação economicamente mais viável do que as lavagens com água.

Jaruwat et al. (2010), Neves (2011), Brito et al. (2012), Meneses et al. (2012), Mendonça et al. (2013), Pitakpoolsil e Hunsom (2013), Guimarães (2013), realizaram diferentes tipos de tratamentos como coagulação, floculação, eletro-floculação, adsorção, eletroquímico e biológicos, na tentativa de obter índices não somente para descarte, mas também para reaproveitamento da água no próprio processo.

De acordo com a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA, é necessária a quantificação dos índices de poluentes dos afluentes antes de serem lançados em corpos receptores d'água. O art. 3º diz:

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

Para avaliar esse efluente quanto, a seus aspectos físico-químico é necessária à análise de vários parâmetros de controle de qualidade.

3.4. Norma do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

Não existe uma norma para tratar especificamente das águas de lavagem do biodiesel, no entanto é usada como referência a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, alterada e complementada pela Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina as condições e padrões de lançamento de efluentes.

O CONAMA estabelece os padrões de qualidade de lançamento de efluentes de corpos receptores e preservação dos corpos de água, estipulando limites individuais para cada substância em cada classe. Nos Art.1º e Art.3º da resolução especifica que:

Art.1º - Esta Resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. [...] Art.3º - As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade. Parágrafo único. As águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água, atendidos outros requisitos pertinentes.

As águas de lavagem são caracterizadas como efluentes industriais compostas por sais orgânicos, glicerina, ácidos graxos livres, álcool, catalisador e outros produtos que eventualmente estejam presentes (GOLDANI et al., 2008).

3.5. Caracterização das Águas de Lavagem

A composição da água de lavagem do biodiesel pode conter uma variedade de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, as quais requerem limites de quantidade antes de seu descarte ou reuso.

Os efluentes produzidos nas lavagens do biodiesel devem ser tratados de modo a se extrair a quantidade máxima possível desses constituintes poluidores (MENDONÇA et al. 2013).

Os parâmetros físicos e químicos são importantes na caracterização das águas e a sua avaliação é exigida pelos órgãos responsáveis pela gestão dos recursos hídricos (NUNES, 2012). A Tabela 1 mostra os limites de alguns destes parâmetros.

Tabela 1: Parâmetros e valores padrões baseados no CONAMA 430/11.

Parâmetros	Valor Padrão Aceitável
pH	6,0 – 9,0
Turbidez	Até 100 UNT*
Sólidos totais	500 mg/L
Teor de óleos e graxas	50 mg/L
DQO	**

* Unidades Nefelométricas de Turbidez.

** Não existe um valor específico na norma da CONAMA.

3.5.1. pH – Potencial Hidrogeniônico.

O conhecimento do potencial hidrogênioiônico de uma água permite o monitoramento do poder de corrosão e da quantidade de reagentes necessários à coagulação melhorando o processo, monitoramento do crescimento de microrganismos e o monitoramento do processo de desinfecção, que tem a finalidade de reduzir os níveis de microrganismos. A água em questão precisa estar dentro da legislação vigente antes de ser distribuída e/ou utilizada para consumo humano (MACEDO, 2007).

3.5.2. Turbidez

A turbidez da água é devida à presença de materiais sólidos em suspensão, que reduzem a sua transparência. Pode ser provocado pela presença de algas, plâncton, matéria orgânica e outras substâncias como o zinco, ferro, manganês e areia, resultantes do processo natural de erosão ou de despejos domésticos e industriais (BRASIL, 2011).

3.5.3. Sólidos Totais (ST)

São os sólidos que permanecem como resíduos da evaporação de uma amostra à temperatura de 105°C. No ambiente a presença dos sólidos dissolvidos afeta a vida aquática, sedimenta-se no leito dos rios podendo destruir organismos que fornecem alimentos. Na rede de distribuição, os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia (SILVA, 2010). É um parâmetro muito importante no estudo de possíveis formas de tratamento de água.

3.5.4. Teor de Óleos e Graxas (TOG)

As análises do teor de óleos e graxas são amplamente utilizadas como um parâmetro de qualidade de águas residuárias industriais. O controle desse parâmetro é importante na indústria de petróleo, pois se trata de um parâmetro requerido pela legislação.

A presença de óleos e graxas diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedido a transferência de oxigênio da atmosfera para água. Em processos de decomposição a presença dessas substâncias reduz o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio e a demanda química de oxigênio, causando alterações no ecossistema aquático (GRANGEIRO, 2009).

3.5.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

DQO é a quantidade de oxigênio necessário para oxidar quimicamente a matéria orgânica. A matéria orgânica é considerada um dos principais compostos causadores de poluição dos corpos de água, pelo fato de causar o consumo de oxigênio dissolvido através de microrganismos. São compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio e os principais compostos orgânicos que se pode encontrar em efluentes são as proteínas, carboidratos e lipídios e ainda os fenóis, pesticidas e surfactantes entre outros.

No teste de DQO além de matéria orgânica biodegradável também é oxidada a matéria não biodegradável e outros componentes inorgânicos. Uma das vantagens dessa análise em relação ao DBO é o tempo de realização, de 02 a 03 horas.

3.6. Processos de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada como um processo de separação de substâncias onde estas substâncias são removidas de soluções aquosas, através de um adsorvente. Esse processo é alvo de pesquisas no tratamento de águas e efluentes, mas ainda não é muito empregado nas indústrias, devido ao preço elevado dos materiais encontrados comercialmente (TAVARES, 2009).

Conforme a natureza das forças de ligação, do sistema envolvido e da temperatura empregada o fenômeno de adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Muranaka (2010) diz que na adsorção física também chamada de adsorção de Van der Waals, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente mais fracas provocadas por forças de Van der Waals.

Na adsorção química as interações entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente são muito mais intensas do que a interação física, ocorrendo uma transferência de elétrons entre a molécula adsorvida e o sólido formando uma ligação química entre adsorvente e adsorbato. Havendo ligações químicas entre os grupos constituintes na superfície do material adsorvente (MURANAKA, 2010).

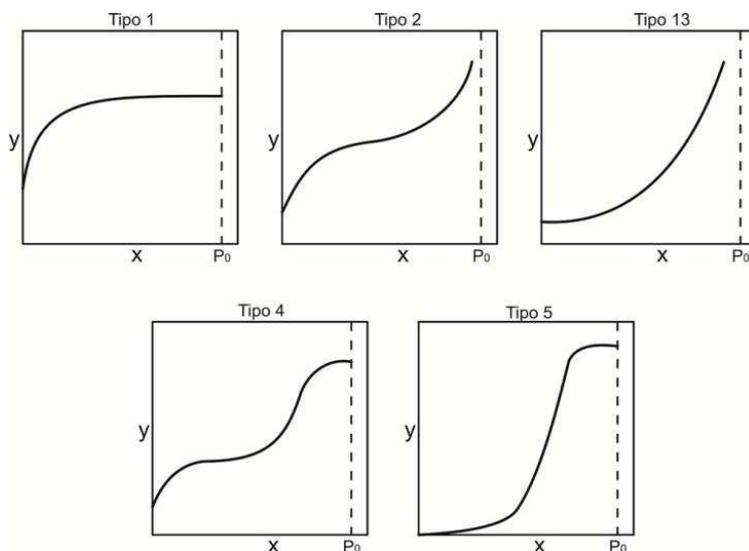
3.6.1. Modelo de Dessorção de N₂ de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é um aprimoramento do tratamento de Langmuir onde a equação de Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos e de uma forma geral baseia-se na ideia de que as forças ativas na condensação de vapores são também responsáveis para a energia de ligação na adsorção multimolecular (CURBELO, 2002). A seguir é apresentada a equação [1] na forma linear que representa a isoterma de equilíbrio BET:

$$[1] \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C-1)}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

A análise de vários resultados experimentais permitiu classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco tipos característicos (Figura 6).

Figura 6: Tipos de isotermas de adsorção



Fonte:(CURBELO, 2002).

Se for traçada uma curva de $y = \frac{P}{V(P_0 - P)}$ versus $x = \frac{P}{P_0}$ obtemos uma linha

reta onde a declividade $\frac{(C-1)}{V_m \times C}$ é o ponto de interseção com o eixo das ordenadas

fornece $\frac{1}{V_m \times C}$ V_m . Conhecendo o valor de V_m , a superfície do sólido pode ser calculada através da equação [2]:

$$[2] \quad S = \frac{V_m \cdot a \cdot N_a}{mV_0}$$

Em que: 'a' é a área de uma molécula adsorvida de N_2 que corresponde a 15,8 Å, 'Na' é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) e 'm' massa da amostra, 'V₀' volume molar. Como 'Vm' é expresso em cm^3/g de adsorvente e que a superfície específica (S) em m^2/g é dada pela equação [3]:

$$[3] \quad S(m^2/g) = \frac{4,35 V_m}{m(g)}$$

Outra das características da adsorção está relacionada com a estrutura dos poros e esses poros podem ser classificados com relação ao seu tamanho. Muranaka (2010) em sua pesquisa cita uma classificação adotada atualmente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, classificando em 3 categorias os tipos de poro: microporos, mesoporos e macroporos e para cada uma dessas categorias especifica o diâmetro médio dos poros, volume poroso e superfície específica (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação dos poros de um adsorvente.

Classificação	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro médio dos poros (nm)	menor que 2	entre 2 e 50	maior que 50
Volume poroso (cm^3/g)	entre 0,2 e 0,6	entre 0,02 e 0,1	entre 0,2 e 0,8
Superfície específica (m^2/g)	entre 400 e 900	entre 20 e 70	entre 0,5 e 2

Fonte: (MURANAKA, 2010).

3.7. Adsorventes

Os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação a sua polaridade. E em relação à polaridade os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrofílicos ou apolares ou hidrofóbicos (ALVES, 2013). Os adsorventes hidrofílicos são empregados para absorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidos e os hidrofóbicos empregados para remoção de espécies menos polares.

3.7.1. Carvão Ativado

O carvão ativado é um material adsorvente bastante utilizado no tratamento de águas nas usinas de abastecimentos doméstico e industriais. O tratamento com carvão ativado é usualmente utilizado para tratamentos de águas e efluente com o intuito de dar o polimento final do afluente tratado (COUTO, 2014).

O carvão ativado também é usado na área de saúde no tratamento de envenenamentos, diminuindo a absorção do veneno pelo organismo. Também é usado para descoloração de soluções, extração de metais, adsorção de compostos orgânico e filtração de água com finalidade de consumo.

O nível de atividade da adsorção do carvão ativado ou de qualquer outro adsorvente pode ser baseado na concentração da substância contida na água, como também na temperatura e na polaridade da substância. Uma substância polar não consegue ser removida ou é muito pouco removida pelo carvão ativado que é apolar, possuindo afinidade por substância também apolar (MURANAKA, 2010).

Couto (2014) utilizaram o carvão ativo no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo e da indústria petroquímica, respectivamente, com remoção de substâncias orgânicas com mais de 80% de eficiência.

No caso específico da adsorção com carvão ativado, para fins industriais necessita grande quantidade do produto, o valor comercial do mesmo é elevado o que inviabiliza a aplicação industrial (MOREIRA, 2010).

3.7.2. Sílica Gel

A sílica gel é um polímero inorgânico com diversas aplicações tecnológicas, como a fabricação de cerâmicas, vidros, isolantes térmicos, silicones, etc. O composto dióxido de silício, SiO_2 , é conhecido com sílica e pode ser cristalina ou amorfa (PRADO et al. 2010).

Prado et al. (2010) ainda diz que entre as aplicabilidades da sílica gel podem-se destacar a capacidade de troca catiônica, fase estacionária em cromatografia, adsorção de pesticidas, sensores eletroquímicos entre outras.

Esta sílica têm sido amplamente utilizadas como adsorventes para cátions metálicos em solução, complexos e biomoléculas, em trabalhos com o de Pinto (2010) e Oliveira et al. (2013).

3.7.3. Adsorventes Naturais

A ideia de encontrar um material, natural e renovável, que tenha um poder de adsorção a ponto de melhorar as características físico-químicas de efluentes é objetivo de muitos trabalhos. Estudos laboratoriais estão em constante desenvolvimento em busca de adsorventes alternativos, a partir de casca de frutos e cereais, resíduos industriais e etc. com a finalidade de avaliar a eficiência desses materiais, os custos de serem utilizados pela indústria (CECHETTI et al, 2010).

Alves (2013) diz que:

[...] Diversos materiais podem ser empregados em métodos de extração em fase sólida, mas a escolha desses materiais depende da natureza do analito de interesse. O termo adsorvente natural é designado ao material que não seja de origem sintética e que apresente propriedades adsorptivas de compostos orgânicos e inorgânicos.

As propriedades dos adsorventes naturais foram divididas em quatro categorias: Adsorventes minerais, adsorventes húmicos, bioadsorventes e adsorventes lignocelulósicos.

- Os adsorventes minerais são basicamente as zeólitas e argilas além de outros subprodutos indústrias como lama vermelha proveniente da indústria de alumínio.

- Os adsorventes húmicos são materiais oriundos da degradação biológica de matéria orgânica proveniente de resíduos agrícolas, industriais e urbanos por minhocas (*Lumbricus rubellus*).
- Os bioadsorventes como fungos, leveduras, bactérias e etc. tem como principal característica possuir vários sítios de ligação de grupos aminas, carboxilas, hidroxilas entre outros e que torna um dos adsorventes naturais com maior capacidade adsortiva.
- Os adsorventes lignocelulósicos são obtidos a partir da casca de soja, casca de amendoim entre outros e tem sua constituição basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Com capacidade de absorver íons metálicos a partir de grupos funcionais presentes em sua constituição como hidroxilas, carboxilas.

Os adsorventes naturais apresentam vantagens, pois podem ser utilizados em pequenas ou grandes quantidades, com baixo custo e na maioria das matérias-primas naturais, não transfere substâncias tóxicas ao efluente.

3.7.3.1. Fruto do cuité (*Crescentia cujete* L.).

A planta do cuité é nativa da América Central, não é endêmica do Brasil e sua dispersão atinge a região norte do Brasil, Nordeste, Centro-oeste e Sudeste. É uma árvore pequena de 4 a 5 metros de altura, bastante ramificada formando uma copa grande e com folhas bem espalhadas. Tem uma flor branca na forma de um cálice (LOHMANN, 2015).

Os frutos são grandes e esféricos com aproximadamente 20 cm de diâmetro contendo polpa branca e sementes amareladas. Adapta-se tanto em regiões tropicais como secas e vários tipos de solos e a melhor época de plantio é de setembro a outubro. A árvore é muito ornamental e decorativa e os frutos maduros são utilizados fazer artesanato e vasilhames, pois após seco ao sol a casca se torna muito rígida (Figura 7).

Figura 7: (a) Árvore do fruto do cuité, (b) Fruto do cuité.



Fonte: Dados da pesquisa

No município de Cuité/PB a cultura se proliferou por intermédio de tribos indígenas conhecidas “Caetés da Serra” onde sua principal finalidade era o cultivo da planta para produção de cabaças.

3.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho e assim é possível identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais.

A análise dessas regiões do espectro fornece informação importante sobre a estrutura geral da molécula que deseja ser investigada (PAVIA et al, 2013).

Gonsalves et al. (2014), utilizou a espectroscopia de Infravermelho para identificar a presença de grupos funcionais e caracterização do bioadsorvente produzido a partir das vagens secas de tamarindo onde foi possível a identificação da presença de grupos funcionais de álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres, grupos CH_2 , estiramentos C–H de aromáticos, atribuído a presença de ligninas, indicando que o adsorvente era um biomaterial lignocelulósico.

3.9. Termogravimetria (TG)

As técnicas de análise térmica são aquelas nas quais a uma propriedade física de uma substância ou do produto de uma reação é medida em função da temperatura. A substância é submetida a uma temperatura controlada durante sua

análise e os métodos térmicos diferenciam-se nas suas propriedades medidas e nos programas de temperatura aplicadas. Essas técnicas têm amplo uso em controle de qualidade, pesquisa de resistência de polímeros, preparações de fármacos, argilas, minerais, metais e ligas (HOLLER, 2009).

Na termogravimetria a massa de uma amostra é submetida a aquecimento sob atmosfera controlada e registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada de forma controlada, geralmente linearmente com o tempo. Um gráfico de variação de massa em função do tempo é chamado de curva termogravimétrica.

Ribeiro (2011) utilizou a técnica termogravimétrica para observar o processo de decomposição térmica da casca de mexerica para utilizá-la como bioadsorvente e Bazzo (2015), também utilizou essa técnica para caracterização de adsorvente.

3.10. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é uma das mais indicadas na determinação das fases cristalinas. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos ocasionando a difração. A DRX ocorre segundo a Lei de Bragg na qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram. Albers et al. (2002) afirma que:

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos [...], a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Ribeiro (2011) também usou do método de DRX para caracterização da casca da mexerica como bioadsorvente.

3.11. Composição Centesimal

Os grupos homogêneos de substâncias constituintes aqui caracterizados foram umidade ou voláteis a 105 °C, cinzas, lipídeos ou gorduras, proteínas ou extrato nitrogenado e carboidratos.

Composição Centesimal refere-se à proporção em que aparecem, 100% da massa total, grupos homogêneos de substâncias (OLIVEIRA e NESPOLO, 2015; IAL, 2008).

3.11.1. Teor de Umidade

A água, em pequena ou grande quantidade pode ser encontrada ligada quimicamente com outros elementos ou livre, unida apenas por forças de atração.

Conhecendo a umidade de um determinado material é possível decidir o método de processamento mais viável como tecnologias e tempo (IAL, 2008).

3.11.2. Teor das Cinzas

As cinzas é o resíduo inorgânico que permanece logo depois de submetido a queima da matéria orgânica. A cinza obtida não tem necessariamente a mesma composição que a matéria mineral presente inicialmente. Esses elementos minerais presentes nas cinzas estão na forma de óxidos, sulfatos, fosfatos, silicatos e cloretos dependendo logicamente da sua composição (IAL, 2008).

3.11.3. Teor dos Lipídios

Os lipídeos são compostos orgânicos, energéticos encontrados em organismos vivos. Na química definimos como um grupo de substâncias insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos apolares como éter etílico, éter de petróleo, acetona, clorofórmio, benzeno e álcoois.

Um dos métodos de análise de lipídeos é o método de Soxhlet (IAL, 2008).

3.11.4. Teor de Proteínas

As proteínas foram reconhecidas como os elementos estruturais das células dos organismos vivos e assim como os lipídios e carboidratos, as proteínas são compostas principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio. De um ponto de vista químico, podem ser definidas como macromoléculas compostas por cadeias longas de aminoácidos unidos por ligações peptídicas.

