



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE REJEITOS
GRAXOS ORIUNDOS DE CAIXAS DE GORDURA DO SISTEMA DE
ESGOTAMENTO SANITÁRIO DO DISTRITO FEDERAL E DE FONTES
DOMÉSTICAS**

Lyvia Nara Barroso Menezes

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

BRASILIA-DF

2014

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE REJEITOS
GRAXOS ORIUNDOS DE CAIXAS DE GORDURA DO SISTEMA DE
ESGOTAMENTO SANITÁRIO DO DISTRITO FEDERAL E DE FONTES
DOMÉSTICAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, com requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Lyvia Nara Barroso Menezes

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Brasília-DF
Julho de 2014**

M541o Menezes, Lyvia Nara Barroso.

Obtenção de biocombustíveis a partir de rejeitos graxos oriundos de caixas de gordura do sistema de esgotamento sanitário do distrito federal e de fontes domésticas. / Lyvia Nara Barroso Menezes – 2014.

58f. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília, 2014.

Orientação: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

1. Resíduos Sólidos. 2. Biocombustíveis. 3. Caixa de Gordura. 4. Craqueamento.

FOLHA DE APROVAÇÃO

LYVIA NARA BARROSO MENEZES

**OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE REJEITOS GRAXOS
ORIUNDOS DE CAIXAS DE GORDURA DO SISTEMA DE ESGOTAMENTO
SANITÁRIO DO DISTRITO FEDERAL E DE FONTES DOMÉSTICAS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da
Universidade de Brasília, com requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 04.07.2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Prof. Dr. Jose Joaquin Linares Leon

Profa. Dra. Patricia Fernandes Lootens Machado

Brasília – DF

Julho

2014

Dedico este trabalho à minha tia Elizete.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito o que agradecer, pois acredito que as pessoas que realmente me amam viram o “quanto eu caminhei, pra chegar até aqui...”.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus! É impossível não acreditar que esse trabalho não tenha sido concluído com muita ajuda sobrenatural!

Gostaria de agradecer ao meu pai e a minha mãe que enfrentaram comigo momentos difíceis e que hoje comemoram comigo mais uma conquista!

Aos meus irmãos, de forma especial, minhas irmãs queridas, Marcela, Nena e ao Lindo. Vocês sempre me amaram muito e me deram forças! Obrigada por me suportarem e me incentivarem a não desistir.

À minha querida avó, no auge dos seus quase 100 anos, por acreditar que eu poderia ir sempre mais longe.

À querida tia Zete que acompanhou o meu percurso mas partiu antes de ver a finalização deste projeto. Onde estiver, saiba que sua simplicidade e alegria de viver me inspiraram a persistir e nunca desistir, apesar do medo e do cansaço.

Ao Professor Paulo Suarez pela paciência e confiança.

A todos os meus colegas de LMC e UnB, em especial ao David. Aos queridos e queridas Ellen, Renato, Bethania, Fernandinho, Hugo, Marcelo, Anderson, Kelly, Guilherme, Bia, Myagui, Helvia, Isabela, Maria Clara, Linda Otero, Marina Vilhena e Amanda Costa.

Aos meus amigos Gecilene Basso, Fernanda Silva, Rafael Lins, Érica Freire, Deborah Muniz, Raphael Cavalcante, Marília Silva, Suzana Campos, Aline Queiroz, Auzileide Santos, Thiago Chaves, Nadya Alves, Cecilia Lamounier, Muñoz, Tania Barros, Luciane Almeida, Sheila, Débora Cortes, Fernanda Sampaio e Jeander. Obrigada por acreditarem sempre no meu potencial.

A todos os meus colegas de Caesb, em especial à Larissa, sem a qual eu não teria conseguido organizar meu tempo e acalmar meus ânimos.

Aos profissionais que tanto me ajudaram, Maura Alves, Murilo Lobato e Suzane Ricarte.

À Caesb pela parceria na pesquisa.

À professora Dra. Patrícia Lootens pela amizade e ajuda com o estudo de resíduos sólidos e ao professor Dr. José Joaquín Linares Leon pela parceria na pesquisa.

Ah, eu quero te dizer
Que o instante de te ver
Custou tanto penar
Não vou me arrepender...

Sem Fantasia- Chico Buarque de Holanda

RESUMO

A partir de resíduos graxos (oriundos da caixa de gordura de uma estação de tratamento de esgoto, de fritura e de gordura de porco) ocorre a geração de biocombustíveis que atendem as especificações legais. Além da redução do custo de produção, seu uso para obtenção de biocombustíveis previne a poluição de recursos hídricos e auxilia na gestão desse tipo de resíduo. Este trabalho mostrou que os resíduos gordurosos (analisados por Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado ICP-OES) não possuíam metais potencialmente tóxicos e, a análise por Fluorescência de Raios X mostrou que possuíam baixo Teor de Enxofre Total. Os resíduos graxos comprovaram a oxidação das cadeias por meio dos índices de Iodo e da Análise de Estabilidade Oxidativa Rancimat. O Índice de Acidez da caixa de gordura (CXA) foi elevado e a Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear e cromatografia líquida de alta eficiência indicaram a presença de ácidos graxos livres. As amostras de óleo de fritura (FRIT) e de gordura de porco residual (PORC) apresentaram maior percentual de triacilglicerídeos. O biodiesel formado apresentou propriedades físicas e químicas (Densidade, Viscosidade e Cinzas) dentro dos limites máximos estabelecidos pela norma vigente. Porém, a viscosidade do biodiesel da CXA e o Resíduo de Carbono de todas as amostras desviaram-se ligeiramente do máximo admitido pela norma. A reação que gerou maior rendimento foi a oriunda do OGR CXA enquanto a maior conversão ocorreu com a amostra PORC. Os bio-óleos produzidos a partir da pirólise apresentaram parâmetros físico-químicos compatíveis àqueles atribuídos ao diesel de petróleo. O bio-óleo oriundo de óleo de fritura formou maior fração de alcanos e alquenos, enquanto as demais formaram uma mistura de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos. O craqueamento catalítico utilizando acetato de cobre e cobalto gerou produtos com maior índice de acidez, Resíduo de Carbono e Viscosidade. As análises qualitativas de Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear denotam a presença de um produto ácido.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos, Biocombustíveis, Caixa de Gordura, Craqueamento.

ABSTRACT

From waste oils and grease (derived from the fat trap of a sewage treatment station, frying and lard) generation of biofuels that meet the legal specifications occurs. Besides reducing the cost of production, their use for obtaining biofuels prevents pollution of water resources and assists in managing this type of waste. This work showed that fatty waste (analyzed by Optical Emission Spectroscopy by Inductively Coupled Plasma ICP-OES) had no potentially toxic metals and analysis by X-Ray Fluorescence showed in Sulfur Total Analysis. The fatty residues confirmed the oxidation of the chains through the Iodine Index and the Rancimat Oxidative Stability Analysis. The acidity Index of the fat (CXA) was high and the Infrared Spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) indicated the presence of free fatty acids. Samples of frying oil (FRIT) and residual pork fat (PORC) showed a higher percentage of triacylglycerides. Biodiesel from showed physical and chemical properties (density, viscosity and ash) within the limits established by current regulations. However, the viscosity of biodiesel CXA and Carbon Residue of all samples deviated slightly from the maximum permitted by the standard. The reaction that generated the highest yield was coming from CXA while most conversion occurred with PORC. Bio-oils samples showed physicochemical parameters assigned to those compatible with petroleum diesel. The bio-oil derived from cooking oil formed larger fraction of alkanes and alkenes, while the others formed a mixture of hydrocarbons and carboxylic acids. The catalytic cracking using copper and cobalt acetate generated products with higher acidity, Carbon Residue and Viscosity. Qualitative analysis of infrared and nuclear magnetic resonance denote the presence of an acid product.

Keywords: solid waste, biofuel, fat trap, cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Hidrólise de ésteres em meio ácido.	18
Figura 2 - Mecanismo da reação de transesterificação na presença de catalisadores alcalinos.	20
Figura 3 - Esterificação de ácido graxo catalisada por ácido de Brønsted.	21
Figura 4 - Reação Global de Craqueamento Termocatalítico de triacilglicerídeos.	22
Figura 5 - Amostras de OG coletadas na ETEB Sul.	34
Figura 6 - Cromatograma dos OGR.	36
Figura 7- Espectro de ^1H RMN dos OGR.	37
Figura 8- Espectro de Infravermelho das amostras de OGR.	38
Figura 9- Estabilidade Oxidativa Rancimat dos OGR.	39
Figura 10- Análise Termogravimétrica dos OGR.	39
Figura 11- Análise de ICP-OES dos OGR.	40
Figura 12- Teor de Enxofre dos OGR.	41
Figura 13- Cromatograma de HPLC da amostra de PORC (OGR e biodiesel).	42
Figura 14- Cromatograma de HPLC da amostra de FRIT (OGR e biodiesel).	43
Figura 15- Espectro de RMN de ^1H dos bio-óleos puros.	47
Figura 16 – Espectro de Infravermelho dos bio-óleos puros.	48
Figura 17- Espectro de ^1H RMN dos bio-óleos na presença de cobre II.	49
Figura 18 – Espectro de Infravermelho dos bio-óleos na presença de cobre II.	49
Figura 19- ^1H RMN dos bio-óleos na presença de cobalto II.	51
Figura 20 – Espectro de Infravermelho dos bio-óleos na presença de cobalto II.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Análises físico-químicas dos OGR.	35
Tabela 2- Composição química dos OGR.	37
Tabela 3- Rendimento e conversão dos OGR a ésteres metílicos.	42
Tabela 4- Análises físico-químicas dos biodieseis.	43
Tabela 5- Análises físico-químicas dos bio-óleos.	45
Tabela 6 - Composição BO FRIT PUR.	46
Tabela 7 - Composição BO PORC PUR.	46
Tabela 8 – Composição BO CXA PUR.	46
Tabela 9- Propriedades físico-químicas dos bio-óleos com catalisador acetato de cobre II.	48
Tabela 10- Análises físico-químicas dos bio-óleos catalisados com acetato de cobalto.	50

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- AGL- Ácidos Graxos Livres.
- ASTM - *American Standard Testing Methods*.
- ATR- Reflectância Total Atenuada.
- FTIR - *Fourier Transform Infrared*.
- Caesb- Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal.
- CCl₄- Tetracloreto de Carbono
- CDCl₃ - Clorofórmio Deuterado
- CG-MS- Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa.
- Co(OAc)₂ · 4H₂O - acetato de cobalto II Tetrahidratado.
- Cu(OAc)₂ · H₂O - acetato de cobre II monohidratado.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- EN - *European Normalization*.
- ETEB Sul- Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Sul.
- HPLC - *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).
- ICP-OES- *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* (Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado).
- ISO- *International Organization for Standardization*.
- NBR - Norma Brasileira.
- OG- Óleos e Gorduras.
- OGR- Óleos e Gorduras Residuais.
- PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos.
- PNPB - Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel.
- PLANSAB - Plano Nacional de Saneamento Básico.
- RSU- Resíduos Sólidos Urbanos.
- RMN- Ressonância Magnética Nuclear.
- SLU- Serviço de Limpeza Urbana do Distrito Federal.
- TMS- Tetrametisilano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ÓLEOS E GORDURAS.....	18
2.1.1 Biocombustíveis e Legislação	19
2.1.2 Reações de Transesterificação e Esterificação	19
2.1.3 Pirólise e Craqueamento Catalítico	21
2.1.4 Obtenção de Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras residuais	22
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS	23
2.2.1 Histórico	23
2.2.2 Legislação de Resíduos Sólidos no Brasil	24
2.2.3 Resíduos Graxos no Sistema de Esgotamento Sanitário	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 REAGENTES.....	29
3.2 OBTENÇÃO dos OGR	29
3.3 REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO	30
3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO	30
3.5 ANÁLISES DOS ÓLEOS E BIOCMBUSTÍVEIS	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 OBTENÇÃO E ANÁLISE DOS MATERIAIS GRAXOS	34
4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS E ÁCIDOS GRAXOS.....	41
4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS	44
5 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Muito se tem discutido no Brasil e no mundo acerca de questões ambientais, em especial sobre a produção e o uso de combustíveis alternativos ao petróleo e a correta destinação dos resíduos sólidos urbanos. Essa preocupação vem crescendo devido a sucessivas tragédias que têm afetado populações e ecossistemas, até então incólumes a grandes acidentes. Os casos de Chernobyl e, mais recentemente, de Fukushima trouxeram ao mundo reflexões importantes acerca da necessidade de produção de energias alternativas limpas e da destinação correta de resíduos.

A mobilização da sociedade tem sido fator determinante para que a busca de combustíveis alternativos se aprimore e a questão da destinação correta do lixo seja debatida. Dessa forma, a pressão causada pela agenda social tem feito com que os maiores poluidores invistam cada vez mais na busca por produtos ditos “verdes” ou ecologicamente corretos. A preocupação ambiental tem se mostrado rentável a empresas que outrora já dispensaram (e ainda dispensam) vultosos valores em multas por crimes ambientais.

No Brasil, o crescimento da consciência ambiental, seja em relação aos resíduos sólidos, seja em relação ao fomento de biocombustíveis, tem se tornado também fator importante de promoção social. A lei preconiza que o resíduo sólido seja um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e promotor de cidadania. O governo tem se movimentado no tocante a essas questões, sendo que nos últimos anos foram criadas várias leis como o Plano Nacional de Saneamento Básico (PlanSab)¹, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)², e a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)³.

A questão dos resíduos sólidos é um problema antigo e, mesmo com a edição do marco legal de 2010 para o gerenciamento da matéria, muitas lacunas ainda perduram, porquanto a lei edita apenas diretrizes gerais no que diz respeito à correta disposição, reciclagem e reuso de resíduos.

O PlanSab de 2007 já trazia algumas considerações sobre a poluição de recursos hídricos em função da má gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil. Entretanto, apenas com o advento da PNRS, surge a proibição expressa do lançamento de efluentes sem tratamento no mar ou em quaisquer corpos hídricos, o

que soa como um paradoxo ambiental, visto que somente em 2010 tais vedações foram escritas de forma expressa na lei.

A preocupação nacional com o uso de combustíveis alternativos data de décadas atrás. Desde os anos 1970, o Brasil tem inovado na diversificação da matriz energética com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL)⁴. O país utilizou seu potencial agrícola para resolver a crise de abastecimento de petróleo devido às disputas bélicas no Oriente Médio. No entanto, houve um enfraquecimento do programa devido à elevação do preço da *commodity* “cana de açúcar”, o que gerou uma baixa aceitação da população por carros com motores exclusivamente movidos a álcool. No início do século XXI, houve o retorno do uso do etanol como combustível em motores *flex fuel*, que aceitam tanto álcool quanto gasolina. Ainda assim, o uso de etanol não é suficiente para substituir todos os derivados de petróleo da matriz energética nacional.