Geralmente determina-se um elemento ou grupo pertencente às proteínas e a análise mais comum utilizada em laboratório é o método de Kjeldahl que consiste em determinar o nitrogênio orgânico total da amostra.

Para estimação da quantidade de proteína presente a partir do nitrogênio é necessário à conversão deste valor de nitrogênio para a proteína, fazendo uso de um fator de conversão pré-estabelecido e na maioria das proteínas a quantidade de nitrogênio presente se encontra por volta de 16% e introduz-se o fator empírico geral de 6,25 para transformar o número de gramas de protídeos (IAL, 2008).

3.11.5. Teor de Carboidratos

Os carboidratos são uma das classes de moléculas orgânicas mais abundantes da natureza. É um grupo de compostos que se têm os mais variados tipos de substâncias, desde os monossacarídeos, como a glicose, os dissacarídeos como a sacarose, até os polissacarídeos, como amido e celulose (IAL, 2008).

3.12. Ponto de Carga Zero

Chama-se de Ponto de carga zero (pH_{PGZ}) o valor do pH onde o material adsorvente em contato com a solução apresenta carga eletricamente nula na superfície.

O pH influencia na dissociação de grupos funcionais onde ser o pH de uma solução se encontrar acima do ponto de carga zero da biomassa, a superfície está apresentará cargas negativas em carboxilas e hidroxilas dissociadas e com isso terá uma capacidade de trocar cátions enquanto que se a solução estiver abaixo do ponto de carga zero os grupos funcionais mencionados anteriormente não estarão dissociados e nessas condições a biomassa atrairá principalmente ânion (RIBEIRO, 2011).

4. METODOLOGIA

O óleo de algodão foi adquirido no comércio local de um mesmo lote de fabricação. Para obtenção dos efluentes foi realizada a síntese do biodiesel de algodão. As sínteses foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental, da UFCG/CES campus de Cuité.

Foram realizadas 04 coletas de águas de lavagens de 500 mL cada lavagem para cada 500 mL de biodiesel produzido, armazenadas em frascos de vidro âmbar para posterior análise. Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata.

As caracterizações do óleo, das águas de lavagem e adsorventes foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) na UFPB/CCEN, Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) da UFPB/CCEN, Laboratório de Engenharia da UFPB/CT e Laboratório de Bromatologia da UFCG/CES.

4.1. Caracterização preliminar do Óleo de Algodão.

4.1.1. Índice de Acidez e Saponificação do Óleo

Para determinar o índice de acidez foi adicionado em um erlenmeyer de 125 mL, 2g da amostra de óleo de algodão, em seguida 25 mL da solução de éter/álcool etílico razão 2:1 em seguida agitado. Foi acrescentado duas gotas de fenolftaleína a 1%, ao erlenmeyer com a amostra logo após foi titulado com NaOH 0,1 mol/L até uma coloração rosa persistente por mais de 30 segundos. Para o cálculo do índice de acidez foi usada a equação [4]: (IAL, 2008).

$$[4] \quad \text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V \times f \times 5,61}{m}$$

Em que,

- V = número de mL de solução de NaOH gasto na titulação;
- f = fator de correção do NaOH;
- m = massa da amostra;
- 5,61 = equivalente grama do NaOH (solução 0,1 mol/L).

Para a determinação do índice de saponificação se utilizou de um balão de fundo chato de 100 mL, foi adicionado ao balão 2g de óleo de algodão. Em seguida, 20 mL da solução alcoólica de Hidróxido de Potássio - KOH, a 4%. O balão foi adaptado a um sistema de refluxo e a amostra foi aquecida até ebulição branda, durante 30 minutos. Após resfriada foi adicionado duas gotas de indicador fenolftaleína a 1%. A amostra foi titulada com ácido clorídrico 0,5 mol/L até a coloração rosa desaparecer. Para o teste do branco, foram repetidos todos os passos anteriores exceto a adição da amostra de óleo. O cálculo do índice de saponificação foi feito segundo a equação [5]: (AOAC, 2005).

$$[5] \quad \text{Índice de Saponificação (mg KOH/g)} = \frac{(v - V) \times f \times 28,05}{P}$$

Em que:

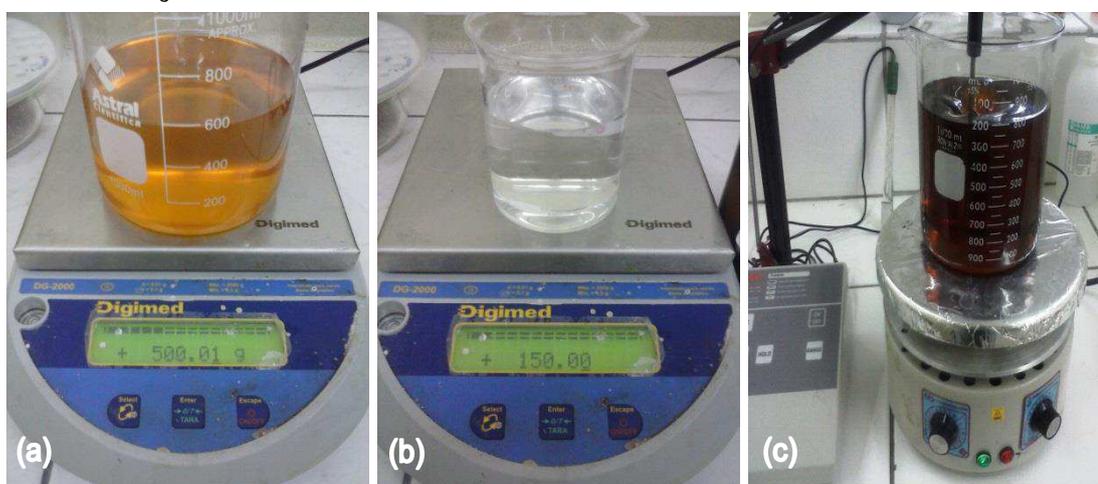
- $(v - V)$ = diferença entre o nº de mL de HCl gasto nas duas titulações;
- v = volume gasto na titulação da amostra;
- V = volume gasto na titulação do branco;
- f = fator de correção da padronização do HCl;
- P = número de gramas da amostra;
- 28,05 = equivalente grama do HCl (solução 0,5 mol/L).

4.2. Síntese do Biodiesel

Em um béquer foram pesados 500g de óleo de algodão em seguida foi levada a estufa ate 105 °C por 30 minutos para evaporação de qualquer vestígio de água no óleo e após esse aquecimento o óleo foi resfriado ate 60 °C. A transesterificação foi via rota etílica, com razão molar de 1:9 óleo/álcool, pesados 150g de etanol em um béquer de 250 mL seguida foram adicionados ao béquer, 1% (5g) de catalisador hidróxido de potássio, KOH e misturado ao óleo.

Ao adicionar o álcool e o catalisador ocorreu a reação de transesterificação e a massa reacional apresentou uma coloração escura, provavelmente por causa da glicerina que é formada. A reação de transesterificação foi mantida numa temperatura entre 50-60 °C, em agitação lenta por 30 minutos. A Figura 8 mostra o processo de pesagem dos reagentes ate a reação de transesterificação e Tabela 3 mostra as condições reacionais para reação e obtenção do biodiesel.

Figura 8: Processo de pesagem dos reagentes ate a reação de transesterificação, (a) pesagem do óleo de algodão, (b) pesagem do Etanol, (c) reação de transesterificação.



Fonte: Dados da pesquisa.

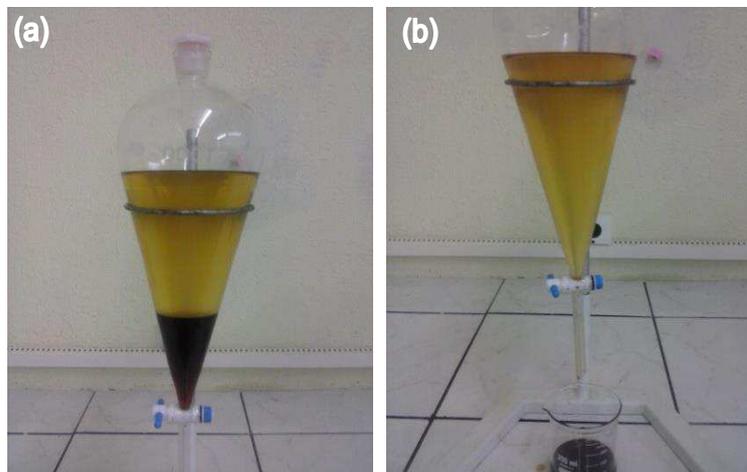
Tabela 3: Condições reacionais para reação de transesterificação.

Massa do óleo (g)	Razão Molar Óleo/Álcool	Catalisador (KOH) em g	Temperatura do oleo (°C)	Tempo de reação (min.)
500g	1:9	5,0	50-60	30

Fonte: (SILVA et al. 2015)

Após o tempo de 30 minutos a massa reacional foi transferida para um funil de decantação e deixada em repouso por 24 horas e logo após o repouso foi removida a parte mais densa, a glicerina. A Figura 9 mostra esse procedimento de separação das fases e remoção da glicerina.

Figura 9: Procedimento de separação das fases e remoção da glicerina. (a) separação das fases biodiesel/glicerina após 24 horas de repouso e (b) Remoção da glicerina.



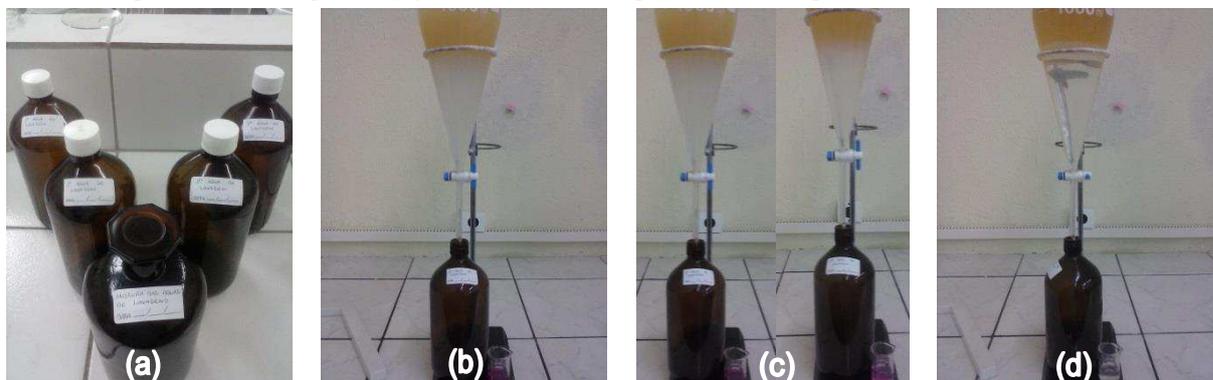
Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.1. Produção das Águas de Lavagem

Depois de removida a glicerina foi iniciada a purificação, lavagens com água destilada em quatro estágios, aquecendo cerca de 500 mL de água até 70-80 °C e adicionado ao biodiesel no funil de decantação, agitando bastante e em seguida deixando em descanso por 30 minutos para separação das fases água/biodiesel, após cada lavagem. Repetido a operação até neutralização da água. A neutralização foi observada adicionando duas gotas fenolftaleína 1% e visualizando a sua coloração, que ao apresenta-se incolor, foi finalizado as lavagens.

As amostras foram armazenadas em frascos âmbar, limpos e rotulados. As amostras foram coletadas do funil diretamente nos frascos para evitar perda de substância em transferência entre vidrarias. As amostras do efluente coletadas foram armazenadas sob-refrigeração a uma temperatura de 4 °C. A Figura 10 mostra o processo de lavagem e armazenamento das águas de lavagens.

Figura 10: Processo de lavagem e armazenamento das águas de lavagens. (a) frascos de coleta limpos e rotulados, (b) coleta da 1ª água de Lavagem, (c) coleta da 2ª e 3ª água de Lavagem, (d) coleta da 4ª água de Lavagem.

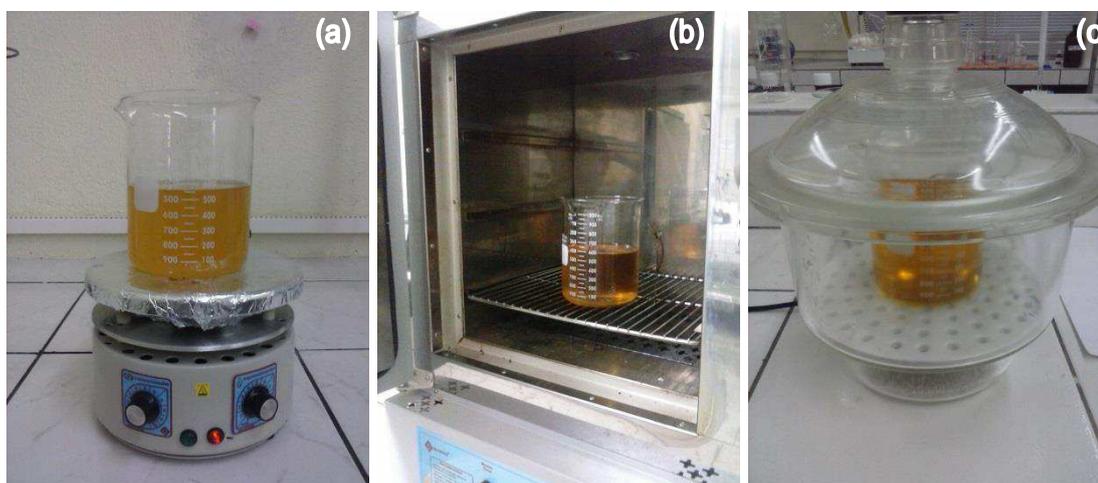


Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.2. Secagem e Pesagem do Biodiesel

Após as lavagens, um béquer vazio foi pesado e anotado seu peso, em seguida removido o biodiesel do funil de decantação no béquer que foi pesado e levado para uma chapa aquecedora até temperatura de 110 °C, em agitação por 10 minutos para remover a água remanescente da etapa de lavagem. Em seguida o béquer com o biodiesel foi levado à estufa por duas horas a 105 °C. Depois desse tempo foi retirado da estufa e levado a um dessecador até temperatura ambiente. A Figura 11 mostra o processo de secagem do biodiesel.

Figura 11: Processo de secagem do biodiesel. (a) biodiesel em aquecimento e agitação, (b) biodiesel mantido na estufa a 105°C, (c) biodiesel resfriando-se no dessecador.



Fonte: Dados da pesquisa.

Posteriormente foi pesado o béquer com o biodiesel e anotado seu peso. Subtraído o peso do béquer vazio do peso do béquer com o biodiesel seco obtivemos o *valor real*. Para o cálculo do rendimento foi utilizada a equação [6]:

$$[6] \quad \text{Rendimento} = \frac{\text{Valor Real}}{\text{Valor teórico}} \times 100\%$$

Em que,

- Valor real = Valor obtido experimentalmente
- Valor teórico = peso do óleo.

4.3. Determinação das Propriedades Físico-Químicas

As amostras de água de lavagem foram avaliadas em relação: pH, Turbidez, Sólidos Totais, Demanda Química de Oxigênio e Teor de Óleos e Graxas, antes e após tratamento. Essas variáveis foram escolhidas por serem as mais usuais para caracterização desse tipo de efluente. Os parâmetros físico-químicos do efluente foram analisados segundo metodologia constante no livro *Standard Methods For the Examination of Water & Wastewater*, da APHA - American Public Health Association (1999) e os resultados comparados com a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do CONAMA.

Para o adsorvente natural, utilizaram-se as metodologias dos Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos, Instituto Adolf Lutz[®] (IAL, 2008). Todas as análises foram realizadas em triplicata para melhor tratamento de dados.

Também foram realizadas análises de Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IR), Difração de Raios-X (DRX), Dessorção de N₂ de Braunauer, Emmet e Teller (BET), Composição Centesimal e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). A Tabela 4 apresenta algumas das propriedades estudadas e as metodologias utilizadas.

Tabela 4: Algumas propriedades, metodologias e equipamentos utilizados na caracterização da água de lavagem do biodiesel de algodão.

Propriedades analisada	Equipamento	Metodologia
pH		Potenciométrico (APHA, 1999)
Turbidez		Nefelométrico (APHA, 1999)
Sólidos totais		Gravimétrico (APHA, 1999)
Óleos e graxas		Extração Soxhlet (APHA, 1999)
DQO		Titulométrico e Refluxo fechado (APHA, 1999)

Fonte: Dados da pesquisa.

4.3.1. Determinação do pH

A determinação do pH das amostras foi realizada em um potenciômetro digital da marca Hanna Instruments Brazil, com termômetro acoplado e trabalha na faixa de operação de 2,0 a 16,0. O método para a determinação de pH é o método Potenciométrico de medição de H^+ , APHA (1999). Segundo a CONAMA N° 430/11 o

pH de efluentes industriais para descarte em corpos receptores deve ser mantido na faixa de 5,0 a 9,0.

4.3.2. Determinação da Turbidez

A turbidez das águas de lavagens foi observada através do método Nefelométrico, por uso de um turbidímetro com termômetro acoplado e um nefelômetro. A determinação da variável foi realizada pelo equipamento turbidímetro digital modelo DM-C4, da empresa DIGIMED. Segundo a Resolução CONAMA nº 357/05, complementada pela Resolução CONAMA nº 430/11, a turbidez até 100 UNT é o máximo permitido para efluentes industriais.

4.3.3. Determinação de Sólidos Totais (ST)

As análises de sólidos totais (ST) foram realizadas através do método gravimétrico de determinação de sólidos totais a 105°C, segundo APHA (1999). Foram separadas as amostras em cinco balões de fundo chato pesados separadamente e anteriormente, em balança analítica e anotados seus pesos (Bv). Em seguida foram adicionados 50 mL de águas da 1ª, 2ª, 3ª, 4ª e misturas das águas em cada um dos balões.

Após essa etapa as amostras foram submetidas ao aquecimento para evaporar até quase secura total em chapa aquecedora. Posteriormente ao aquecimento os balões foram levados à estufa por 2 horas para que a água residual evaporasse por completo. Após a estufa as amostras foram colocadas em dessecadores até o resfriamento e novamente pesadas e anotados seus pesos (Bs).

O cálculo dos sólidos totais foi determinado pela equação [7]:

$$[7] \quad \text{Sólidos Totais (mg/L)} = \frac{(Bs - Bv)}{V \text{ (mL)}} \times 1000$$

Em que:

- Bs é o peso (resíduo seco + balão) em gramas
- Bv é o peso do balão em gramas e o V como o volume da amostra em mL.