Quase três décadas depois do PROALCOOL, promulgou-se o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)³. O programa prevê a ampliação gradativa da presença de fontes renováveis por meio da adição de um percentual progressivo de biodiesel ao petrodiesel. Esse programa também pretende diminuir gastos na importação de diesel e diminuir o impacto na balança comercial. O uso de biodiesel vem sendo regulado por norma específica da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a qual prevê o uso de quaisquer matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal⁵.

Segundo a Resolução nº 14 da ANP⁵, o biodiesel é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação, e.g. metil ésteres. Ele apresenta muitas vantagens sobre o diesel de petróleo como a menor emissão de gases tóxicos e alta biodegradabilidade⁶.

Apesar de não ser regulada pela ANP, a literatura científica descreve⁷ que a mistura de hidrocarbonetos líquidos oriundos do craqueamento ou pirólise de materiais graxos também possui propriedades muito análogas às do petrodiesel. Essa reação tem sido utilizada em alguns países como uma alternativa para a produção de biocombustíveis⁸, inclusive bioquerosene de aviação⁹. Essa mistura de hidrocarbonetos recebe o nome de bio-óleo¹⁰.

O uso de um biocombustível, seja biodiesel ou bio-óleo, produzidos a partir de materiais graxos residuais seria uma grande inovação tanto para o setor de resíduos

sólidos quanto para o setor energético, visto que contribuiria para o gerenciamento de resíduos gordurosos e para a diversificação da matriz energética. Além disso, a reciclagem de rejeitos graxos traria uma grande contribuição para a prevenção à poluição de recursos hídricos que são amplamente contaminados pelo lançamento de óleos e gorduras.

1.2 OBJETIVOS

Produzir biocombustíveis a partir de resíduos gordurosos oriundos de três fontes: caixa de gordura de uma estação de tratamento de esgotos, óleo de fritura e gordura de porco residual.

1.2.1 Objetivos Específicos

Para alcançar os objetivos propostos, é necessário que o trabalho seja dividido nas etapas a seguir:

- Produzir o biocombustível obtido a partir de resíduos graxos por meio da reação de transesterificação e esterificação.
- Produzir o biocombustível obtido a partir de resíduos graxos por meio da reação de pirólise
- Comparar os produtos obtidos a partir dos catalisadores (acetato de cobre e acetato de cobalto) na pirólise.
- Analisar todos os biocombustíveis em ensaios específicos, descritos na metodologia.

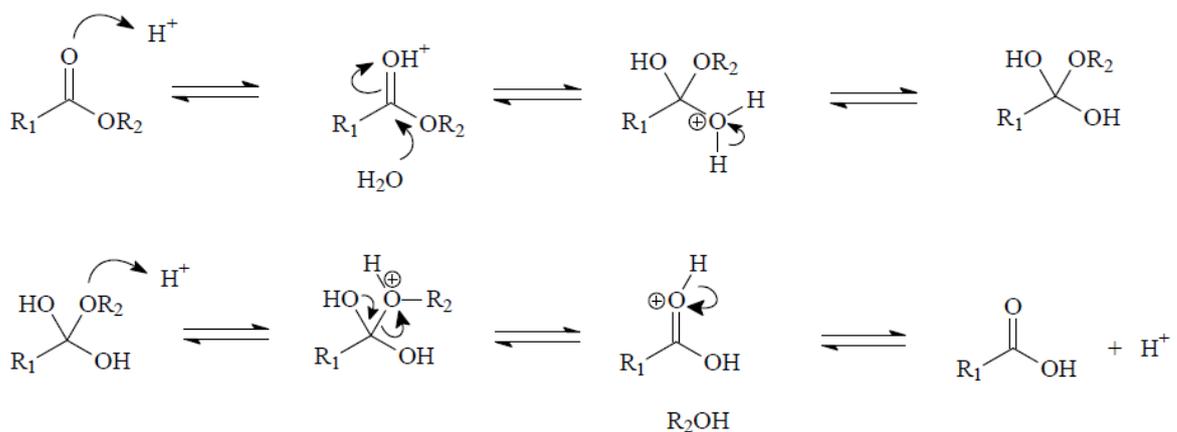
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são lipídeos compostos por ésteres de ácidos graxos com glicerol¹¹. Os ácidos graxos podem ser encontrados na sua forma livre ou associados como mono-, di- ou triacilglicerídeos, dependendo, respectivamente, se um, dois ou três ácidos graxos estão esterificados com uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos (usualmente lineares) podem possuir cadeias saturadas ou insaturadas, iguais ou diferentes, ligadas ao glicerol. Os que não possuem duplas ligações são conhecidos como saturados e são sólidos à temperatura ambiente. Aqueles que possuem ligações duplas são chamados de insaturados ou polinsaturados (caso possuam mais de duas duplas). Na sua forma natural, estas duplas geralmente apresentam conformação cis (Z), mas podem gerar isômeros trans (E).

Entretanto, estes ésteres podem facilmente hidrolisar, formando ácidos graxos e glicerol, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1- Hidrólise de ésteres em meio ácido¹².



A hidrólise dos glicerídeos pode ser facilitada por três elementos: temperatura elevada, presença de água e presença de catalisadores, como as enzimas do tipo lipases. Tal processo decompõe os ésteres, formando óleos ou gorduras de menor valor comercial, devido ao alto teor de ácidos graxos livres¹³, o que pode interferir nas reações tradicionalmente utilizadas para obtenção de biocombustíveis.

2.1.1 Biocombustíveis e Legislação

A literatura tem dado bastante ênfase ao uso de biocombustíveis oriundos de óleos e gorduras¹⁴. Tanto o uso de metil e etil ésteres de ácidos graxos quanto o produto da reação de craqueamento, são apontados como possíveis substitutos aos derivados de petróleo¹⁵.

O inciso XXIV do artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro 2005, traz a seguinte definição para biocombustível:

Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil³.

No entanto, até o momento, o único combustível derivado de óleos e gorduras regulamentado pela legislação é o biodiesel, definido por meio da Resolução da ANP nº 14, de 11 de maio de 2012:

[...] combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012⁵.

No regulamento técnico supracitado constam 25 parâmetros, entre os quais ensaios físico-químicos (viscosidade, Densidade, ponto de fulgor, curva de destilação, entre outros) e análises químicas (teor de ésteres de ácidos graxos, quantidade de sódio, etc.) que possibilitam o uso do biodiesel em motores a combustão sem a necessidade de ajustes.

Contudo, tanto a reação de pirólise quanto as reações de esterificação de ácidos graxos ou transesterificação de triacilglicerídeos produzem biocombustíveis com propriedades físico-químicas análogas ao diesel de petróleo¹⁵.