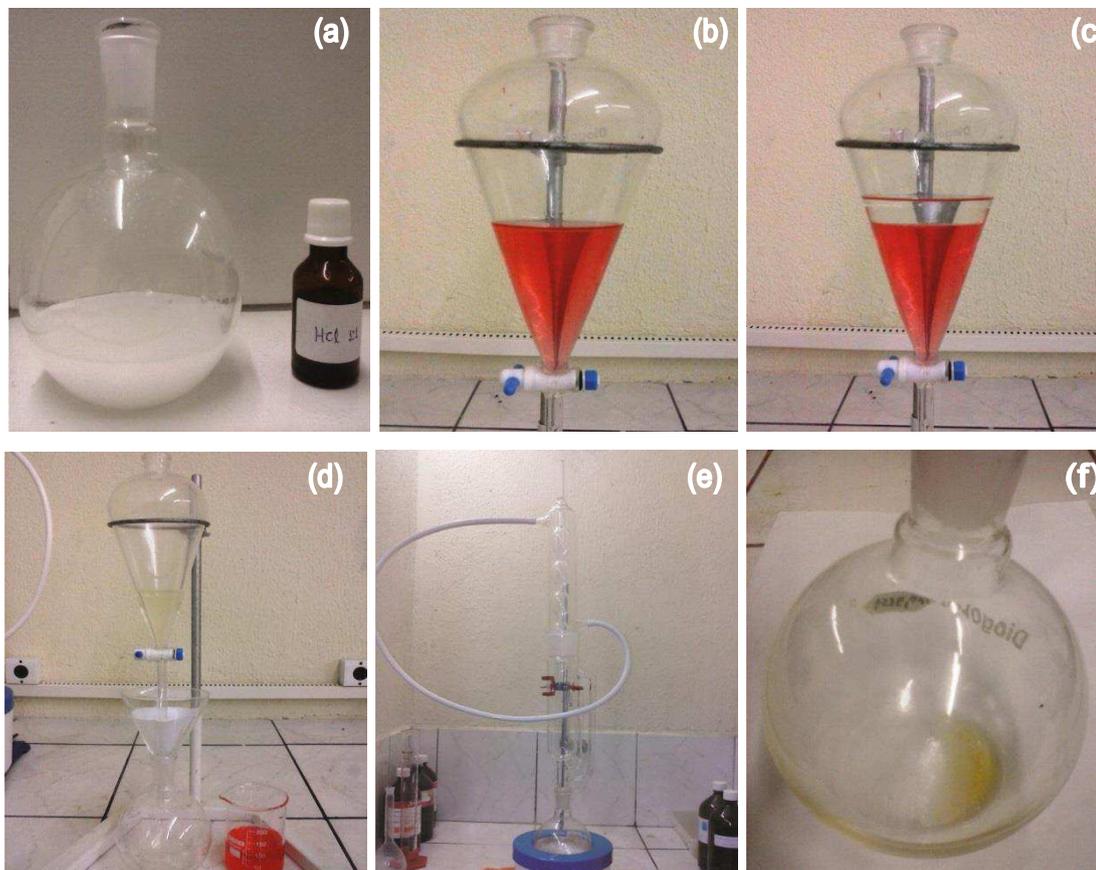
4.3.4. Determinação do Teor de Óleos e Graxas

Para a determinação de óleos e graxas utilizou-se o método gravimétrico de extração por n-hexano, segundo escrito em APHA (1999). O método de extração Soxhlet extrai da água os óleos e graxas dissolvidas e emulsionados por contato direto com o solvente. Logo após da extração no Soxhlet, pesou-se o resíduo de característica líquida que ficou depois da evaporação do solvente. O procedimento aconteceu da seguinte forma:

Foram transferidos 50 mL do efluente para um funil de separação de 250 mL. Em seguida acidificou-se a amostra de efluente com ácido clorídrico (HCl) 1:1 até $\text{pH} \leq 2$. Continuando, foi adicionado o solvente n-hexano e três gotas do indicador alaranjado de metila. O indicador foi adicionado de forma adaptada para uma melhor visualização das fases água/solvente, pois não dar cor ao solvente, no entanto a água acidificada torna-se ligeiramente avermelhada.

Prosseguindo com o processo, agitou-se o funil vigorosamente por aproximadamente dois minutos e deixou-se em repouso até a separação distinta das fases água/solvente. Depois de separadas as fases, drenou-se a fase inferior (água) para um béquer. Em seguida, a fase superior (solvente) foi transferida para um balão volumétrico de fundo chato, previamente seco em estufa e pesado em balança analítica. A Figura 12 mostra todo o processo da determinação dos óleos e graxas nas águas de lavagem do biodiesel.

Figura 12: Processo da determinação dos óleos e graxas nas águas de lavagem do biodiesel. (a) acidificação da amostra de efluente, (b) funil de separação com amostra e indicador, (c) fases água/solvente distintas, (d) remoção do solvente para o balão com ajuda do funil, (e) sistema de Soxhlet para evaporação do solvente, (f) resíduo resultante após evaporação do solvente.



Fonte: Dados da pesquisa

No momento da remoção do solvente para o balão, usou-se um funil com papel de filtro umedecido com n-hexano, e no papel de filtro 5g de cristais de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro para eventuais absorções de água que venha a cair juntamente com o solvente no momento da remoção. Em seguida o balão foi levado ao equipamento de Soxhlet para evaporação do n-hexano. Depois da evaporação, o balão foi colocado na estufa à temperatura de 105°C por uma hora e trinta minutos. A massa líquida e amarelada que ficou depois da evaporação do solvente foi pesada para determinar a quantidade de óleos e graxas utilizando-se a equação [8]:

$$[8] \quad \text{Teor de Óleos e Graxas (mg/L)} = \frac{(\text{Br} - \text{Bs})}{v} \times 1000$$

Em que:

- Bs = peso do balão vazio e seco antes da extração.
- Br = peso do balão com o resíduo após extração.
- v = Volume (mL) da amostra.

4.3.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método escolhido foi o do refluxo fechado, titulométrico onde os reagentes e a amostra foram pipetados para tubo de digestão. Os tubos podem ser de diferentes diâmetros como:

- 16 mm x 150 mm,
- 20 mm x 150 mm,
- 25 mm x 150 mm.

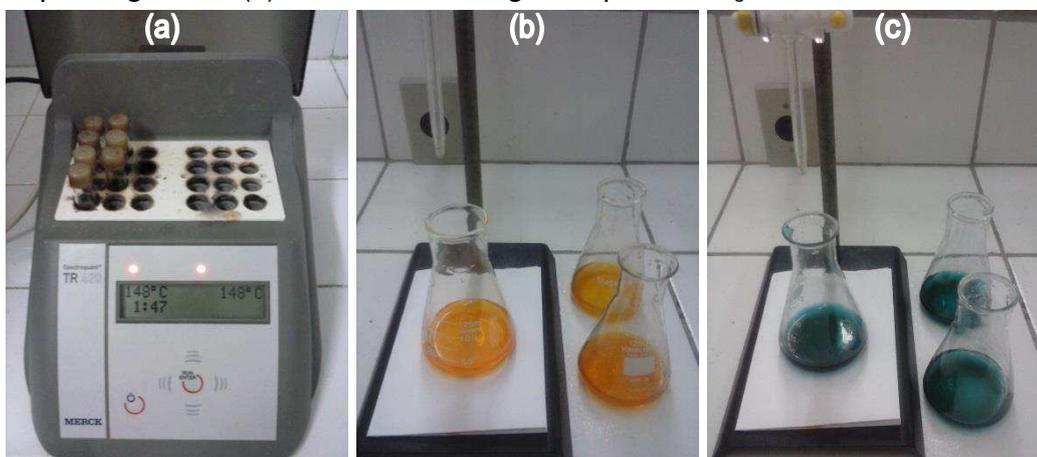
Nesse trabalho foi utilizado o de 16 mm x 150 mm com tampas rosqueadas e colocados no bloco digestor de liga de alumínio, com 45 mm a 50 mm de altura e com aberturas de tamanho suficiente para ajustar os tubos digestores. Operou na faixa de $148\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas. Após a oxidação no digestor a quantidade de dicromato consumido foi determinada por titulometria com solução padrão de sulfato de ferro II amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que mediu a quantidade de dicromato não reagido.

Foram preparadas soluções diluídas das amostras da 1^a, 2^a, 3^a, 4^a e das misturas das amostras de água de lavagem. Um volume de 5 mL de cada uma das amostras foram pipetados para 5 balões volumétricos de 1000 ml e completou-se o volume com água destilada. De cada solução diluída, pipetaram-se 2,5 mL e transferiram-se para tubos os tubos digestores, adicionando-se em todos os tubos de ensaios 1,5 mL de solução digestora (dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,0167 mol/L) e 3,5 mL de solução catalítica (ácido sulfúrico ' H_2SO_4 ' + sulfato de prata ' Ag_2SO_4 ') totalizando 7,5 mL de solução.

Em seguida, os tubos digestores contendo as amostras e o branco (água destilada + os reagentes) foram colocados no digestor da marca MERCK Spectroquant TR 420, previamente ligado e com temperatura estabilizada em $148\text{ }^{\circ}\text{C}$

por duas horas para digestão das amostras. Logo após o tempo da digestão, os tubos digestores foram retirados do digestor e esfriados a temperatura ambiente. O conteúdo dos tubos de coloração alaranjada foi transferido para erlenmeyres e após titulações com o indicador apresentou uma coloração azul-esverdeada. As amostras foram tituladas com solução de sulfato de ferro II amoniacal com duas gotas do indicador ferroína. A Figura 13 mostra as algumas das etapas da determinação da DQO das amostras de água de lavagem.

Figura 13: Algumas das etapas da determinação da DQO das amostras de água de lavagem. (a) bloco digestor com amostras de água de lavagem, (b) amostras das águas após digestão, (c) amostras das águas após titulações.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para determinação da concentração de DQO, foi usada a equação [9]:

$$[9] \quad \text{DQO (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(V_b - V_a) \times 8000 \times 0,0167}{V(\text{amostra})} \times F_d$$

Em que:

- V_b = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco
- V_a = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra
- $V(\text{amostra})$ = volume da amostra (2,5 mL)
- F_d = fator de diluição (100 vezes)

4.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IR Prestige, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 - 400 cm^{-1} .

4.5. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um Analisador Térmico, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 50 mL/min na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de ambiente a 700 $^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinho de alumina e massa de 6 mg.

4.6. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de 2 $^{\circ}\text{min}^{-1}$ e faixa de varredura de $2\theta = 10$ a 50° .

4.7. Dessorção de N_2 de Braunauer, Emmett e Teller (BET)

Os dados de adsorção de $\text{N}_2(\text{g})$ a 77 K foram obtidos em um analisador de área ASAP 2010 da Micromeritics. Para determinar a área superficial, tamanho e volume dos poros foi utilizado o método BET (Braunauer, Emmett e Teller) (WEBB e ORR, 1997).

4.8. Composição Centesimal

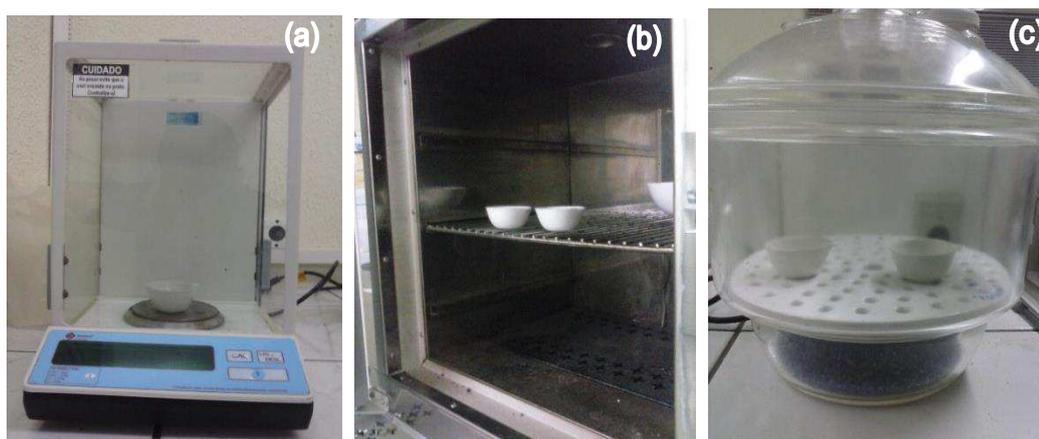
4.8.1. Determinação da Umidade

O método utilizado foi o de secagem em estufa (105 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) na qual a amostra foi colocada em estufa para remoção da água livre por aquecimento restando apenas os sólidos totais e por um método simples de diferença de peso obtemos a quantidade de água presente.

Foi ligada a estufa para estabilizar a 105 °C e em seguida deixado a cápsula de alumínio em secagem por 24 horas. Após esse tempo a amostra é levada ao dessecador contendo sílica gel até a cápsula alcançar a temperatura ambiente. Retirou a cápsula do dessecador, com o auxílio da pinça e transferiu para a balança.

Pesou-se em balança analítica, tarada, 5g da amostra na cápsula e notou-se esse valor como C_A e em seguida colocado em estufa a 105 °C deixando a mesma por 24 horas de aquecimento. Após esse tempo levou-se ao dessecador ate alcançar temperatura ambiente, aproximadamente 30 minutos. Em seguida pesou-se a cápsula com a amostra e anotou-se o peso com C_{AS} . A Figura 14 mostra as etapas do processo de determinação de umidade do adsorvente.

Figura 14: Etapas do processo de determinação de umidade do adsorvente. (a) pesagem da cápsula de porcelana vazia, (b) cápsula com as amostras levadas a estufa a 105 °C, (c) cápsulas após secagem em estufa no dessecador.



Fonte: Dados da pesquisa

Os cálculos prosseguiram utilizando a equação [10]:

$$[10] \quad \text{Umidade [\%]} = \frac{C_A - C_{AS}}{P} \times 100\%$$

Em que:

- C_A = Peso da cápsula com amostra;
- C_{AS} = Peso da cápsula com amostra seca;
- P = massa da amostra.

4.8.2. Determinação das Cinzas

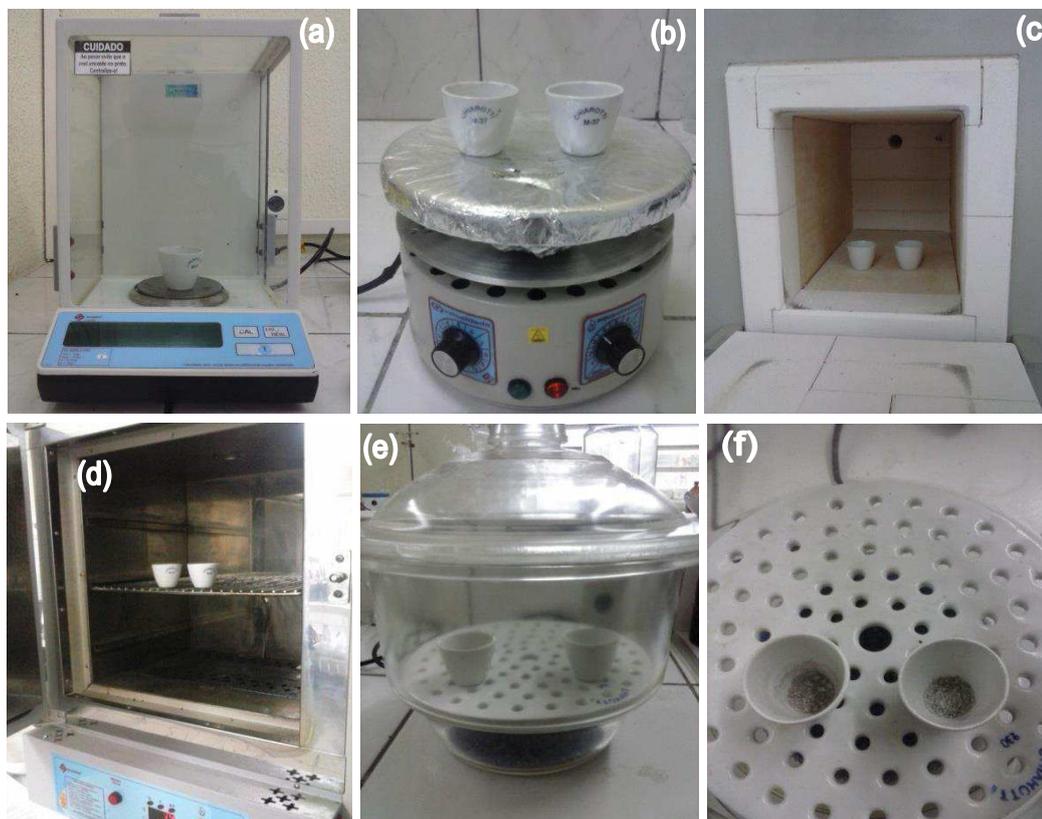
O método empregado foi o da incineração em mufla no qual toda a matéria orgânica é queimada. Foi colocado inicialmente o cadinho previamente limpo em uma estufa por 24 horas. Após esse tempo foi levado ao dessecador até o cadinho alcançar a temperatura ambiente.

Em seguida o cadinho foi pesado e registrado seu peso como C_V (cadinho vazio). Após pesagem do cadinho, pesou-se no mesmo, 5g de amostra do adsorvente. O cadinho então foi transferido para uma manta aquecedora para carbonização.

Logo após a carbonização a amostra foi transferida para o forno mufla para incineração. A temperatura da mufla foi aumentada gradativamente de 50 °C até atingir 550 °C e deixado em incineração por 24 horas. Logo após esse tempo transferiu-se o cadinho com as amostras para uma estufa para diminuição da temperatura.

Em seguida foi transferido para um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente o cadinho foi levado para pesagem e o valor anotado como C_C (cadinho com cinzas) para enfim efetuar os cálculos. A Figura 15 mostra as etapas da determinação das cinzas do adsorvente.

Figura 15: Etapas da determinação das cinzas do adsorvente. (a) pesagem do cadinho de porcelana vazio, (b) cadinhos de porcelana com amostras sendo calcinados, (c) cadinhos com amostras na mufla para incineração, (d) cadinhos com amostras na estufa após incineração, (e) cadinhos com amostras após estufa no dessecador, (f) cinzas no cadinho após todo o processo.



Fonte: Dados da pesquisa

Os cálculos foram efetuados segundo a equação [11]:

$$[11] \quad \text{Cinzas [\%]} = \frac{C_C - C_V}{P} \times 100\%$$

Em que:

- C_C = Peso do cadinho com as cinzas;
- C_V = Peso do cadinho vazio;
- P = massa da amostra.

4.8.3. Determinação dos Lipídeos

O método de determinação de lipídeos é o indicado pelo IAL (2008) com adaptações: Foi colocado o papel de filtro em estufa a 105 °C por 24 horas para eliminar qualquer vestígio de água. Após esse tempo retira-se da estufa e coloca-se em dessecador com auxílio de uma pinça até alcançar a temperatura ambiente. Ligou-se a balança analítica e deixou-se estabilizar por 15 minutos.