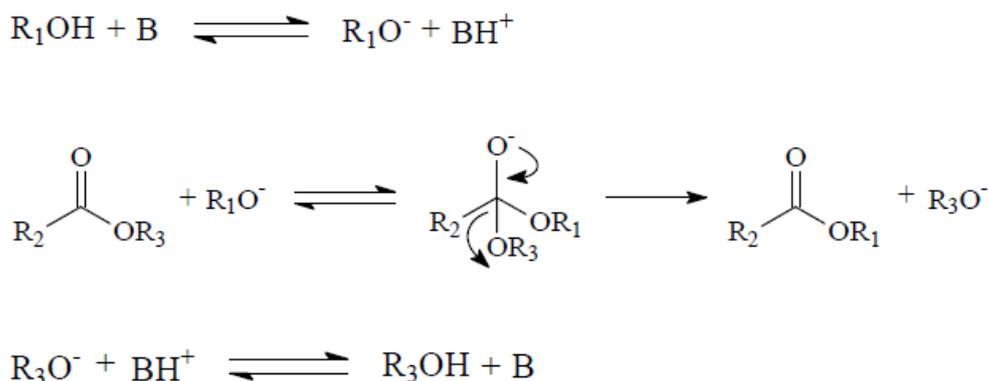
2.1.2 Reações de Transesterificação e Esterificação

A transesterificação é a reação química entre um triacilglicerídeo e um monoálcool, usualmente metanol, na presença de um catalisador. Ela consiste na sequência de três reações reversíveis, nas quais os triacilglicerídeos são convertidos a diglicerídeos e, então, a monoglicerídeos, até a conversão deste último a glicerol. No final do processo, três monoésteres são produzidos a partir de apenas um

triacilglicerídeo. O uso de metanol é preferível devido a seu menor preço e maior reatividade.

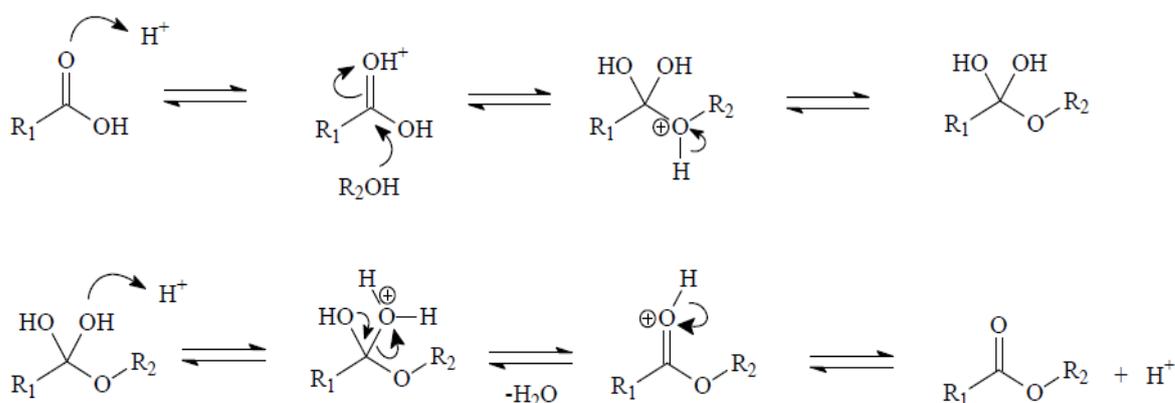
O mecanismo básico mais aceito, mostrado na Figura 2, sugere¹¹ a reação de uma base de Brønsted como sais de metais alcalinos ou óxidos de metais suportados^{16,17,18} com o metanol, formando um alcóxido. Em seguida, a carbonila sofre ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico. A formação dos ésteres metílicos ou etílicos ocorre com o rearranjo desse intermediário tetraédrico. A reação pode, também, ser catalisada tanto por ácidos quanto por bases de Lewis ou Brønsted. A escolha deve ser feita a partir do estudo do óleo ou gordura de partida. Óleos vegetais refinados com baixo teor de ácidos graxos livres (<0,5 %m/m) apresentam ótimos resultados com catalisadores alcalinos.

Figura 2- Mecanismo da reação de transesterificação na presença de catalisadores alcalinos¹².



No entanto, para a obtenção de biodiesel a partir de óleos ou gorduras com alto teor de ácidos graxos livres (AGL) (>1,0 %m/m) - como é o caso de óleos e gorduras residuais-, a catálise ácida é a mais indicada¹⁹, pois, na presença dos catalisadores alcalinos, ocorre a formação de sabões que, além de consumirem o álcali, dificultam a purificação do biodiesel. De fato, o uso de catalisadores ácidos, se a reação for conduzida com uso de um excesso maior de metanol e condições mais drásticas de temperatura e pressão (>150 °C; 170–180 kPa)²⁰, pode converter os ácidos graxos livres em ésteres pela reação de esterificação, conforme mecanismo mostrado na Figura 3.

Figura 3- Esterificação de ácido graxo catalisada por ácido de Brønsted¹¹.



2.1.3 Pirólise e Craqueamento Catalítico

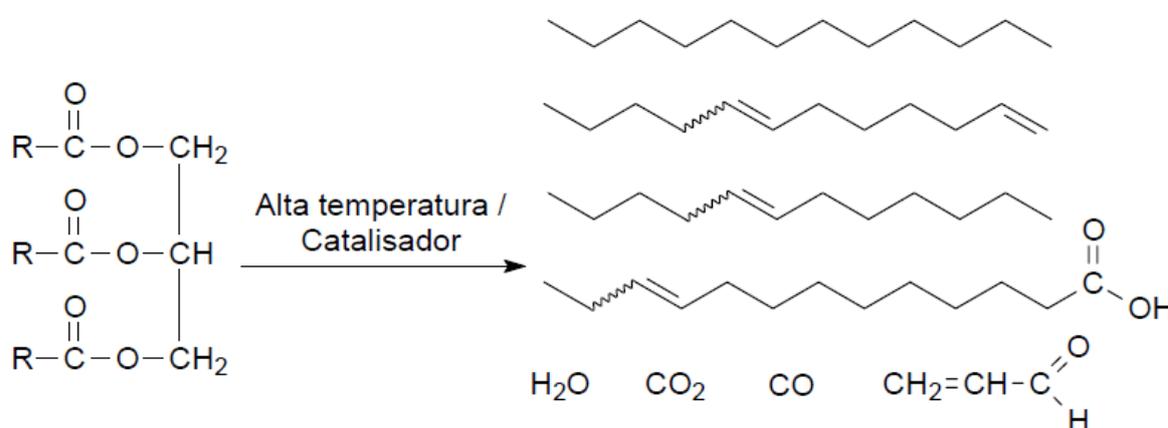
Craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras consiste na clivagem das cadeias graxas, em temperaturas elevadas, com ou sem a presença de um catalisador²¹. Os produtos desse processo são alcanos, alquenos, alcadienos, cicloalcanos, alquilbenzenos, ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e uma fração gasosa. A reação possui um mecanismo de alta complexidade, sendo que a literatura preconiza que a reação ocorra em duas etapas:

- i. Primeira etapa: craqueamento primário. O triacilglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, em função do rompimento das ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura;
- ii. Segunda etapa: craqueamento secundário. Ocorre a desoxigenação dos produtos formados por meio da decomposição térmica dos ácidos graxos via descarboxilação ou descarboxilação.

Reações paralelas podem ocorrer durante o processo, tais como a ciclização dos compostos com cadeias longas, a formação de produtos aromáticos a partir da desidrogenação de cicloalcanos ou a dimerização dos AGL. A reação possui favorecimento entrópico, devido à temperatura elevada e à formação de gases como produtos. Entretanto, a baixa seletividade do processo tende a formar uma mistura

de novos compostos. Caso o óleo ou gordura de partida possua alto teor de AGL, o processo tende a formar um produto com menor teor de oxigenados e, assim, com menor grau de acidez. A literatura descreve uma grande variedade de catalisadores²¹ para esta reação, mas, em geral, os mais eficientes são ácidos de Lewis, como por exemplo, cobre, cobalto, níquel e cádmio. Entretanto, os dois últimos são metais com toxicidade maior que os dois primeiros. A reação global do craqueamento catalítico é mostrada na Figura 4.

Figura 4- Reação Global de Craqueamento Termocatalítico de triacilglicerídeos ²².



O produto final do craqueamento é um líquido conhecido como bio-óleo. Em função de suas características físicas e químicas similares a combustíveis derivados de petróleo, o biocombustível obtido é promissor na substituição da matriz energética, como por exemplo, a brasileira.

2.1.4 Obtenção de Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras residuais

O tipo e a qualidade da matéria-prima usada na produção de biocombustíveis tem grande impacto em sua rentabilidade. Dados recentes mostram que, caso seja utilizado óleo refinado na fabricação do biodiesel, a matéria-prima corresponde a 80 % dos custos de produção²³. Diante desse cenário, é necessária a busca por alternativas verdes e economicamente baratas que diminuam os custos de produção.

O uso de resíduos gordurosos para a produção de biocombustíveis se mostra bastante vantajoso em três aspectos:

- i. Não competem com o mercado de alimentos;
- ii. Utilizam resíduos classificados como rejeitos que atualmente são dispostos em aterros sanitários e,
- iii. Reduzem os custos de produção ²⁴.

Vários resíduos já são utilizados na produção de biocombustíveis, seja pela rota de transesterificação, seja pela rota de craqueamento térmico²⁴, utilizando óleos e gorduras residuais (OGR) ¹³. Em função de sua ampla disponibilidade, OGR oriundos especificamente de redes de esgotos são vistos como uma boa alternativa para substituírem OG virgens²⁵.

Contudo, há um desafio técnico significativo na conversão de OGR em biodiesel, pois encontram-se nos esgotos altamente hidrolisados, uma vez estão em meio aquoso e, em geral, foram submetidos a processos de fritura. Portanto, a catálise básica tradicional não funciona bem com esse tipo de matéria-prima devido a razões mencionadas anteriormente.

Para mitigar este problema, Montefrio²⁶ sugere que o biodiesel obtido da reação de OGR seja tratado por meio de esterificação catalisada por ácidos de Brønsted. Há possibilidade de produzir hidrocarbonetos pela rota do craqueamento catalítico²⁷, mesmo partindo de OG com baixo grau de pureza, resíduos de óleos e gorduras²⁸.

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

2.2.1 Histórico

A temática sobre a destinação final de resíduos sólidos é uma preocupação mundial relativamente recente. Tudo teve origem graças às consequências graves geradas por acidentes de grandes proporções. Em geral, as empresas responsáveis por tais acidentes foram autuadas com multas exorbitantes e, devido ao prejuízo econômico, passaram a se preocupar com todo o ciclo de vida dos produtos. O controle social também contribuiu para o advento de uma legislação mais criteriosa sobre o tema.

Acidentes como o do Canal do Amor (ou *Love Canal*) nos Estados Unidos é um dos mais célebres desastres²⁹. Este acidente ocorreu com uma comunidade foi

erguida sobre um terreno onde outrora funcionava um aterro contendo cerca de 21 mil toneladas de produtos químicos potencialmente tóxicos.

No Brasil, vários estados foram palco para os mais diversos tipos de acidente envolvendo resíduos químicos perigosos. Dentre eles, pode-se relatar o acidente envolvendo o vazamento de produtos químicos usados em indústrias do setor coureiro-calçadista no Rio dos Sinos, no Rio Grande do Sul³⁰; a construção de casas populares sobre o aterro da indústria química BASF em São Paulo³¹ e a criação de uma indústria de hexaclorociclohexano em uma comunidade fluminense conhecida como Cidade dos Meninos³². Mesmo diante destes acontecimentos, a legislação brasileira pouco evoluiu na gestão de diferentes tipos de resíduos sólidos ainda é bastante omissa.

2.2.2 Legislação de Resíduos Sólidos no Brasil

No Brasil, o advento de demandas sociais e econômicas acerca da disposição de resíduos culminou com a promulgação de uma norma geral para o setor, a Lei Federal 12305, de 12 de agosto de 2010 que versa sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Entretanto, outras leis já haviam sido publicadas antes da PNRS, tratando de resíduos mais específicos, como por exemplo:

- i. Lei 10.308 de 2001 dispõe sobre gestão de rejeitos radioativos³³;
- ii. Lei 9.966 de 2000 dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo mineral e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional³⁴;
- iii. Lei 9.974 de 2000 aborda a destinação final dos resíduos e embalagens de agrotóxicos³⁵.

A PNRS contempla princípios da química verde e introduz no direito ambiental brasileiro palavras-chaves, importantes para a compreensão deste trabalho, tais como:

- i. Destinação final ambientalmente adequada;
- ii. Logística Reversa;
- iii. A prevenção e a precaução;
- iv. O desenvolvimento sustentável;

- v. A ecoeficiência;
- vi. A não geração, redução, reutilização, reciclagem;
- vii. Adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas;
- viii. Recuperação e o aproveitamento energético.

A PNRS, no art. 47, elenca que as seguintes formas de destinação ou disposição final de resíduos sólidos ou rejeitos são proibidas:

- I. lançamento em praias, no mar ou em quaisquer corpos hídricos;
- II. lançamento *in natura*, a céu aberto, excetuados os resíduos de mineração;
- III. queima a céu aberto ou em recipientes, instalações e equipamentos não licenciados para essa finalidade.

No Distrito Federal também houve a criação de dispositivos legais para a gestão de resíduos e preservação do meio ambiente. O decreto nº 33.445, de 23 de dezembro de 2011, aprovou o Plano de Intervenção Técnico Político de Gestão dos Resíduos Sólidos³⁶. O plano prevê a imediata remediação do Aterro da Estrutural e a criação do ATERRO OESTE (para o qual serão destinados os resíduos sólidos domiciliares e comerciais de todo o DF em um primeiro momento) e do Aterro Norte para receber, prioritariamente, os resíduos gerados na região norte e possivelmente de algumas cidades pertencentes a Região Integrada de Desenvolvimento Econômico (RIDE), como Formosa e Planaltina de Goiás.

O projeto para a criação do Aterro Oeste já possui licença prévia ambiental, projeto básico e termo de cessão de uso da área a ser ocupada (localizada na região de Samambaia). O aterro sanitário a ser construído poderá receber até 60.000 toneladas de resíduos sólidos por mês para uma vida útil estimada de onze anos, caso não ocorram a redução na geração e o incremento na reciclagem. Também é prevista a criação de seis Centros de Triagem, sete Áreas de transbordo, triagem e reciclagem (ATR), o Programa de Coleta Seletiva, a construção de Ecopontos e de Postos de Entrega Voluntária (PEV), bem como a revitalização das usinas de compostagem já existentes (P Sul e L4 Sul).

Apesar dos esforços em todas as esferas legais (federal e distrital), ainda não há legislação específica que verse sobre a gestão de resíduos graxos, animais ou vegetais. Como consequência, esses OGR, ainda causam grandes danos aos

corpos hídricos por serem lançados indevidamente nas redes de esgotamento sanitário.

2.2.3 Resíduos Graxos no Sistema de Esgotamento Sanitário

Os sistemas de saneamento básico infelizmente ainda são o destino de grandes quantidades de óleos e gorduras residuais (OGR) utilizados no preparo de alimentos em residências, restaurantes e lanchonetes. Esse lançamento é inadequado e prejudicial aos sistemas de tratamento de esgotos e ao meio ambiente.