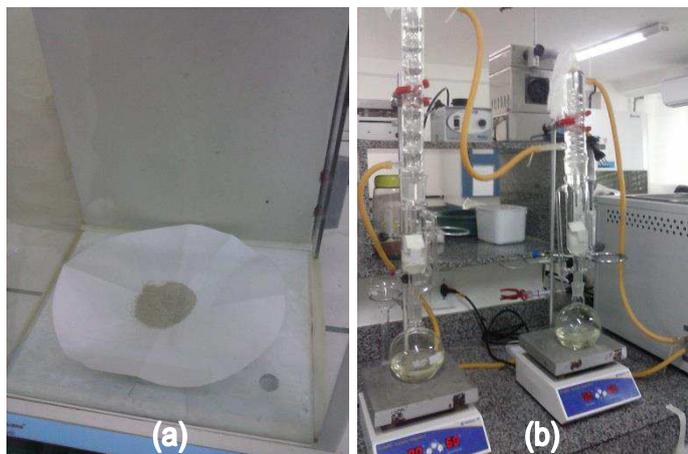
Levou-se o papel de filtro até a balança analítica colocou-se na balança e logo após tará-la foi pesado 2g de amostra. Em seguida retirou-se o papel de filtro com a amostra, tarou-se a balança e pesou-se novamente o material e notou-se o seu peso como M_C (massa do conjunto). Dobrou-se o papel cuidadosamente e prendeu-o com fita e em seguida colocou-se dentro do extrator de Soxhlet.

Em seguida acoplou-se o extrator no condensador e no balão contendo 2/3 de éter etílico. Com o sistema montado, ligou-se a torneira mantendo o suprimento de água contínuo nos condensadores. Ligou-se a manta aquecedora e ajustou a temperatura de forma que se manteve um gotejamento uniforme até o final da extração. O refluxo foi deixado por cinco horas.

Após esse tempo esperou-se o último refluxo para que todo o solvente retornasse ao balão e desligou-se a manta aquecedora e o fluxo de água. Com o auxílio de uma luva desconectou-se o extrator do condensador e retirou-se com auxílio de uma pinça metálica a amostra e o levou para estufa por uma hora para evaporação total do solvente.

Retirou-se a amostra e levou-se ao dessecador até temperatura ambiente. E por fim levou-se a amostra até balança analítica e pesou-se, anotando o valor como M_{CS} (massa do conjunto seco). A Figura 16 mostra o adsorvente sendo pesado e a extração no sistema de Soxhlet.

Figura 16: Pesagem da amostra e extração no sistema de Soxhlet. (a) peso da amostra no papel de filtro, (b) sistema de Soxhlet com dois extratores.



Fonte: Dados da pesquisa

Para os cálculos utilizou-se a equação [12]:

$$[12] \quad \text{Lipídeos [\%]} = \frac{M_C - M_{CS}}{P} \times 100\%$$

Em que:

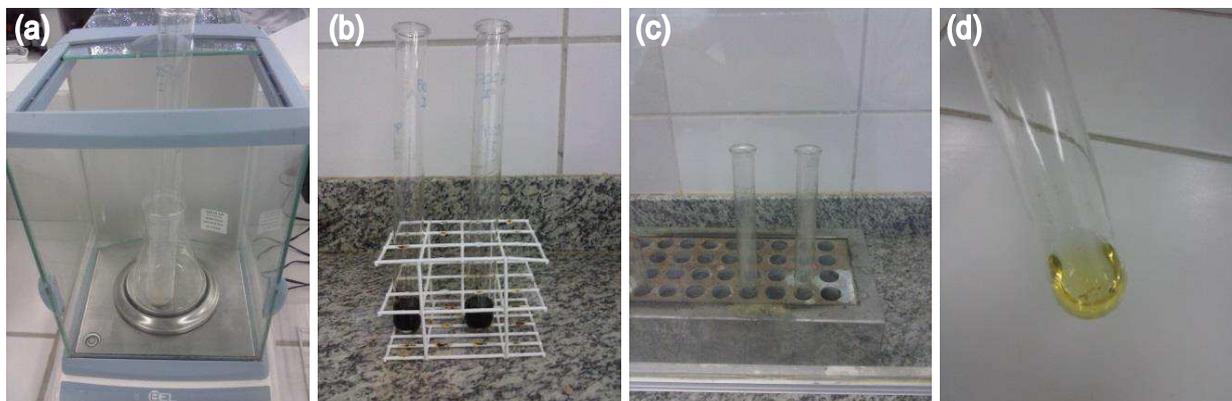
- M_C = Massa do conjunto (papel de filtro + amostra);
- M_{CS} = Massa do conjunto seco (papel de filtro + amostra após extração);
- P = massa da amostra.

4.8.4. Determinação de Proteínas

O procedimento do método de Kjeldahl iniciou-se com a digestão: pesou-se 0,5g do adsorvente em um tubo de Kjeldahl. Nos tubos de Kjeldahl com as amostras foram adicionando aproximadamente 1-2g de mistura catalítica. Logo após foi colocado 7 mL de ácido sulfúrico concentrado puro.

Em seguida os tubos foram levados para o digestor aumentando a temperatura gradativamente, iniciando com 50 °C até 350 °C. A digestão durou em torno de 4 horas e assim que a amostra apresentou-se totalmente digerida, as amostras foram transferidas para um suporte de tubos e levados a capela para esfriar até temperatura ambiente. A Figura 17 mostra as etapas de pesagem e digestão das amostras para determinação de proteínas do adsorvente.

Figura 17: Etapas de pesagem e digestão das amostras para determinação de proteínas do adsorvente. (a) pesagem da amostra no tubo de Kjeldahl, (b) amostra com ácido e solução catalítica, (c) digestão das amostras, (d) amostra digerida.



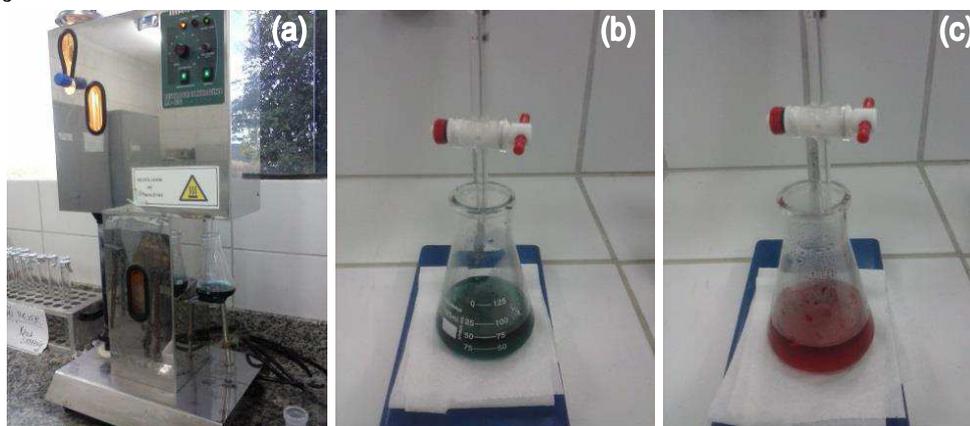
Fonte: Dados da pesquisa.

Continuando a determinação, no tubo que continha a solução digerida foi adicionado 1 mL de indicador fenolftaleína e acoplado ao destilador. Abrir-se a válvula liberando o NaOH 40% aos poucos e foi interrompido quando a solução mudou da cor avermelhada para roxo. Liga-se o ar quente e inicia a destilação.

Do outro lado do destilador, foi colocado o erlenmeyer com 25 mL de ácido bórico. Coletou-se o destilado até alcançar a marca de 75 mL no erlenmeyer, retirou-se a amostra e levou para a titulação.

Na titulação utilizou-se uma bureta de 25 mL e completou-se com ácido clorídrico 0,1 M. Titulou-se a solução de borato de amônia até o momento da viragem que ocorreu quando a coloração verde passou para vermelho vivo novamente. Anotou-se o volume gasto na titulação e realizaram-se os cálculos. A Figura 18 mostra as etapas de destilação e titulação da determinação de proteínas.

Figura 18: Etapas de destilação e titulação da determinação de proteínas. (a) destilador de nitrogênio, (b) solução de ácido bórico mais o destilado, (c) ponto final de titulação.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para os cálculos utilizou-se a equação [13]:

$$[13] \quad \text{Proteínas [\%]} = \frac{V \times f \times F \times 0,14}{P}$$

Em que:

- V = Volume de ácido clorídrico;
- f = fator de correção da solução de ácido clorídrico;
- F = Fator de conversão (6,25)
- P = massa da amostra.

4.8.5. Determinação de Carboidratos

O conteúdo de carboidratos foi determinado por diferença. Calculou-se a média da porcentagem de água, proteínas, lipídeos e cinzas e o restante foi considerado carboidrato segundo a equação [14]:

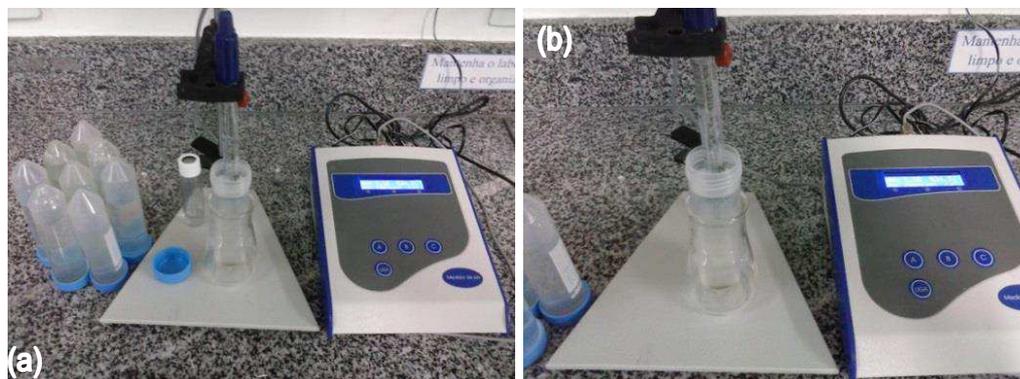
$$[14] \quad \text{Carboidratos [\%]} = 100\% - \text{Umidade} - \text{Cinzas} - \text{Lipídeos} - \text{Proteínas}$$

4.9. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da casca do cuité foi determinado segundo a metodologia citada em Gonsalves et al. (2014) onde foram misturados 50 mg do adsorvente com 50,0 mL de soluções aquosas distintas com os seguintes valores de pH inicial: 2,0 a 12,0.

O pH inicial em cada solução foi ajustado usando-se soluções de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L e para medição utilizou-se um pH digital de bancada da marca ITMPA-210 com controle de temperatura. Para o armazenamento utilizou-se 11 tubos Falcon[®] de 50 mL de capacidade. Os frascos foram fechados e submetidos à agitação lenta por 24 horas. Após as 24 horas, o pH de cada solução foi novamente medido para obtenção do valor de pH final. A Figura 19 mostra o procedimento de ajuste de pH e medidas finais do pH do pH_{PCZ} do adsorvente.

Figura 19: Procedimento de ajuste de pH e medidas finais do pH do pH_{PCZ} do adsorvente. (a) ajuste do pH inicial das soluções, (b) médias do pH final das amostras.



Fonte: Dados da pesquisa.

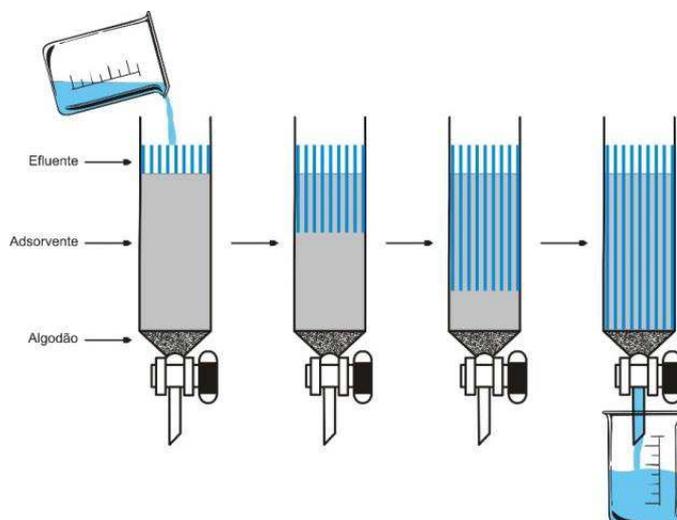
4.10. Tratamento com Adsorventes

4.10.1. Preparação das Colunas com os Adsorventes

Após a determinação dos parâmetros físico-químicos, foram realizados testes de adsorção onde o efluente a ser tratado, passa através de uma coluna preparativa (Figura 20) dos adsorventes, carvão ativado, sílica gel e a casca do cuité. Todos os parâmetros analisados antes da passagem pela coluna foram repetidos para as

amostras após passagem pelas colunas para comparação dos resultados. Em todas as colunas os adsorventes foram acomodados em volumes iguais.

Figura 20: Ilustração de uma coluna preparativa.



Fonte: Dados da pesquisa.

4.10.2. Colunas de Sílica Gel e Carvão Ativo

Em um béquer de 250 mL, foram pesados 40g de sílica gel, em seguida colocada com água destilada e preparado à coluna. Em uma bureta de 50 mL, foi umedecida uma pequena porção de algodão e colocado na parte inferior, próximo à torneira, tomando o cuidado para não pressionar e bloquear a passagem da amostra. A vazão do efluente pela sílica foi de 5 mL/min.

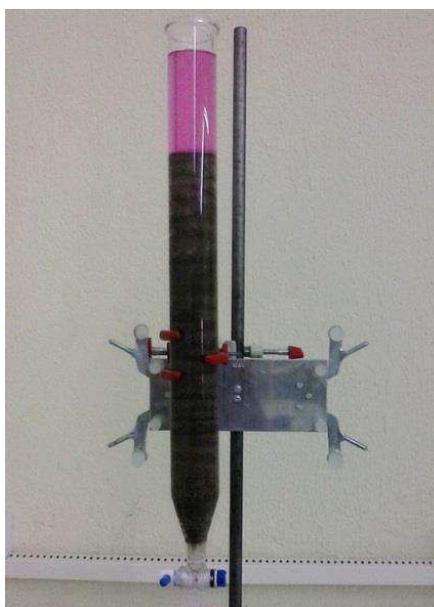
A preparação da coluna de carvão ativo foi de forma semelhante, com o mesmo volume de amostra da sílica gel, mas sendo um material com densidade menor utilizou-se de uma massa maior. Em um béquer de 250 mL, foram pesados 75g de carvão ativo, umedecida e acomodada na coluna com água destilada. A vazão do efluente pelo adsorvente foi de 3 mL/min. Após adsorção, as amostras foram coletadas em um béquer e armazenadas em frascos âmbar de 500 mL.

4.10.3. Coluna da Casca do cuité

A casca foi cortada e seca em estufa e foi obtido cerca de 2,5 kg da casca de cuité para a realização do experimento. Para preparação da coluna foi utilizado um béquer de 250 mL, pesados 60g da casca do cuité (Figura 21).

A vazão do efluente pelo adsorvente natural foi de 6 mL/min. Após adsorção as amostras foram coletadas em um béquer e armazenadas em frascos âmbar de 500 mL.

Figura 21: Coluna com casca do cuité.



Fonte: Dados da pesquisa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização preliminar do Óleo de Algodão

Os índices acidez e saponificação do óleo de algodão foram obtidos para verificar as condições necessárias para a reação de transesterificação (Tabela 5). O índice de acidez do óleo deve ser de no máximo 1 mg KOH/g. Para o índice de saponificação a ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, especifica, para o óleo de algodão, uma faixa de valores médios de 189 - 198 mg de KOH/g. Segundo Moretto e Fett (1998), quanto menor o nível de saponificação maior o rendimento do biodiesel e menor a produção de sabão.

Tabela 5: Índice de acidez e saponificação do óleo de algodão. (n* = 3)

Índices	Unidade	Resultados (média e DP**)
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,7 ± (0,06)
Índice de saponificação	mg KOH/g	189,13 ± (1,02)

*n = número de repetições. DP** = Desvio padrão

Fonte: Dados da pesquisa.

5.2. Síntese do Biodiesel de Algodão

A síntese do biodiesel foi realizada na razão molar óleo/álcool de 1:9, com 500g de óleo de algodão, 150g de etanol, percentual de catalisador de 1% da massa do óleo (5g de KOH). Os rendimentos médios das reações foram de 90,4% ($\pm 1,90$). No processo de purificação foram gerados aproximadamente 2 litros de efluente em cada síntese.

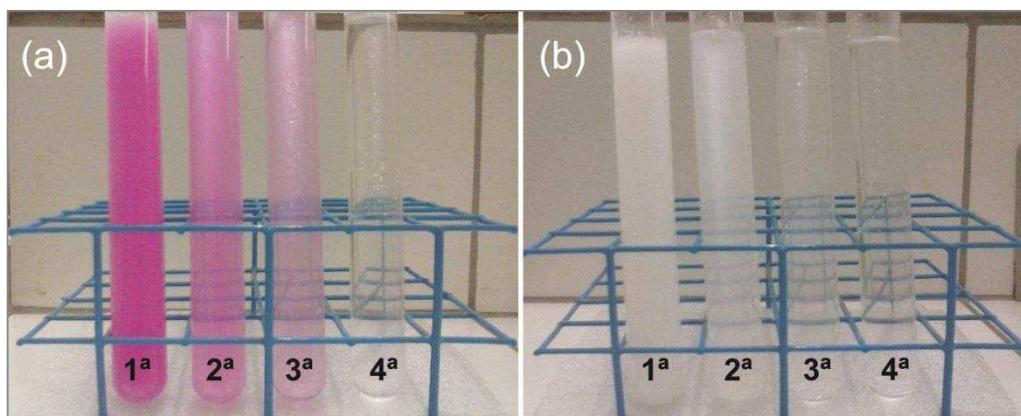
5.3. Caracterização do Efluente de Biodiesel de Algodão

A síntese do biodiesel foi realizada no Laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental, localizado na UFCG Campus Cuité. O efluente foi obtido no processo de purificação do biodiesel, via reação de transesterificação alcalina do óleo de algodão.

Após a remoção da glicerina, foi utilizado para a lavagem do biodiesel água destilada aquecida a 70 °C. A água destilada foi inserida no funil de separação onde se encontrava o biodiesel para remover as impurezas.

Posteriormente a este processo verificou-se um efluente turvo de cor branca intensa, principalmente na água da 1ª lavagem, e uma diminuição desta coloração nas 2ª e 3ª lavagens até que na 4ª lavagem ficou incolor (Figura 22). Em todas era possível notar uma fina camada de óleo na superfície do efluente.

Figura 22: (a) Água de lavagem de cor rosa, característica do indicador fenolftaleína, utilizado para identificar a presença do catalisador básico, (b) amostras acidificadas para visualização do efluente turvo de cor branca intensa.



Fonte: Dados da pesquisa.

Uma mistura de todas as águas de lavagem foi preparada a fim de se obter um comparativo da característica das águas produzidas na indústria, pois a purificação ocorre de forma continuada, sem a separação por frações de lavagens (NEVES, 2011).

Os resultados da caracterização físico-química dos efluentes do biodiesel são apresentados na Tabela 6. Observa-se efluente com valores de pH elevados variando de 7,6 - 11,5; Turbidez elevada variando de 34,6 - 1112,29 UNT; Sólidos totais dissolvidos apresentaram-se na faixa de 57,3 - 251,2 mg/L; Elevado teor de óleos e graxas com valor máximo de 206,84 mg/L e valor elevado para DQO entre 534,3 - 40.614,4 mg de O₂/L.

Tabela 6: Parâmetros analisados nas quatro águas de lavagem e da mistura.

Águas de lavagem	pH	Turbidez (UNT)	ST (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)	TOG (mg/L)
1 ^a	11,5	1112,2	246,8	24.582,4	190,7
2 ^a	9,8	174,0	118,1	12.291,2	206,8
3 ^a	8,5	104,1	95,8	8.871,4	71,2
4 ^a	7,6	34,6	57,3	534,30	32,2
Mistura*	10,1	218,6	251,2	40.614,4	149,3

*Mistura = misturas das 4 águas de lavagem. **Fonte:** Dados da pesquisa.

Os resultados dos parâmetros pH, turbidez, sólidos totais e DQO foram decrescentes das 1^a para as 2^a, da 2^a para a 3^a, e da 3^a para 4^a águas de lavagem. Como era esperado nas primeiras lavagens, o biodiesel encontra-se com mais resíduos e contaminantes originários da produção e à medida que segue as lavagens as impurezas são removidas pela água.

Para os resultados de óleos e graxas, há um aumento de valores da 1^a lavagem para a segunda, compreendido pelo fato de que somente depois que a água arrasta as substâncias com maior afinidade, os compostos mais solúveis em água, tais como os resíduos do catalisador (KOH) e traços do álcool (etanol), é que os compostos orgânicos de cadeia longa e baixa solubilidade começam a ser arrastados por causa da interação aos grupos hidrofílicos de suas moléculas com as moléculas da água.

Todos os resultados da mistura das águas de lavagens estão fora dos padrões estabelecidos pelo CONAMA 430/11, exceto pelos valores de sólidos totais que se encontram em conformidade com a Resolução.

5.3.1. Análises de pH

O valor máximo de pH foi 11,5 na primeira água de lavagem do biodiesel e o valor mínimo foi 7,6 na quarta água de lavagem (Tabela 7). Quanto mais se lava o biodiesel mais se observa uma diminuição da basicidade da água (Figura 23). Somente as águas das 3^a e 4^a lavagens se encontram dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA 430/11.

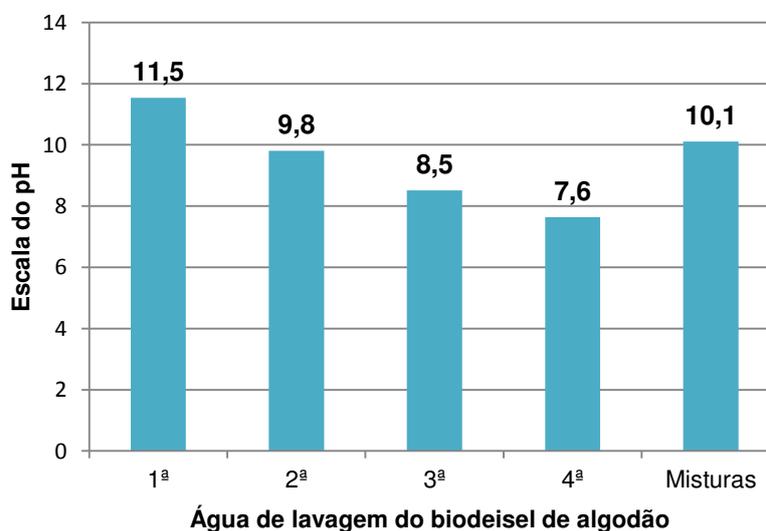
O pH da mistura das águas de lavagens e o pH da primeira água de lavagem foram próximos. Na 1ª água de lavagem os constituintes, principalmente o KOH, estão em maior concentração tornando assim a água mais alcalina e em não conformidade aos valores recomendados pela Resolução CONAMA 430/11 que fixa o pH entre 5,0 a 9,0 para condições de lançamento de efluentes. À medida que mais lavagens foram realizadas, o KOH foi sendo cada vez mais diluído e arrastado e a basicidade da água de lavagem diminuiu.

Tabela 7: pH das águas de lavagem do biodiesel de algodão.

Lavagens	Resultado médio	Desvio padrão (n=3).	Norma da CONAMA 430/11
1ª	11,5	0,05	5,0 – 9,0
2ª	9,8	0,02	
3ª	8,5	0,01	
4ª	7,6	0,02	
Misturas	10,1	0,01	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 23: Valores de pH das águas de lavagem.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os dados obtidos assemelham-se com os resultados encontrados em outros trabalhos como o de Grangeiro (2009), Jaruwat et al. (2010), Braga (2012), Ramírez et al. (2012), Meneses et al. (2012) e Guimarães (2013), normalmente o pH dos efluentes é básico na faixa de 7 a 12. O pH foi diferente do trabalho de Neves (2011)

que apresentou valores de 5,5; 2,6 e 2,9 das Empresas A, B e C respectivamente. O resultado do trabalho de Neves (2011) se deve provavelmente a fase de neutralização do biodiesel, onde as amostras de água obtidas na indústria foram submetidas a uma neutralização ácida.

5.3.2. Análises da Turbidez.

A turbidez das águas de lavagem do biodiesel refere-se a partículas em suspensão ou colóides, apresentou valores elevados, exceto na quarta água de lavagem (Tabela 8). Observa-se valor máximo de 1112,3 UNT oriundo da primeira água de lavagem e valor mínimo de 34,6 UNT na quarta água de lavagem (Figura 24).

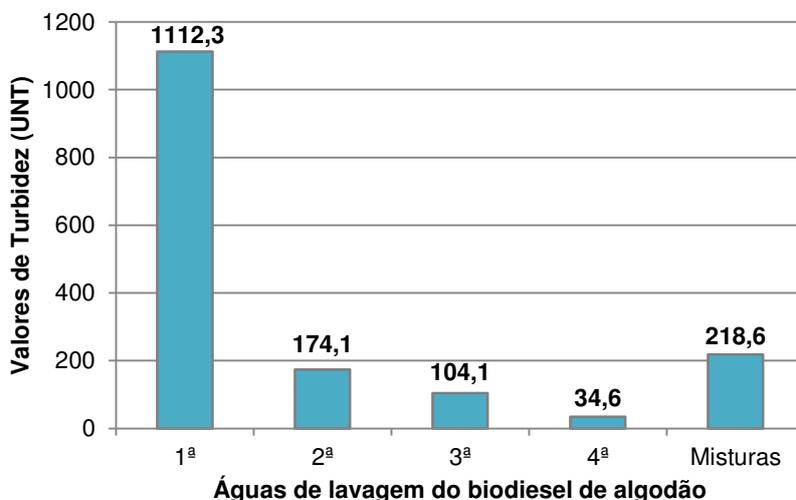
A Resolução CONAMA 430/11 (Art. 16) afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT. O resultado médio das análises na mistura das quatro lavagens apresentou valor de 218,60 UNT, que também se encontra em não conformidade com os padrões estabelecidos pela norma.

Esses valores elevados de turbidez afetam o corpo receptor e diminui a eficácia do tratamento. Esse alto nível de material em suspensão pode influenciar na fotossíntese de algumas plantas aquáticas, pois não permite a passagem da luz através do efluente, interferindo no seu equilíbrio natural.

Tabela 8: Turbidez das águas de lavagem do biodiesel de algodão.

Lavagens	Resultado médio (UNT)	Desvio padrão (n=3).	Norma da CONAMA 430/11
1 ^a	1112,3	0,57	
2 ^a	174,1	0,41	
3 ^a	104,1	0,98	100 UNT
4 ^a	34,6	0,95	
Misturas	218,6	0,26	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 24: Valores de turbidez das águas de lavagem.

Fonte: Dados da pesquisa.

Resultados elevados de turbidez, principalmente nas 1ª lavagem, foram encontrados em Grangeiro (2009) e valores aproximados a este trabalho também foram obtidos por Neves (2011) e Brito (2012).

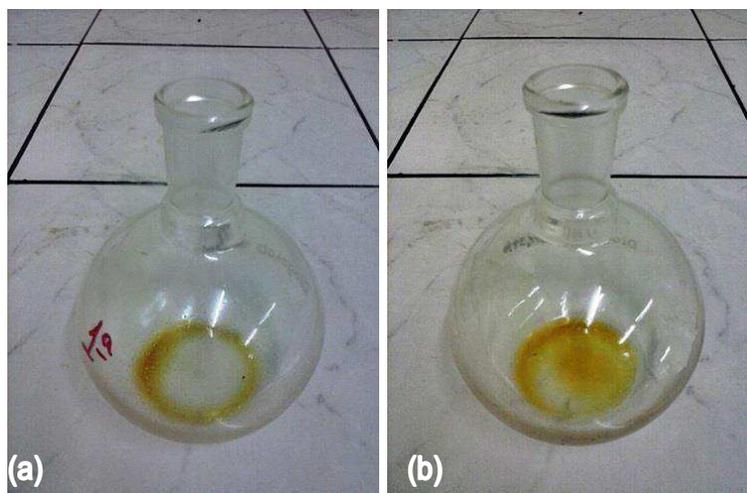
5.3.3. Análises de Sólidos Totais (ST)

As amostras foram colocadas em balões de fundo chato, evaporadas em manta aquecedora e secas em estufa. Verificou-se depósito no fundo dos balões, referente à resíduos após evaporação de consistência líquida (Figura 25), principalmente nas águas da 1ª lavagem e da mistura das quatro lavagens.

Os resultados das análises de sólidos totais (Tabela 9) sugerem a presença de matéria orgânica excedente nas águas de lavagem (Figura 26).

Fato semelhante foi obtido nas análises de Guimarães (2013). Supostamente, esse resíduo corresponde a restos de glicerina, catalisador, ácidos graxos livres e do biodiesel arrastados no processo de purificação. Provavelmente a temperatura de ebulição é maior do que a temperatura de evaporação e secagem utilizada na análise, que foi de 105°C.

Figura 25: (a) Balão com água da 1ª lavagem contendo um material de consistência líquida e escura, (b) balão com água das misturas das lavagens contendo um material de consistência líquida e escura.



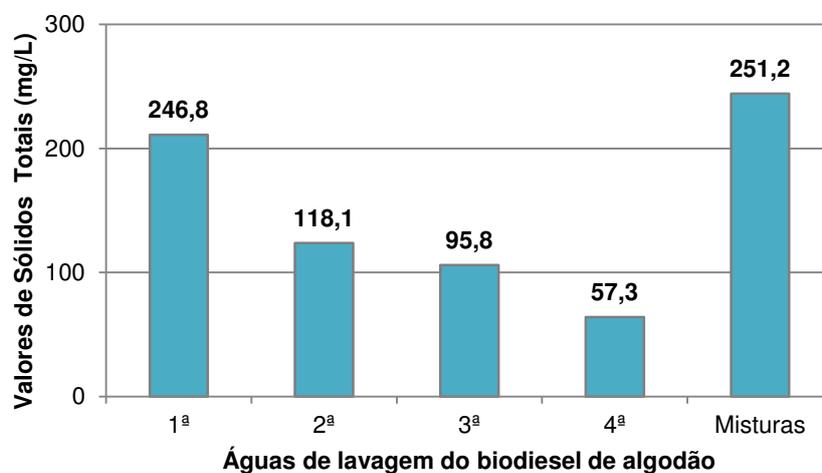
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 9: Sólidos Totais das águas de lavagem do biodiesel de algodão.

Lavagens	Resultado médio (mg/L)	Desvio padrão (n=3).	Norma da CONAMA 430/11
1ª	246,8	2,12	500 mg/L
2ª	118,1	1,78	
3ª	95,8	1,66	
4ª	57,3	1,83	
Misturas	251,2	2,32	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 26: Valores dos sólidos totais das águas de lavagem.



Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.4. Análises do Teor de Óleos e Graxas.

Inicialmente foram realizadas duas extrações com dois solventes diferentes, clorofórmio e hexano, ambos apresentaram resultados semelhantes, e por isso no decorrer do experimento, foi usado apenas o hexano como solvente extrator, pois apresenta toxicidade inferior a do clorofórmio.

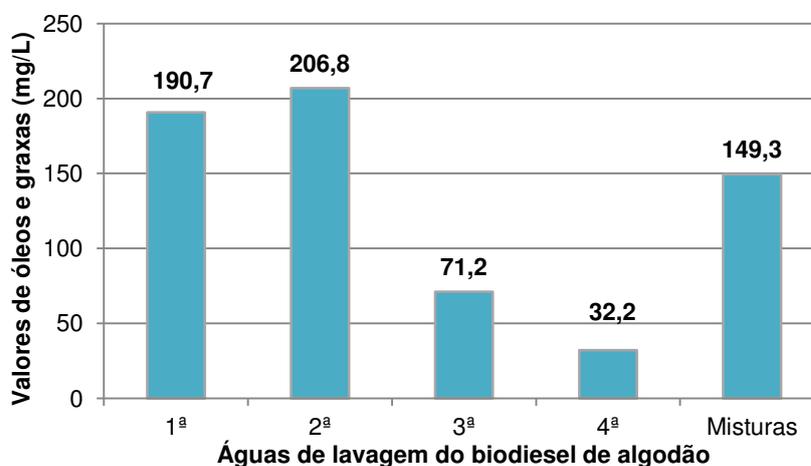
Os teores de óleos e graxas apresentaram valores elevados nas águas da 1ª, 2ª, 3ª lavagens e das misturas das águas de lavagem, apenas a 4ª água de lavagem apresentou valor aceitável (Tabela 10). A Resolução do CONAMA 430/11 estabelece padrões de lançamento de efluentes devendo conter concentrações de óleos e graxas, inferiores a 20,0 mg/L para óleos minerais e 50,0 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais. Assim, os teores de óleos e graxas encontrados nas águas de lavagem estão acima dos valores permitidos, exceto a 4ª água lavagem (Figura 27).

Tabela 10: Análises do TOG das águas de lavagem do biodiesel de algodão.

Lavagens	Resultado médio (mg/L)	Desvio padrão (n=3).	Norma da CONAMA 430/11
1ª	190,7	0,82	Até 50 mg/L
2ª	206,8	1,27	
3ª	71,2	0,17	
4ª	32,2	0,50	
Misturas	149,3	0,81	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 27: Valores de óleos e graxas das águas de lavagem.



Fonte: Dados da pesquisa.

O valor da 2ª água lavagem é maior que o da 1ª, isto pode ser atribuído ao arraste inicial dos compostos que têm maior afinidade pela água, ou seja, os compostos mais solúveis como o álcool, resíduos do catalisador (KOH) e glicerina.

Na 2ª água de lavagem pode ter ocorrido o arraste dos ácidos graxos de cadeia mais longa e de resíduos do biodiesel, o qual pode escoar junto com a água durante sua remoção (BRAGA, 2012).

Esse resultado é muito semelhante ao encontrado por Neves (2011), que analisou águas de lavagem de uma empresa que usava o sistema de batelada encontrando valor médio de 124,5 mg/L. Resultados mais elevados foram encontrados por Goldani et al. (2008), variando de 400 - 500 mg/L, e Guimarães (2013) que variavam de 565 - 875 mg/L.

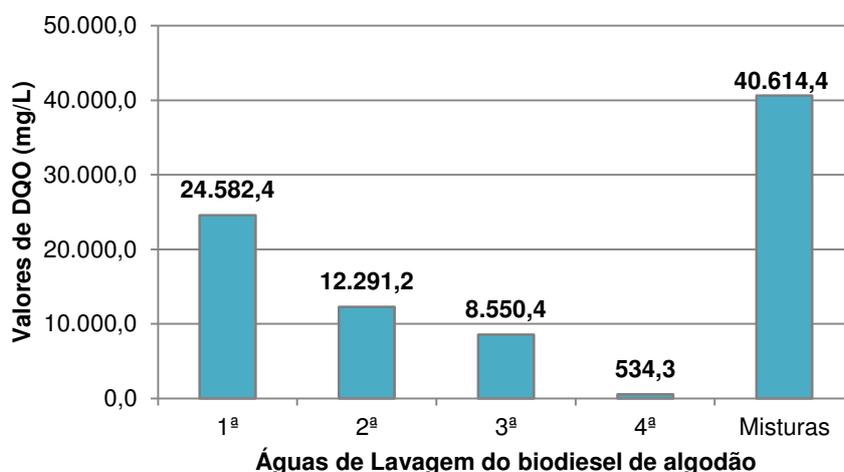
5.3.5. Análises de DQO

As análises de Demanda Química de Oxigênio – DQO dos efluentes mostraram que os mesmos possuem elevado teor de matéria orgânica (Tabela 11). Os resultados obtidos (Figura 28) são similares aos encontrados por Braga (2012) com valores de DQO de até 25.140,58 mg/L.

Tabela 11: Análises de DQO das águas de lavagem do biodiesel de algodão.

Lavagens	Resultado médio (mg/L)	Desvio padrão (n=3).	CONAMA 430/11
1ª	24.582,4	0,05	* não especifica valor mínimo ou máximo.
2ª	12.291,2	0,05	
3ª	8.871,4	0,05	
4ª	534,3	0,00	
Misturas	40.614,4	0,05	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 28: Valores de DQO das águas de lavagem.

Fonte: Dados da pesquisa.

Comparando os resultados desse trabalho com os obtidos por Braga (2012), que trazem valores de 25.140,5 mg de O_2/L na 1ª lavagem; 21.376,8 mg de O_2/L na 2ª e 16.275,8 mg de O_2/L na 3ª lavagem, verifica-se que os valores são elevados, mas diferenciam-se na 2ª e 3ª águas de lavagem. Isso pode ser justificado, pelo tipo de óleo, vegetal ou animal, o tipo de álcool utilizado para produção do biodiesel e pelas diferentes condições empregadas na reação de transesterificação.