Ainda que poucos acidentes graves tenham sido reportados envolvendo OGR, este tipo de resíduo carece de especial atenção, sobretudo porque polui de forma discreta e contínua. O poder de contaminação de resíduos graxos em efluentes não é consensual, mas estima-se que um litro de óleo residual contamine até um milhão de litros de água, considerando que não apenas o óleo livre é um contaminante ambiental, mas também sua forma dispersa, emulsificada ou solubilizada. A resolução do CONAMA nº 357, no artigo 34, delimita o teor de OG (vegetal/animal) em efluentes: 50 mg/L³⁷.

Os depósitos de gordura, óleos e graxas em esgotos são um grande problema para as companhias de saneamento. Eles reduzem o diâmetro das tubulações e podem bloqueá-las completamente, causando transbordamentos nas redes. No Reino Unido, acredita-se que mais da metade dos 25 mil transbordamentos sanitários anuais são causados exclusivamente por entupimentos de blocos gordurosos³⁸. Entretanto, pouco se sabe sobre os mecanismos de deposição de OGR nas tubulações.

Companhias de saneamento gastam anualmente somas consideráveis com a desobstrução do sistema de escoamento de águas residuais. As companhias de saneamento inglesas estimam que cerca de £ 51 milhões/ano são destinados a esse problema³⁸. No Brasil, dados da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) revelam gastos em torno de R\$ 6 milhões/ano³⁹.

O processo de tratamento de esgotos consiste na diminuição da carga orgânica total presente no afluente à estação por meio de processos físicos, químicos e biológicos. Em geral, as estações removem os detritos imiscuídos à fase líquida por meio da separação mecânica de resíduos; a remoção de macronutrientes por meio de processos biológicos e algumas estações possuem também uma

terceira etapa na qual ocorre a adição de algum tipo de produto químico para melhor remoção de fosfatos. Em geral, a presença de OGR pode comprometer todas as etapas do processo, sobretudo o processo biológico.

He⁴⁰ fez um estudo das propriedades físicas e químicas de depósitos de OGR oriundos do sistema de esgotamento sanitário de 23 cidades do sudoeste americano. As amostras apresentavam possuíam alto teor de partículas granuladas, textura arenosa e a maioria continha mais de 50% de teor de lipídeos. O autor sugere que estes depósitos são formados por sais metálicos, oriundos da saponificação dos ácidos graxos presentes nos esgotos. Os autores determinaram, ainda, que os carboxilatos formados são de cálcio, magnésio, ferro e potássio. O cálcio foi o metal encontrado em maior abundância devido ao ataque químico e bioquímico ao concreto. Williams e Clarkson apontaram que a maioria dos OGR possuía ácidos graxos com cadeias entre 14 e 18 carbonos (C14 e C18), sendo palmítico (C16) o mais abundante, seguido do oléico (C18:1)⁴¹.

No Distrito Federal, a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, Caesb, faz um trabalho junto à comunidade brasiliense a fim de que óleos e gorduras sejam reciclados. Em 2007, foi criado o projeto Biguá, com objetivo de recolher o óleo residual gerado pela comunidade do Lago Norte e utilizá-lo para a produção de sabão. Para isso, a comunidade do Varjão, região com baixo PIB *per capita* e alto índice de desemprego, foi corretamente capacitada e os OGR passaram a ser uma fonte de renda⁴². Atualmente, o projeto estende-se por todo o Distrito Federal, mas não é suficiente para barrar o entupimento das redes sanitárias e a contaminação dos efluentes.

Em 2010, a Promotoria de Defesa do Meio Ambiente e Patrimônio Cultural (Prodema), Promotoria de Defesa do Patrimônio Público e Social (Prodep), promotores de justiça da Assessoria de Políticas Institucionais (API), representantes da CAESB e do Sistema de Limpeza de Urbana (SLU) se reuniram para discutir o gerenciamento dos resíduos gordurosos no Distrito Federal. Foi determinado que as empresas que geram OGR (coletores de fossas, desentupidoras domésticas, bares e restaurantes, entre outros) devem enviá-los à Caesb mediante o pagamento de uma taxa. Após a separação de fases, a parte sólida seria encaminhada ao SLU para correta destinação final e a parte líquida seria tratada nas Estações de tratamento de esgotos (ETE).

De acordo com a Caesb, o volume de gordura recebido no biênio 2011/2012 foi de 23.660 m³, o qual gerou o recolhimento de R\$ 464.940,90^{39, 43}. Ou seja, além de prevenir o entupimento das redes e a contaminação dos recursos hídricos, a atividade foi uma importante fonte de renda para a Companhia.

Contudo, a parceria Caesb/SLU carece de melhorias, sobretudo acerca da correta disposição dos resíduos graxos. Misturá-los com o lixo comum não é uma boa alternativa visto que ele é potencial gerador de renda e também de energia.

Segundo a lei nº. 12305, somente podem ser tratados como rejeito, resíduos sólidos sem qualquer possibilidade de reaproveitamento ou tratamento, o que não é o caso. Deste modo, a destinação final do material gorduroso isolado está sendo realizada de forma ineficiente, pois não encontra amparo na legislação vigente, o que torna imperativo viabilizar processos de reaproveitamento dos mesmos. Uma das opções possíveis é a produção de biocombustíveis pela rota de transesterificação ou craqueamento térmico, que é objeto de avaliação dessa dissertação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

A maioria dos reagentes utilizados para a realização desse trabalho foram adquiridos da VETEC Química Fina LTDA: n-hexano, sulfato de magnésio 98-100 %, terra de infusórios, metanol, ácido sulfúrico 95-98 %, hidróxido de potássio 85%, metanol 99,8%, tolueno 99,5%, álcool isopropílico 99,5%. Os catalisadores acetato de cobre II e acetato de cobalto II foram obtidos junto à Sigma Aldrich.

Foram utilizados solventes ultrapuros (grau UV-Espectrocópico) da VETEC para as análises cromatográficas: Tolueno 99,5%, hexano 97,0%, 2- propanol 99,5% e metanol 99,0%. As análises de Ressonância Magnética Nuclear foram feitas com Clorofórmio deuterado Sigma Aldrich.

3.2 OBTENÇÃO dos OGR

As reações foram feitas utilizando três tipos de OGR: óleo de soja utilizado em fritura, gordura de porco gerada durante processo de cozimento de carne suína e por fim, uma amostra obtida da caixa de gordura da Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Sul, cedida pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb). A coleta das amostras foi feita de uma só vez e foram coletados cerca de 5 kg de cada.

Os OGR obtidos foram submetidos a um processo purificação. Para isso, foi feita extração com n-hexano seguido de filtração, usando filtro de placa porosa, terra de infusórios e algodão. Houve a evaporação do solvente em um rotoevaporador, seguido de uma secagem em bomba de vácuo. Aos OGR purificados foi adicionado sulfato de magnésio seco, para retirada de umidade. Foi feita uma nova filtração sob as mesmas condições já descritas e o OGR purificado foi submetido a análises físico-químicas, antes de ser utilizado nas reações de craqueamento e transesterificação.

3.3 REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO

As reações de craqueamento com e sem catalisador foram feitas em um balão de fundo redondo de 500 mL, com 5 bocas, segundo o sistema descrito por Melo⁴⁴. A reação foi realizada com cerca de 200 g dos OGR purificados e foi interrompida quando 75 % da quantidade inicial tivesse sido craqueada (cerca de 150 mL). O OGR foi aquecido até 400 °C, sendo a temperatura do sistema monitorada por um termopar introduzido em uma das bocas do balão. A primeira fração craqueada foi composta por gases e vapor d'água. Toda a fração oleosa craqueada passava pelo condensador e era recolhida em um erlenmeyer previamente pesado. Ao final do processo o Bio-óleo (BO) formado estava imiscuído em uma fração aquosa, separada pela adição de sulfato de magnésio seco. Os BO foram então filtrados e submetidos a análises químicas e físicas. O procedimento para o craqueamento catalítico foi exatamente o descrito anteriormente, com a adição de 1,0 g de catalisador (0,5 % em massa).

3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

Em função de os OGR utilizados terem sido submetidos a vários processos de degradação, era esperado um Índice de Acidez elevado. Para tal, a reação para obtenção de biodiesel foi feita em duas etapas distintas e sequenciais: a esterificação ácida seguida pela transesterificação básica. As reações foram realizadas em um balão de fundo redondo, com uma boca apenas, de 500 mL.

A reação de esterificação foi feita com metanol, na presença do catalisador ácido sulfúrico, utilizando 200 g de óleo, 70 mL do álcool e 2 g do ácido (1% m/m), durante 2 h, a 60°C, sob agitação.

Ao término da reação o produto obtido foi lavado várias vezes em um funil de separação. A fração esterificada foi tratada com sulfato de magnésio, filtrada e posteriormente seca em bomba de vácuo.

A segunda reação foi realizada com o produto obtido na esterificação utilizando a mesma vidraria usada anteriormente. Uma solução de KOH em metanol na proporção de 1:40 (1 % m/m de KOH e 40 % V/m de metanol) foi acrescida ao produto da esterificação e foram submetidos a agitação 2 h, a temperatura ambiente. A fim de homogeneizar melhor os reagentes, as OGR da caixa de gordura e da

gordura de porco foram aquecidas a 40 °C. O produto obtido também foi colocado em funil de separação, lavado, seco e filtrado, conforme já descrito para o produto obtido no processo de esterificação.

3.5 ANÁLISES DOS ÓLEOS E BIOCOMBUSTÍVEIS

A análise dos biocombustíveis foi feita de acordo com a mais recente resolução da ANP para o diesel automotivo e biodiesel: a resolução nº14, de 11 maio de 2012. Os métodos descritos na resolução foram desenvolvidos pela ASTM D, ABNT NBR e EN ISO.

As análises feitas foram: Massa específica (Densidade) a 20 °C (ABNT NBR 7148)⁴⁵, Viscosidade Cinemática (ASTM D445)⁴⁶, Resíduo de Carbono (ASTM D4530)⁴⁷, Cinzas (ASTM D 874)⁴⁸, Enxofre Total (ASTM D4294)⁴⁹, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (ASTM D6371)⁵⁰, Índice de Acidez (ASTM 664)⁵¹, Índice de lodo (EN 14111)⁵², Estabilidade à Oxidação a 110 °C (EN 14112⁵³, EN 15751)⁵⁴.

As análises de viscosidade foram feitas a 40 °C utilizando um viscosímetro de Ubbelohde imerso num banho próprio para tal análise (Herzog, modelo HVB 438). O viscosímetro foi preenchido com 25 mL de amostra e em seguida, imerso no banho. O tempo de escoamento foi cronometrado, seguindo a recomendação da norma de ultrapassar 200 s. As constantes utilizadas foram: $c = 0,3086$; $0,04936$ e $0,05482$, de acordo com o viscosímetro. O cálculo da viscosidade (cSt) é feito pelo produto da constante do viscosímetro pelo tempo de escoamento da amostra, em segundos.

A Estabilidade à Oxidação do combustível também pode ser analisado através do teste de Estabilidade Oxidativa Rancimat. Foi utilizado o equipamento Rancimat modelo 743, Methrom,

O Índice de Acidez foi calculado através da titulação com hidróxido de potássio em solução metanólica ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) previamente padronizado com biftalato de potássio. O indicador utilizado foi fenolftaleína 1 % em isopropanol e, a fim de homogeneizar melhor os produtos, estes foram solubilizados em 10 g de solução 1:1 de tolueno e isopropanol.

A análise de Densidade utilizou um densímetro digital Anton Paar (DMA 35N), a 20 °C. Algumas amostras solidificaram nesta temperatura e um picnômetro teve que ser utilizado.

Para o ensaio do resíduo de carbono, as amostras foram acondicionadas em cadinho de porcelana (previamente calcinado e pesado) e foram submetidas a aquecimento em bico de Bunsen. Devido ao aquecimento, as amostras igniram até a extinção natural da chama. O cadinho foi resfriado e novamente pesado para o cálculo do resíduo.

A análise de cinzas foi feita logo em seguida. O cadinho com o Resíduo de Carbono foi calcinado a 550 °C durante 1 h. Após o resfriamento, procedeu-se a pesagem e cálculo.

O teste de entupimento de filtro a frio foi realizado em banho termostático. A amostra é colocada em um tubo cilíndrico de vidro onde se encontra o filtro de metal e o sistema é imerso no banho, resfriando a amostra em intervalos de 1 °C. A amostra é succionada para dentro de uma pipeta de 0,2 mL a cada intervalo de 1 °C, medindo-se o tempo necessário para escoar. O experimento se encerra quando a vazão do líquido no interior da pipeta ocorrer em tempo superior a 60 s. A temperatura de Entupimento a Frio é a temperatura anterior ao congelamento. A norma nº 14 da ANP⁵ não possui um único valor de referência para a temperatura de entupimento, pois pode haver variações dependendo da localização e da época do ano em que o ensaio é feito.

O Teor de Enxofre Total utiliza um equipamento de fluorescência de raios X HORIBA *Sulfur in oil analyzer*, SLFA 2100. Diante da incidência desses raios, o enxofre presente na amostra fluoresce e a radiação é detectada. O Teor de Enxofre total é proporcional à intensidade da fluorescência da amostra⁵⁵.

O Índice de Iodo foi determinado pelo método titulométrico de Wijs. As amostras foram pesadas, solubilizadas em 20 mL de ciclohexano e acrescidas a 25 mL da solução de Wijs. As amostras ficaram em repouso durante 1 h e depois foram tituladas com tiosulfato de sódio, na presença de iodeto de potássio, utilizando indicador de amido. O volume titulado foi anotado e o índice de iodo calculado.

As Análises Termogravimétricas (TG) foram feitas em um equipamento SHIMADZU DTG-60, em cadinhos de platina, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, com rampa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 800 °C.

As análises de Infravermelho foram realizadas em equipamento SHIMADZU IR Prestige-21, utilizando célula de reflectância total atenuada, ATR, com prisma de

ZnSe. A varredura feita foi entre 600 a 4000 cm^{-1} , com 32 interferogramas acumulados.

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram feitas em um equipamento SHIMADZU CTO-20A (detector UV-VIS $\lambda=205$ nm). O fluxo de solvente foi de 2 mL/min na coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 nm, 4,6 mm de diâmetro interno). Em todos os experimentos foram usados o volume de injeção de 20 μL e um fluxo de solvente de 1 mL/min⁵⁶.

A cromatografia gasosa foi feita no equipamento Shimadzu GC-17, acoplado a um detector de massa, usando uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA- 0,15 mm de diâmetro e 0,42 μm de espessura do filme M50-042), com 50 m de comprimento. A corrida cromatográfica se deu entre 80 °C e 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T (300 MHz para ^1H), utilizando sonda de 5 mm de diâmetro. Os Espectro foram obtidos 0,05 mL de amostra e 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e/ou tetracloreto de carbono (CCl_4) como solventes e TMS (tetrametilsilano) como padrão interno.