Nesta pesquisa, a matéria-prima utilizada foi o óleo de algodão e o álcool foi o etanol, enquanto Braga (2012) utilizou óleo de origem animal, extraído das vísceras do peixe Tilápia, e como agente transesterificante o metanol.

Os elevados valores de DQO encontrados em trabalhos citados como referência, podem ser atribuídos ao tipo de matéria-prima utilizada nas reações de transesterificação, como também o tipo de sistema de operação, seja em escala laboratorial ou industrial. Enfim, quando o processo é feito de maneira controlada e precisa, mas em diferentes situações, existe a possibilidade de valores menores ou maiores nos índices de DQO e nos demais índices tais como, teor de óleos e graxas e sólidos totais dissolvidos (NEVES, 2011; OSARUMWENSE et al, 2014).

A Resolução CONAMA nº 430/11 não estipula um valor máximo ou mínimo ao parâmetro DQO na classificação dos efluentes e nos padrões de lançamento em corpos d'água, mas em seu Artigo 3º, Parágrafo único, Inciso I, diz que:

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica: I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor.

Essas águas de purificação são efluentes com elevados níveis de matéria orgânica e esse tipo de efluente, altamente poluído, afeta a qualidade da água e aquele que lançar essas águas em corpos receptores viola o Artigo 3º da legislação ambiental do CONAMA 430/11.

5.4. Caracterização dos Efluentes Após Tratamento com Adsorventes

Os adsorventes sintéticos (sílica gel e carvão ativo) e o natural (casca do cuité) foram testados em colunas adaptadas, utilizando buretas de 50 mL, para avaliar sua eficiência na adsorção de substâncias da água de lavagem do biodiesel. A água de lavagem que apresentou maior concentração de resíduos foi a 1ª, por isso utilizou-se a mesma para testar a eficácia dos adsorventes. Os resultados das análises físico-químicas da 1ª água de lavagem após tratamento com os adsorventes foram apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Análises físico-químicas na água da 1ª lavagem, após tratamento. (n=3).

Parâmetro	1ª Água de lavagem	Casca do cuité	Sílica gel	Carvão ativo	CONAMA 430/11
pH	11,5	6,5 ($\pm 0,04$)	6,7 ($\pm 0,07$)	3,5 ($\pm 0,10$)	5,0 – 9,0
Turbidez	1112,2	530,8 ($\pm 1,89$)	509,6 ($\pm 1,53$)	10,6 ($\pm 0,06$)	100 UNT
ST	246,8	3,50 ($\pm 0,12$)	3,88 ($\pm 0,10$)	0,38 ($\pm 0,03$)	500,0 mg/L
TOG	190,70	3,53 ($\pm 0,54$)	4,14 ($\pm 0,16$)	3,75 ($\pm 0,32$)	50,0 mg/L
DQO	24,582,4	1.299,1 ($\pm 0,04$)	1.763,1 ($\pm 0,04$)	1.389,4 ($\pm 0,06$)	*

* não especifica valor mínimo ou máximo.

Fonte: Dados da pesquisa.

O pH do efluente tratado com a casca de cuité e com a sílica ficou dentro das normas do CONAMA, já o pH da água de lavagem após passar pela coluna de carvão ativo, apresentou acidez elevada.

Nos valores de turbidez somente a água de lavagem que passou pela coluna de carvão ativo, encontrou-se dentro da norma. É importante mencionar que a redução da turbidez da água após passar pela coluna da casca do cuité e da sílica foi de 52,3% e 54,1% respectivamente, com relação a turbidez inicial.

Com relação aos resultados de sólidos totais, embora todos já apresentassem valores dentro da norma, verifica-se uma diminuição de mais de 98%, para as águas tratadas com os adsorventes da casca do cuité, sílica gel e carvão ativo.

O teor de óleos e graxas também teve uma redução significativa comparado com o valor inicial, o qual ficou dentro da norma do CONAMA. As análises mostraram resultados com eficiência de redução de 98,2%, 97,8% e 97,9% para o tratamento com a casca do cuité, sílica gel e carvão ativo, respectivamente.

Para os resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) não existe um valor máximo ou mínimo estabelecido pela norma do CONAMA, mas suas reduções percentuais de 94,7%, 92,8% e 94,4% para a casca do cuité, sílica gel e carvão ativo respectivamente, mostram uma eficiência na remoção de matéria orgânica não biodegradável.

Os resultados das análises físico-químicas da 1ª água de lavagem após tratamento foram próximos para todos os adsorventes. No entanto, o carvão ativo apresentou elevada acidez (ficando fora da norma) e a sílica gel apresentou valores um pouco acima do que os obtidos com a casca de cuité, apesar de estarem dentro da norma, exceto para a turbidez. Desta forma sugere-se eficiência semelhante, mas o adsorvente natural apresentou os melhores resultados comparado com os sintéticos, exceto para a turbidez.

Assim as análises físico-químicas das misturas das águas de lavagens do biodiesel foram realizadas após tratamento com o adsorvente natural, no intuito de reproduzir as condições operacionais das usinas de produção de biodiesel (Tabela 13).

Tabela 13: Análises físico-químicas das misturas das águas de lavagem, após tratamento. (n=3).

Parâmetro	Mistura das águas sem tratamento	Mistura das águas tratadas com a casca do cuité	CONAMA
pH	10,1	6,3 ($\pm 0,01$)	5,0 – 9,0
Turbidez	218,6	48,7 ($\pm 0,14$)	100 UNT
ST	251,2	3,1 ($\pm 0,12$)	500,0 mg/L
TOG	149,3	2,5 ($\pm 0,01$)	50,0 mg/L
DQO	40.614,4	2.046,3 ($\pm 0,04$)	*

* não especifica valor mínimo ou máximo.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados das análises físico-químicas da misturas das águas de lavagem após tratamento com o adsorvente natural foram satisfatórios, a água de lavagem ficou apta ao descarte ou reaproveitamento.

O pH após tratamento apresentou valor de 6,3. A turbidez que antes do tratamento era de 218,6 passou para 48,7 UNT; valor este que se enquadra nos padrões do CONAMA. Com relação aos resultados de sólidos totais, após tratamento obteve-se valor de 3,1 mg/L com redução de mais de 98%. O teor de óleos e graxas apresentou grande redução (98,3%), comparado com o valor antes do tratamento, com valor médio de 2,5 mg/L que fica dentro da norma do CONAMA. Para os resultados de Demanda Química de Oxigênio ocorreu redução de 94,9%, isto é, de 40.614,4 para 2.046,3.

Esses resultados indicam que a casca do cuité age de forma eficiente no tratamento e remoção de substâncias poluentes dos efluentes produzidos no processo de purificação do biodiesel.

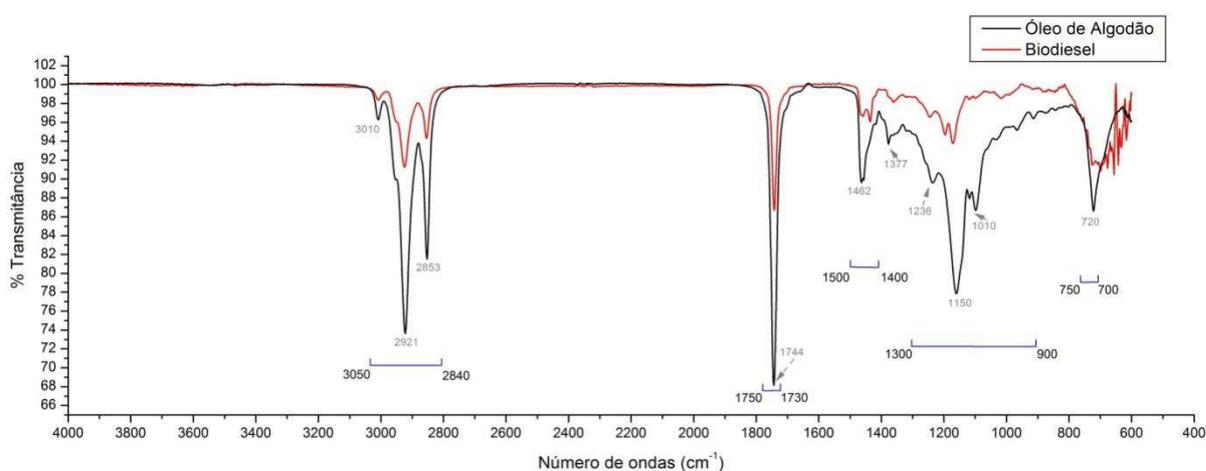
5.5. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelhos foram utilizados para identificar grupos funcionais característicos do óleo de algodão, biodiesel e adsorventes, segundo Silverstain e Webster, (2000).

5.5.1. Análises do Óleo de Algodão e do Biodiesel.

Nos espectros infravermelhos do óleo e biodiesel de algodão (Figura 29) constata-se o aparecimento de longas cadeias carbônicas, observado pela vibração C-H de alifáticos entre 3050 e 2820 cm^{-1} , e pelo estiramento C-H em 1500 e 1400 cm^{-1} . As bandas entre 1300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são resultantes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. Essa região de 1300 a 900 cm^{-1} é conhecida como região de "impressão digital" do espectro, que inclui várias bandas acopladas. A banda em 1750 cm^{-1} representa o estiramento da carbonila C=O indicando a presença de éster, bem característicos de óleos vegetais e do biodiesel. A presença de carbonos sp^2 conjugados é indicada pela banda ordenada das ligações no estiramento C-H entre $750 - 700\text{ cm}^{-1}$. O pico em 716 cm^{-1} também pode ser atribuído às cadeias alifáticas de $-(\text{CH}_2)_n-$ de ácidos graxos. A Tabela 14 mostra as principais frequências e grupos funcionais do óleo de algodão e do biodiesel.

Figura 29: Espectro infravermelho do óleo de algodão e biodiesel.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 14: Grupos funcionais do óleo de algodão e do biodiesel.

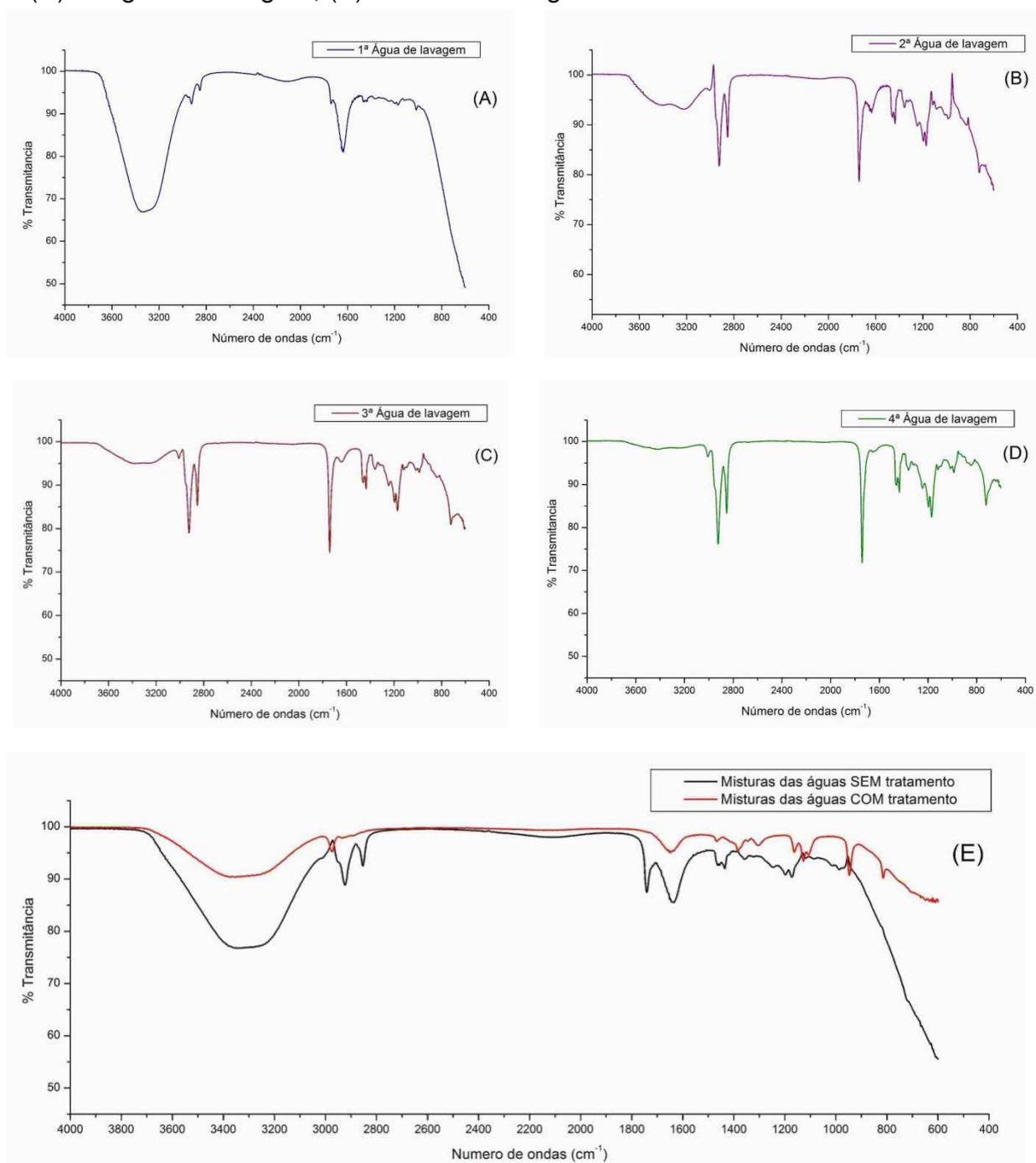
Faixa	Grupo	Classe do composto
3050 – 2840	– CH ₂ –	Alifáticos, Alcanos
1750 – 1730	C=O	Éster
1500 – 1400	C–H	Alcanos
1300 – 950	C–O	Ácido Carboxílico, ésteres
750 – 700	C–H	Carbono sp^2 conjugado

Fonte:(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

5.5.2. Espectros das Águas de Lavagem Antes e Após Tratamento.

Os espectros infravermelhos das águas de lavagem estão expostos na Figura 30, como também a mistura das águas antes e após tratamento.

Figura 30: Espectros de IR do efluente (águas de lavagens) obtido na purificação do biodiesel. (A) 1ª água de lavagem, (B) 2ª água de lavagem, (C) 3ª água de lavagem, (D) 4ª água de lavagem, (E) Misturas das águas sem tratamento e com tratamento.



Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo os espectros obtidos verifica-se uma banda entre $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao estiramento do grupo O-H de álcoois. Essa banda é maior na 1ª água de lavagem, consequência do arraste do álcool em excesso, pois na primeira lavagem as substâncias mais solúveis em águas são arrastadas em maior quantidade como os álcoois. Nota-se também a diminuição a cada lavagem do biodiesel, isto é uma menor transmitância da 1ª para 2ª, da 2ª para 3ª e da 3ª para 4ª lavagem. Essa diminuição serve como indício de que as lavagens agem de forma eficiente na remoção do álcool colocado em excesso, do catalisador, como também de substâncias solúveis em água.

Vibrações que aparecem em $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, com picos em 2934 e 2985 cm^{-1} que vão aumentando a cada lavagem são atribuídos à ligações C-H de estiramentos de grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ de compostos alifáticos e pelo estiramento C-H em 1500 e 1400 cm^{-1} onde são bem mais acentuados nos espectros B, C e D. Esse fato é atribuído a presença de matéria orgânica nos efluentes como o biodiesel e ácidos graxos livres que não reagiram e que são arrastados no processo de lavagem.

O pico em 1740 cm^{-1} é atribuído à deformação axial do estiramento da carbonila C=O que indica a presença de éster, como mencionado anteriormente, nos espectros do óleo e biodiesel, característicos desse tipo de material. Um indicativo de que no processo de lavagem, resíduos de biodiesel são arrastados. E as bandas entre 1300 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres.

Nas misturas de águas de lavagem com tratamento verificou-se diminuição significativa nas bandas de O-H, como também ausência nas bandas referentes aos grupos C-H dos compostos alifáticos na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} que pode servir de indicativo da remoção do álcool, catalisador e compostos orgânicos. Não foi possível detectar picos característicos de éster na região de 1760 a 1730 cm^{-1} , um indicativo de remoção do resíduo de biodiesel.

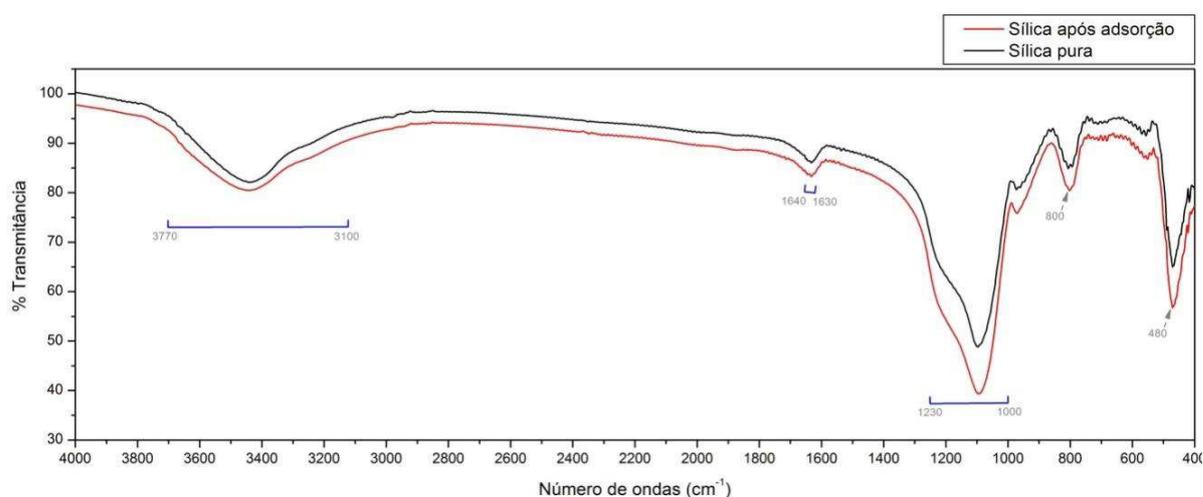
5.5.3. Análises dos Espectros dos Adsorventes

5.5.3.1. Análises da Sílica Gel

O espectro infravermelho da sílica (Figura 31) apresenta picos característicos da estrutura de sílica gel. Não é observável diferença significativa entre a sílica antes e após passagem da água de lavagem pelo mesmo adsorvente. Uma deformação entre $3770-3100\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao estiramento O-H de grupos silanóis (Si-OH) e geminais (OH-Si-OH). Machado et al. (2011), atribuíram está banda a estrutura inorgânica do material e também a ligação O-H da água adsorvida na sílica.

Deformação entre $1230-1000\text{ cm}^{-1}$ relacionado ao estiramento assimétrico dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e nessa deformação é possível observar um pequeno aumento da banda com relação a sílica pura para a sílica após adsorção. Um pico relacionado à vibração O-Si-OH é observado em 480 cm^{-1} . Uma deformação em $1650-1630\text{ cm}^{-1}$ atribuída às vibrações angulares das moléculas de água (PRADO et al. 2005). O pico em 800 cm^{-1} é atribuído à vibração do grupo O-Si-OH indicando que orgânicos e inorgânicos podem estar conectados por pontes de oxigênio. (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Os dados foram agrupados na Tabela 15.

Figura 31: Espectro infravermelho da sílica pura e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 15: Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais da sílica antes e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.

Faixa	Grupo	Atribuição
3770 – 3100	Si-O-H e H-O-Si-O-H	Grupos silanóis
1640 – 1630	O-H	OH de água
1230 – 1000	Si-O-Si	Grupo siloxanos
800	O-Si-OH	Grupos silanóis
480	O-Si-OH	Grupos silanóis

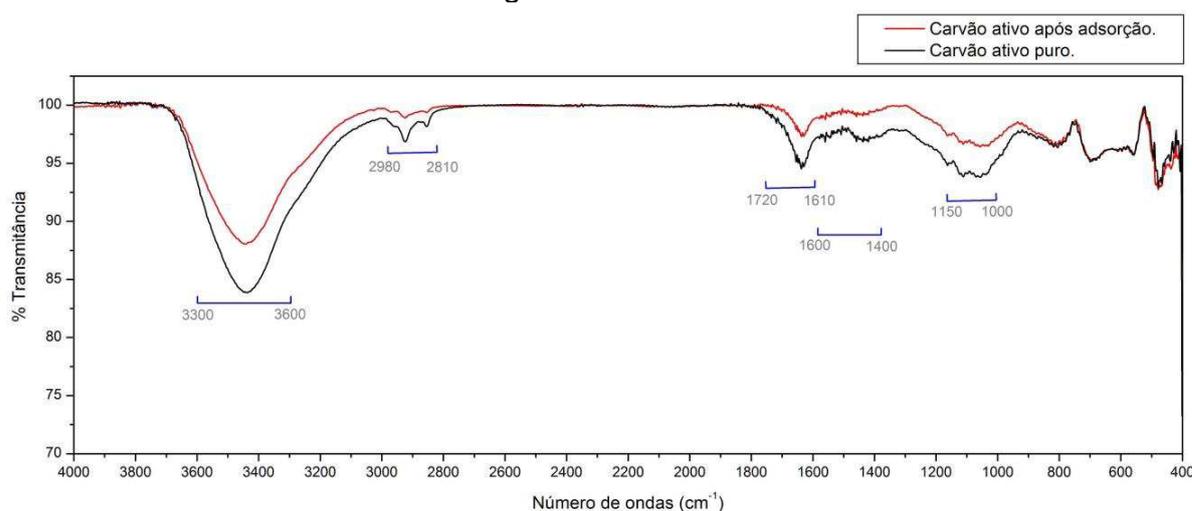
Fonte: (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

5.5.3.2. Análises do Carvão Ativo

O espectro infravermelho do carvão ativo (Figura 32) apresenta uma banda em torno de $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento do grupo O-H. As vibrações em torno de $2980 - 2810 \text{ cm}^{-1}$ representam ligações C-H de grupos metílenos. As bandas em $1720 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ demonstram a presença de grupos carbonila C=O.

As vibrações em torno de 1600 e 1400 cm^{-1} são referentes ao estiramento de ligações C-C e C=C de fenólicos (BARBOSA et al, 2013). A absorção entre $1150 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído à presença de ligações C-O de álcoois. Os dados obtidos no espectro do carvão ativo foram agrupados na Tabela 16.

Figura 32: Espectro infravermelho do carvão ativo puro e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 16: Principais frequências correspondentes aos grupos funcionais do carvão ativo antes e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.

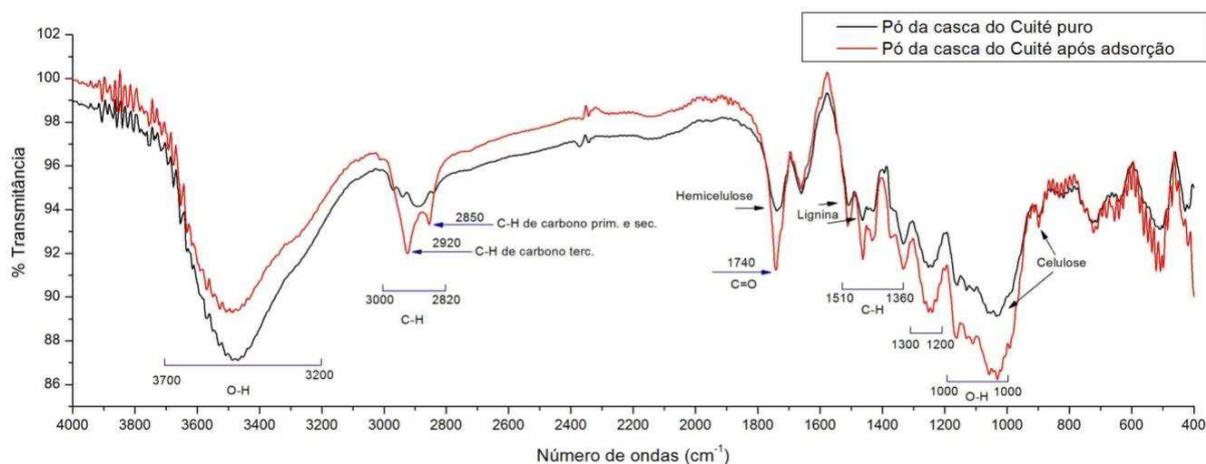
Faixa	Grupo	Atribuição
3600 – 3300	O-H	Fenóis e Álcoois
2980 – 2810	C-H	Grupos metilênicos
1720 – 1610	C=O	Carbonila, ácidos graxos
1600 – 1400	C-C e C=C	Aromáticos
1150 – 1000	C-O	Álcoois

Fonte: (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

5.5.3.3. Análises da Casca do cuité.

O espectro infravermelho da casca do cuité (Figura 32) apresenta banda larga entre $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à deformação axial, do estiramento O-H característicos de álcoois e fenóis presentes em ácidos graxos, carboidratos e proteínas juntamente com vibrações de grupos hidroxilas da água adsorvida (ALVES, 2013).

Figura 32: Espectro infravermelho da casca do cuité puro e após adsorção na água de lavagem do biodiesel.



Fonte: Dados da pesquisa.

A deformação que aparece em $2820 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à ligação C–H de estiramentos $-\text{CH}_2-$, ligados a grupos metilenos em compostos alifáticos se deformação angular assimétricos de grupos metilenos entre $1510 - 1360 \text{ cm}^{-1}$. É possível observar um aumento nas bandas entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, como também no intervalo entre $1510 - 1360 \text{ cm}^{-1}$. Após adsorção houve aparecimento dos picos em

$\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ para carbonos primário e secundários e $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ para carbonos terciários, atribuída a adsorção de etanol.

Deformação axial em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, atribuída a carbonila C=O normalmente a ésteres, cetonas e hemicelulose, em materiais fibrosos como a pectina e também a lignina que apresenta picos característicos nas regiões $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$; $\sim 1515\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1246\text{ cm}^{-1}$ (HOLANDA et al. 2010). Os picos em $\sim 1509\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$, característicos de C=C de anéis aromáticos da lignina.

Aparecem duas bandas de deformação axial em $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ de CH_2 adjacente a carbonila e 1300 - 1200 C-O de ácidos carboxílicos, mais visível na casca do cuité adsorvido devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O. Comparando os espectros antes e após adsorção vimos que ocorre um aumento no pico próximo a 1740 cm^{-1} atribuído a adsorção do éster de biodiesel.

Os picos na faixa de 1200 - 1000 cm^{-1} são característicos de álcoois primários onde o etanol, tem vibrações próximas a 1053 cm^{-1} e o aumento dessas bandas no espectro da casca do cuité após adsorção, pode ser atribuído à adsorção do excesso de álcool arrastado no processo de lavagem. As deformações que aparecem em $\sim 1056\text{ cm}^{-1}$ e 896 cm^{-1} observando principalmente o espectro antes da adsorção, são atribuídos aos estiramentos de C-O e C-H da celulose.

Alves (2013) atribuiu a predominância de vibrações nos espectros a conteúdo proteico das sementes e da casca da *Moringa Oleifera*. A Tabela 17 mostra as principais frequências e grupos funcionais da casca do cuité.

Tabela 17: Principais frequências da casca do cuité antes e após adsorção.

Faixa	Grupo	Atribuição
3700 – 3200	O–H	Álcoois e fenóis
3000 – 2820	-CH ₂ -	Compostos alifáticos
1710 – 1690	C=O	Éster e hemicelulose
1510 – 1360	C-H	Grupos metilenos e aromáticos da lignina
1300 – 1200	C-O	Ácidos carboxílicos
1200 – 1000	C-O	Álcoois e fenóis
1060 – 1025	C-O	Álcoois primários
1056 e 896	C-O e C-H	Celulose

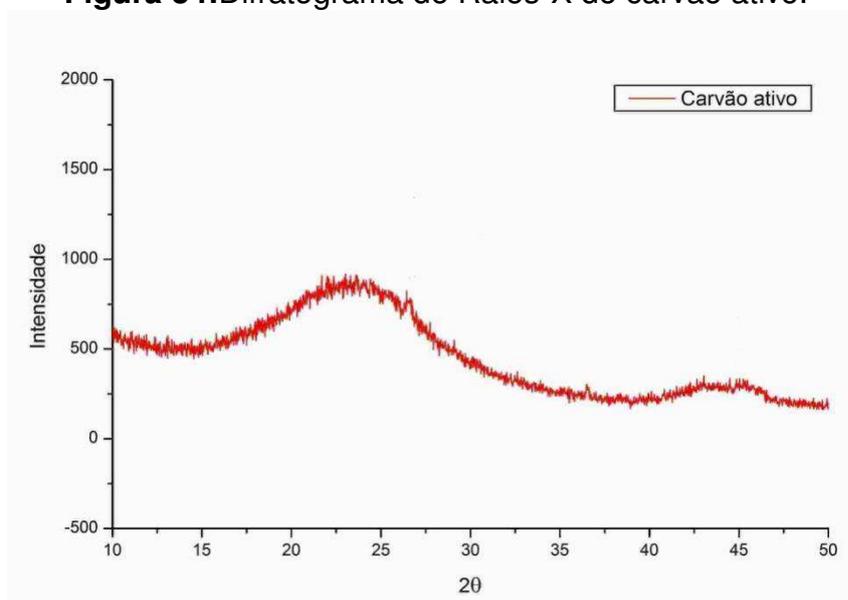
Fonte: (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

5.6. Difração de Raios X

5.6.1. DRX do Carvão ativo

Analisando o difratograma do carvão ativo (Figura 34) observa-se que ele apresentou linha de base horizontal. Segundo Pereira (2011) indica que é de natureza amorfa, o que condiz com o fato das amostras serem de carvão ativado.

Figura 34: Difratograma de Raios-X do carvão ativo.



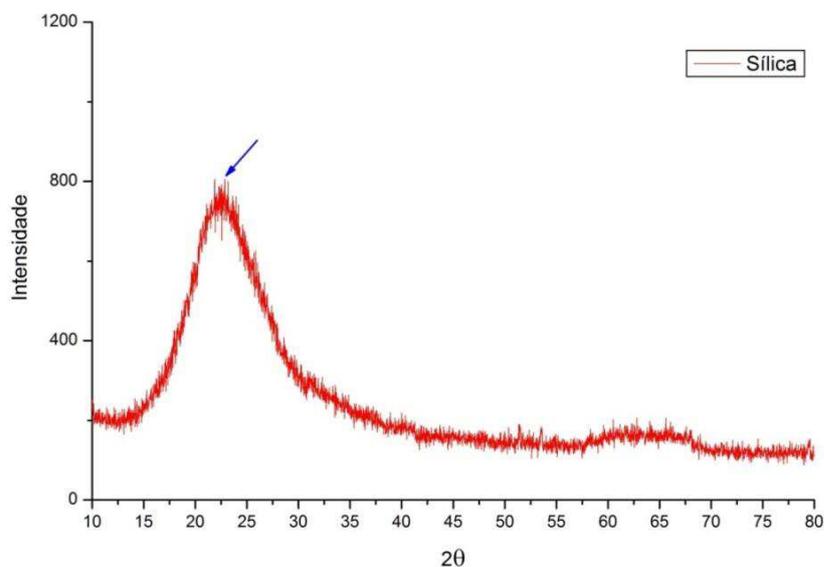
Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra de carvão ativado apresentou em sua estrutura, planos em valores 2θ próximos a 27° correspondente ao carbono e em 44° correspondente ao carbono grafite.

5.6.2. DRX da Sílica Gel

O difratograma da sílica gel (Figura 35) apresentou o padrão de difração de Raios-X característico de sua estrutura. Ficou evidente uma banda difusa em $22,3^\circ$ em 2θ , característico de sílica amorfa ou seja, não apresentaram picos característicos de materiais cristalinos.

Figura 35: Difratoograma de Raios-X da Sílica.

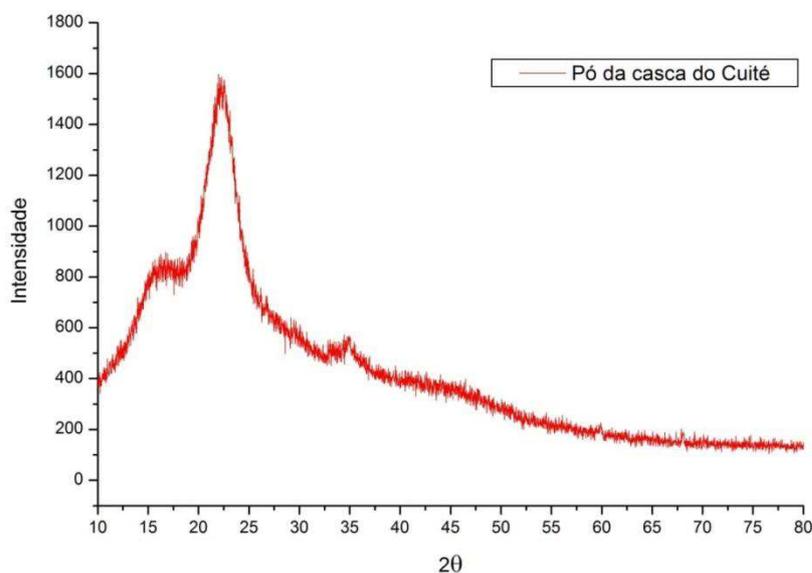


Fonte: Dados da pesquisa.

5.6.3. DRX da Casca do cuité.

O difratograma da casca do cuité (Figura 36) apresenta características de material não cristalino onde o estado desarranjado das moléculas produz bandas dispersas (RIBEIRO, 2011). Observam-se planos em 16° , $22,2^\circ$ e 35° que pode ser associado à difração de materiais lignocelulósicos como lignina, celulose e hemicelulose.

A lignina, celulose e hemicelulose são macromoléculas amorfas que tende a formar ligações de hidrogênio intermolecular e extra molecular. Resultado semelhante foi encontrado por Ribeiro (2011) quando em sua pesquisa caracterizou a casca *in natura* da mexerica.

Figura 36: Difratoograma de Raios-X da casca do cuité.

Fonte: Dados da pesquisa.

5.7. Análises da Dessorção de N₂ de Braunauer, Emmet e Teller (BET).

Uma das medidas fundamentais em relação a superfícies corresponde a sua área superficial específica. Os resultados obtidos na análise de área superficial, tamanho e volume de poros para os adsorventes estudados são apresentados na Tabela 18:

Tabela 18:Área superficial específica, volume e diâmetro de poros dos adsorventes.

Dados do BET	Casca do cuité	Carvão ativo	Sílica gel
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	8	437	324
Volume médio de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,08	100,5	74,4
Diâmetro médio de poro (nm)	<i>Não detectado</i>	2,48	5,85

Fonte: Dados da pesquisa.

A sílica e o carvão ativo apresentaram área superficial elevada, característica destes materiais. A casca do cuité apresentou área superficial baixa. No entanto os testes preliminares de adsorção indicaram que a casca de cuité é o melhor adsorvente, corroborado pelas análises espectroscópicas, o que é justificado pela sua composição.

A composição centesimal da casca de cuité indicou elevado teor de carboidratos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina além de proteínas, o que facilita o processo de adsorção na superfície do material.

5.8. Composição Centesimal da Casca de cuité

Não foram encontrados na literatura dados referentes à composição centesimal da casca do cuité. Na Tabela 19 apresentam-se os resultados da determinação da composição centesimal. O teor de umidade encontrado foi de 12,3% sugerindo a presença de substâncias voláteis a 105°C. Quanto mais baixos os teores de umidade menores são o desenvolvimento microbiano e as reações químicas que podem promover alterações indesejáveis (QUEIROZ et al. 2015). É interessante ressaltar que a casca do cuité foi utilizada com a massa seca, o que justifica o seu baixo valor.

Em relação às cinzas ocorreu pequena presença de elementos minerais, cerca de 0,43%. Na determinação dos lipídeos apresentou fração de 2,7%, que de um modo geral representa concentrações baixas. Habitualmente, as frações residuais lipídicas de frutos, como cascas, sementes ou caroços, concentra elevados teores de lipídeos (QUEIROZ et al. 2015), o que não foi constatado na casca do fruto do cuité.

A fração protéica representou cerca de 2,2%. O teor médio de proteína encontrado em cascas de frutos e hortaliças é de 1 a 2% da matéria total. (SANTOS et al. 2010). Ainda segundo Santos (2010) esse resultado permite deduzir que vegetais como cascas não apresentam quantidade considerável de proteína. Nas análises dos espectros de infravermelho atribui-se a presença de proteínas pela deformação na região de 1770 cm^{-1} , característico da carbonila C=O de ácidos carboxílicos encontrado em proteínas (HOLANDA, 2010).

A maior fração presente na casca de cuité foi de carboidratos (82,3%), justificado pelo fato que a parte externa de frutos é constituída de celulose, lignina e hemicelulose, principais constituintes da fibra insolúvel (MARQUES et al. 2010).

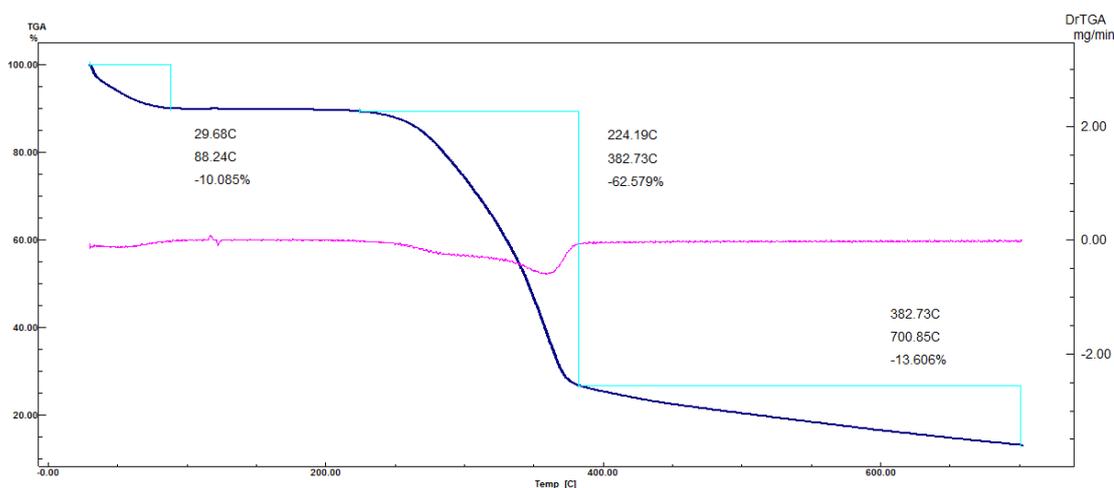
Tabela 19: Composição centesimal da casca do cuité.

Material	Composição analisada	Valor percentual (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
Pó da casca do Cuité	Umidade	12,3	0,33	0,11
	Cinzas	0,43	0,02	0,00
	Lipídios	2,7	0,21	0,04
	Proteínas	2,2	0,09	4,44
	Carboidratos	82,3	0,63	0,40

Fonte: Dados da pesquisa.

5.9. Análise Termogravimétrica da Casca do cuité

A curva termogravimétrica (TG) da casca de cuité (Figura 37) apresentou três etapas de perda de massa. A primeira perda de massa (10,1%) ocorreu no intervalo de temperatura de 29-88 °C e foi atribuída a umidade; a segunda perda de massa (62,6%) ocorreu no intervalo de temperatura de 224-382 °C e foi atribuída a decomposição de hemicelulose, celulose, proteínas e carboidratos e a terceira perda de massa (13,6%) ocorreu no intervalo de temperatura de 382-700 °C e foi atribuída a decomposição da lignina, restando 13,7% de cinzas.

Figura 37: Curvas TG/DTG da casca do cuité.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os adsorventes de origem vegetal são constituídos basicamente de macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsortivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas.

5.10. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Determinar pH_{PCZ} de biomateriais é importante, pois revela a característica da superfície do material, visto que em superfícies carregadas positivamente facilita a adsorção de espécies aniônicas, enquanto o oposto, catiônicas. Isso quer dizer que os valores de pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície do biomaterial estará carregadas positivamente, enquanto para valores acima, carregados negativamente (HOLANDA et al. 2010). As análises de pH_{PCZ} mostraram que o ponto de carga zero da casca do cuité foi 6,91 (Tabela 20).

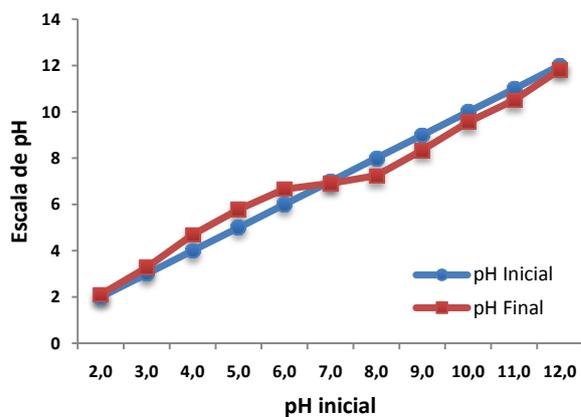
Tabela 20: Análises de pH_{PZC} do adsorvente natural, a casca do cuité

pH Inicial	pH Final	pH_{PCZ}
2.0	2.11	-0.11
3.0	3.28	-0.28
4.0	4.69	-0.69
5.0	5.78	-0.78
6.0	6.67	-0.67
7.0	6.91	0.09
8.0	7.24	0.76
9.0	8.35	0.65
10.0	9.57	0.43
11.0	10.51	0.49
12.0	11.82	0.18

Fonte: Dados da pesquisa.

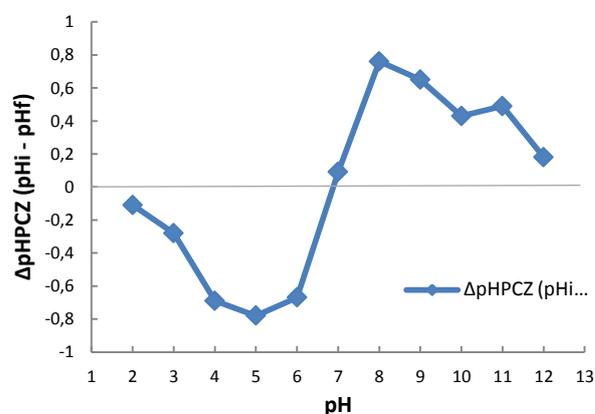
Este resultado indica que na composição da casca do cuité existem grupos ácidos, os quais em pH maior que 7 ionizou-se tornando o adsorvente mais ácido (Figuras 38 e 39).

Figura 38: Gráfico do pH_{PZC} em função do pH inicial e pH final.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 39: Gráfico do pH_{PZC} em função do pH inicial e ΔpH_{PZC} ($pH_i - pH_f$).



Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores do pH das águas de lavagens antes e após adsorção mostram uma diminuição do pH da água, confirmando o que o pH_{PZC} demonstra, uma afinidade por grupos básicos. Verificou-se que houve uma diminuição dos valores do ponto de carga zero, devido a uma maior concentração de sítios ativos ácidos presentes na superfície do adsorvente.

6. CONCLUSÕES

Os parâmetros físico-químicos das águas de lavagem do biodiesel de algodão antes do tratamento apresentaram-se em não conformidade com a legislação ambiental, impossibilitando as mesmas de serem lançadas em corpos hídricos ou o seu reuso na indústria.

O adsorvente natural obtido da casca de cuité deixou o efluente da purificação do biodiesel dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/11, com possibilidade de reuso no próprio processo de purificação, além de ter eficiência similar aos sintéticos mais utilizados.

Os espectros de infravermelho da mistura das águas de lavagem após tratamento indicaram que houve remoção de álcoois, catalisador e ésteres presentes no efluente.

A maior fração presente na composição da casca de cuité foi de carboidratos (82,34%), justificado pelo fato que a parte externa de frutos é constituída de celulose, lignina e hemicelulose, além de proteínas, as quais possuem sítios adsortivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas.

Apesar da casca do cuité apresentar baixa área superficial mostrou ótimos resultados nos testes de utilização como adsorvente, justificado pela presença dos sítios adsortivos.

O ponto de carga zero da casca do cuité foi 6,91. Os valores do pH das águas de lavagem antes e após adsorção mostraram uma diminuição do pH da água, confirmando o que o pH_{PCZ} demonstra, uma afinidade por grupos básicos.

Os testes preliminares de utilização da casca do cuité como adsorvente indicaram que o mesmo tem potencial de ser economicamente viável, se tratando de um material natural, renovável e de baixo custo.

REFERÊNCIAS

AEA - Agência Europeia do Ambiente. **Evidencia das alterações climáticas em toda a Europa confirma necessidade urgente de adaptação.** 2012.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O.; **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica vol.48; no.; São Paulo Jan./Feb./Mar. 2002.

ALVES, V. N., **Desenvolvimento de métodos de extração em fase sólida para especiação de cromo e arsênio empregando sementes de *Moringa oleífera* como bioadsorvente** -Uberlândia, 2013. 160p. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlandia/MG, 2013.

APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF - Water Environment Federation. **Standard Methods for examination of water and wastewater.** Copyright 1999[®].Edition: 20th. Washington, D .C. 1999.

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

BARBOSA, C. S., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; **Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia Crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Quim. Nova, V. 37, No. 3, p.447-453, 2014

BAZZO, A.; **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana Mill*) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal.** Porto Alegre, 2015. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

BELTRÃO, N. E. M. e OLIVEIRA, M. I. P. - EMBRAPA ALGODÃO. **Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** Campina Grande, 2008.

BEZERRA, V. V. L.; SILVA, S. P.; SCHULER, A. R. P.; **Caracterização da água de lavagem do processo de produção de biodiesel de óleo de soja residual.** in: 6º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, Florianópolis/SC, 2011.

BRAGA, E. A. S., AQUINO, M. D., ROCHA, C. M. S., DIAS, F. P., VALENTE, M. M. P., MALVEIRA, J. Q.; **Determinação de metanol em águas de lavagem provenientes da purificação do biodiesel de óleo de tilápia por cromatografia gasosa;** Revista AIDIS, Vol. 5, No. 3, 6 de dez. de 2012.

BRAGA, E. A. S., **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia** - Fortaleza, 2012. 129p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: SVS, 2011.

BRITO, J. F., FERREIRA, L. O., SILVA J. P., **Tratamento da Água de Purificação do Biodiesel Utilizando Eletrofloculação**. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 4, 728-732, 2012.

CECHETTI, R.; SCHEIDT, W. F.; PAPI, M. A. P.; BLOEMER, G.; DRESH, A.; MARTINS, C. A.; **Utilização de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes têxteis**. Anais do II ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. ISSN 2176-3046. Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR • campus Toledo/Pr. 2010.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução Nº430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

COUTO, J. M. S.; **Estudos de tratabilidade do efluente da indústria petroquímica com vistas ao reuso**. 2014. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia de Biocombustível e Petroquímica.) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro/RJ - 2014.

CURBELO, F. D. S.; **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal/RN. 2002.

EMBRAPA.; **Visão 2014-2034: O Futuro do Desenvolvimento Tecnológico da Agricultura Brasileira**. 194 p. Brasília, DF: Embrapa, 2014.

GOLDANI, E.; BONI, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M.; **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel**, Embrapa Clima Temperado: Pelotas, 2008.

GONSALVES, A. A.*; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S.; ARAÚJO, C. R. M.; **Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo (VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido**. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, v.6, n.5, 1466-1482. Petrolina/PE. 2014.

GRANGEIRO, R. V. T.; **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel/ Rosa Virgínia Tavares**. Dissertação (Pós-graduação em Química) - - João Pessoa: UFPB, 2009.

GUIMARÃES, P. S.; **Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: avaliação preliminar Brasília** - 2013. 77p. Dissertação (Mestrado em Civil e Ambiental.) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia em Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Brasília/DF - 2013.

HOLANDA, J. N.; MACIEL, A. P.; SANTOS, L. R.; **Avaliação Ecotoxicológica da água de lavagem da purificação de biodiesel de soja metílico utilizando *Daniorerioco* como organismo-teste.**: Departamento de Oceanografia e Centro Tecnológico, Departamento de Química da UFMA, São Luiz Maranhão. 2010.

HOLANDA, C. A.; **Aguapé (*Eichhornia Crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol.** 2010, 106f, Dissertação (Mestre em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão. São Luiz/MA. 2010.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R.; **Princípios de Análises Instrumental.** trad. Celio Pasquini [coordenação]; Jarbas José Rodrigues Rohwedder ... [et al]. Caracelli ...[et al.]. 6ª ed. 1056p.; il.; 28cm. - Porto Alegre: Bookman, 2009.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** Versão eletrônica. 4. ed. P. 1020. São Paulo, 2008.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M., **Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment.**, Energy Conversion and Management, Vol. 51, p. 531-537, 2010.

LEITE, O. D. e BRAGA, V. S.; **Esterificação e Transesterificação: conheça as características dessas reações.** Universidade Federal da Bahia – ICADS - Barreiras. 2008.

LOHMANN, L.G. **Bignoniaceae in: Lista de Espécies da Flora do Brasil.** Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/>>. Acesso em: 10 Jan. 2015

MACEDO, J. A. B. **Águas & Águas, Métodos Laboratoriais.** 3. ed. Revisada e Atualizada. Belo Horizonte: Ortofarma, 2007.

MACHADO, J. K. F. B.; MARÇAL, A. L.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por sol-gel com potencial uso como filtro solar.** Quím. Nova v.34. n.6. São Paulo/SP. 2011.

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M. T.; MANHÃES, L. R. T.; SABAA-SRUR, A. U.O.; **Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica L.*) cv. Tommy Atkins.** Rev.Bras.Frutic. v.32 n.4 Jaboticabal Dec. 2010 – Epub, Nov. 2010.

MENDONÇA, E. T. R., FERREIRA, J. M., SOBRINHO, M. A. M., **Tratamento da água de produção de petróleo através de processos combinados.** Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica. Vol. 6, No. 1, p. 89-99, 6 de abril de 2013.

MENEGHETTI, S. M. P. ;* MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.; **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Rev. Virtual Quim. v.5 (1), p. 63-73, 2013.

MENESES, J. M., VASCONCELOS, R. F., FERNANDES, T. F. e ARAÚJO, G. T., **Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Flotação: Investigação dos Parâmetros Operacionais.** Quim. Nova, Vol. 35, No. 2, 235-240, 2012.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Matriz Energética Nacional 2030** / Ministério de Minas Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2007. p. 254. 2007.

MOREIRA, D. R., **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais Para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. Porto Alegre - 2010. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais.) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - 2010.

MORRETO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras na Indústria de Alimentos**; 1a.ed., Livraria Varela: São Paulo, 1998.

MURANAKA, C. T., **Combinação de adsorção por carvão ativo com processo de oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Muranaka. – ed. Ver. – São Paulo, 2010. 165p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

NEVES, T. A. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada**. Cuiabá/2011. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental.) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá/2011.

NUNES, JU. A.; **Tratamento Físico de Água Residuárias Industriais**, 6ª edição revisada, ampliada e atualizada Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade. 2012.

OLIVEIRA, R. G., KORMANN, L., SCOPEL, M. A., DIAS, F. J. S., PASCOALI, S., RODRIGUES, M. L. L.; **Modificação da Capacidade de Adsorção de Sílica-gel pela Impregnação de Cloretos Metálicos para Utilização em Sistemas de Refrigeração por Adsorção**. n. 2, v. 2 -2º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul. 2013.

OLIVEIRA, C. F. e NESPOLO, C. R.; **Composição centesimal dos alimentos**, @limentus – alimentos e novas tecnologias na UFRGS – Disciplina de Bromatologia de Análise de Alimentos. Disponível em: < <http://www.ufrgs.br/alimentus/objetos-de-aprendizagem/composicao-centesimal>>, acesso em: 20 de jun. de 2015.

OSARUMWENSE, J.O., ALUYOR, E.O., EKHAISE, F.O., AUDU, T.O.K., **“Management of Downstream Waste Products from Purification of Crude Biodiesel Fuel.”** Australian Journal of Engineering Research - SCIE Journals. Vol. 1., No 5., p. 38-51. 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; **Introdução à espectroscopia** / Donald L. Pavia... [et al]; revisão técnica Paulo Sergio Santos; [tradução Pedro Barros]. – São Paulo: Cengage Learning, 2013.

PEREIRA, F. A. V., **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 165f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PA. 2011.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. **Petrobras Biocombustível**. Copyright 2014. Apresenta textos sobre investimentos, organograma, plano de negócios e relatórios. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/petrobrasbiocombustivel/>>. Acesso em: 30 de jan. de 2015.

PINTO, V. H. A.; **Síntese e caracterização de um novo agente sililante – imobilização na sílica gel em meio aquoso**. Victor Hugo e Araújo. 48p. : il. Monografia (Graduação) – UFPB/CCEN. João Pessoa, 2010.

PITAKPOOLSIL, W. AND HUNSOM, M.; **Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers v.44, p.963–971, Published by Elsevier. Bangkok-Thailand. February, 2013.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M.; **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. Quím. Nova v.28. n.3. São Paulo/SP. Maio e Junho, 2005.

QUEIROZ, E. R.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. M.; SIMÃO, A. A.; **Composição química e fitoquímica das farinhas da casca e da semente de lichias (*Litchichinensis* Sonn) cultivar ‘Bengal’**; Ciência Rural, Santa Maria, v.45, n.2, p.329-334, fev, 2015.

RAMÍREZ, X. M. V., MEJÍA, G. M. H., PATIÑO LÓPEZ, K. V., VÁSQUEZ G. R. and SEPÚLVEDA, J. M. M.: “**Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton–aerobic sequential batch reactor (SBR) system**”. Water Science & Technology. Vol. 66., No 4., p. 824–830., 2012.

RIBEIRO, G. C.; **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração e determinação de Ni(II) em matrizes alcoólicas utilizando cascas de mexerica (*Citrus reticulata* Blanco) como bioadsorvente**. Uberlândia - 2011. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - 2011.

ROLIM, L.; **A produção de biocombustível a partir da semente de algodão no nordeste brasileiro como fonte de sustentabilidade ambiental, social e econômica**. VI Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica – Aracaju/SE. 2011.

ROYO, J. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**. Portal do dia de campo, 2010. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674>>. Acesso em 15 de nov. de 2015.

SANTOS, A. R. R., CIABOTTI, S., PEREIRA, J. M. A., GONÇALVES, C. A. A., CAMPAGNOL, P. C. B.; **Avaliação da composição centesimal de casca de abacaxi**. In: III Seminário de Iniciação Científica e Inovação Tecnológica. Uberaba/MG 2010.

SILVA, J. F. R. **Avaliação Físico-química e Microbiológica da Água de Abastecimento do Município de Cuité/PB**. Monografia (graduação em Química), Universidade Federal de Campina grande/UFCG. Centro de Educação e Saúde/CES. Cuité/PB. p.40,2010.

SILVA, J. F. R., SILVA, L. S. A., SILVA, D. D. DA, CONCEIÇÃO, M. M., SOUZA, A. G.; **Otimização da separação das fases na síntese do biodiesel do óleo de girassol utilizando blends de metanol e etanol.** EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E SAÚDE. v. 2, n. 1, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOLOMONS, T. W. G. e FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**, 8a.ed., LTC: São Paulo, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleo química.** *Quím. Nova.* V.30, p.667. 2007.

TAVARES, S. R. L., **Fitorremediação em Solo e Água de Áreas Contaminadas por Metais Pesados Provenientes da Disposição de Resíduos Perigosos.** Rio de Janeiro, 2009. 415p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

VOLLHARDT, K. P. C.; **Química Orgânica: estrutura e função.** 4ª edição, trad. Ricardo Bicca de Alencastro ... [et al.]. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WEBB, P. A.; ORR, C., **Analytical methods in fine particle technology.** Norcross; Micromeritics Instrument corp, 1997.