As análises de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foram realizadas em um equipamento *Thermo Scientific*, modelo ICAP 6000 *Series ICP Spectrometers* com fonte de argônio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO E ANÁLISE DOS MATERIAIS GRAXOS

A pesquisa se iniciou com a purificação dos OGR obtidos, visto que todos continham alto teor de impurezas e sólidos tais como areia e restos de alimentos. A amostra coletada na caixa de gordura da estação de esgoto apresentava elevado grau de rancidez, um cheiro bastante forte e a composição das gorduras era bastante variada. Em contato com o afluente à estação, houve separação das fases e a gordura é a de menor densidade, de acordo com a Figura 5. A fração líquida foi encaminhada para o tratamento na ETEB Sul (e análise realizada pelo laboratório da estação constatou percentual de gordura de 7,75 %).

Figura 5 - Amostras de OG coletadas na ETEB Sul.



Ao longo do processo de tratamento da ETE, percebeu-se que não houve influência significativa do teor de óleos e graxas totais na eficiência do processo.

Também se notou que não houve aumento do teor de OG totais no efluente final da estação que é lançado na margem sul do Lago Paranoá.

A amostra de óleo de soja de fritura, em contrapartida, apresentava-se líquida a temperatura ambiente, sem cheiros fortes e sem muitos sólidos. A amostra de gordura de porco era um intermediário entre as outras duas: era parcialmente sólida, não apresentava alto teor de rancidez e não possuía cheiro forte, mas continha restos de alimentos.

A amostra de OGR da caixa de gordura passará a ser chamada pela sigla CXA, enquanto a de fritura e a de gordura de porco passarão a ser as siglas FRIT e PORC, respectivamente. Os dados das análises dessas amostras encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Análises físico-químicas dos OGR

	CXA	PORC	FRIT
Índice de Acidez (mg KOH/g)	175,6	1,3	1,7
Índice de Iodo (mg I₂/g)	44,9	53,9	61,0
Densidade (kg/m³)	892	926	918
Viscosidade Cinemática (cSt)	27,1	43,8	35,3

As análises da Tabela 1 indicam que a amostra CXA sofreu maior grau de hidrólise e de oxidação das duplas ligações. O índice de iodo é o indicativo da hidrogenação das ligações π enquanto o índice de acidez faz menção ao teor de AGL.

O OGR da CXA apresentou um grau de acidez muito maior comparado com as demais amostras. Isso demonstra o baixo teor de triacilglicerídeos nessa amostra, fato que será corroborado pela análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

(HPLC, na sigla em inglês, *High Performance Liquid Chromatography*). A título de comparação, o Índice de Acidez de ácidos graxos puros descritos pela literatura é em torno de 220 mg KOH/g⁵⁷.

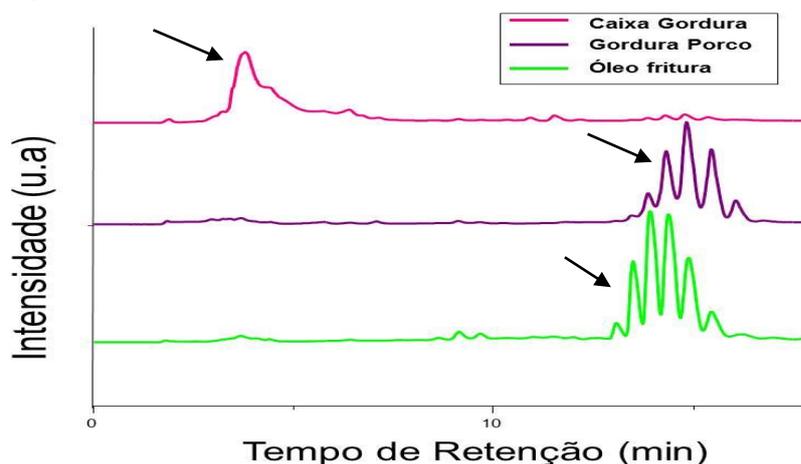
A análise do Índice de Iodo é um indicativo da secatividade de um óleo. A literatura descreve o índice de iodo de até 203 mg I₂/g para óleos com até 3 duplas ligações⁴⁴. Como já era de se esperar, o OGR oriundo da caixa de gordura foi o que apresentou maior grau oxidação das ligações duplas, pois, além de ter sido oxidado termicamente em processos de cozimento e fritura, também o fora por estar em meio aquoso.

Em função da oxidação das duplas ligações, a amostra CXA apresentou-se sólida a temperatura de 20 °C, descrita na norma para análise da Densidade. Desta forma, fez-se uso de um picnômetro a uma temperatura diferente das demais amostras, o que nos impede de comparar as massas específicas das três amostras.

De acordo com a norma, a análise da viscosidade é feita a 40 °C, temperatura na qual todas as amostras estão no estado líquido; deste modo, os resultados obtidos foram comparados. A viscosidade das amostras FRIT e PORC é maior elas.

O cromatograma de HPLC das amostras é mostrado na Figura 6.

Figura 6- Cromatograma dos OGR.



O cromatograma da CXA indica claramente a presença de uma forte banda de ácido graxo e monoglicerídeo em torno de 5 min. Já o cromatograma das amostras FRIT e PORC indicam a presença de uma pequena quantidade de diglicerídeo em torno de 10 min e uma quantidade expressiva de triacilglicerídeos entre 12 e 15 min, algo que já era esperado em função do Índice de Acidez das amostras.

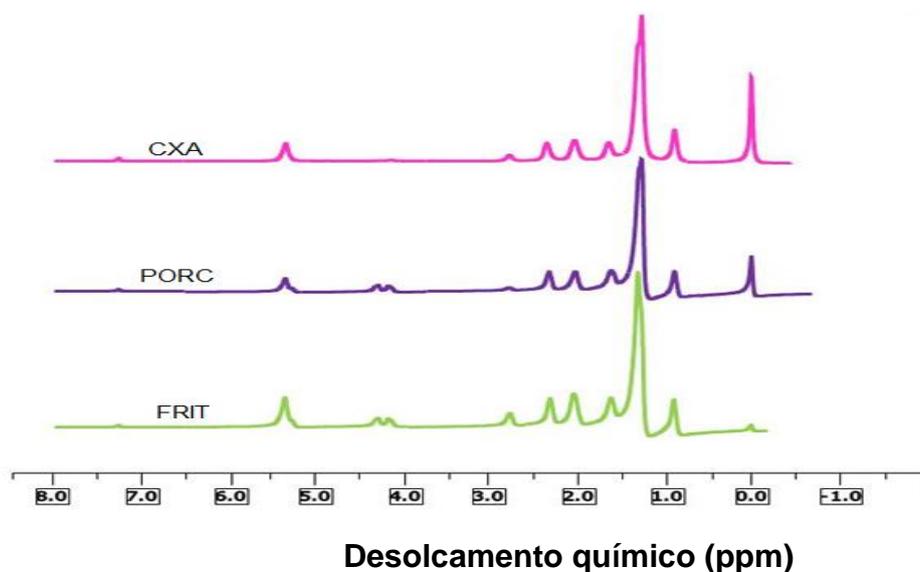
A composição percentual dos OG analisados está descrito na Tabela 2. Os dados foram obtidos pela integração das áreas do cromatograma, conforme o método descrito por Carvalho⁵⁶.

Tabela 2- Composição química dos OGR.

	FRIT	PORC	CXA
Ácido Graxo e Monoglicérido (%)	4	9	90
Diacilglicérido (%)	8	3	5
Triacilglicérido (%)	87	87	5
Éster metílico (%)	1	1	0

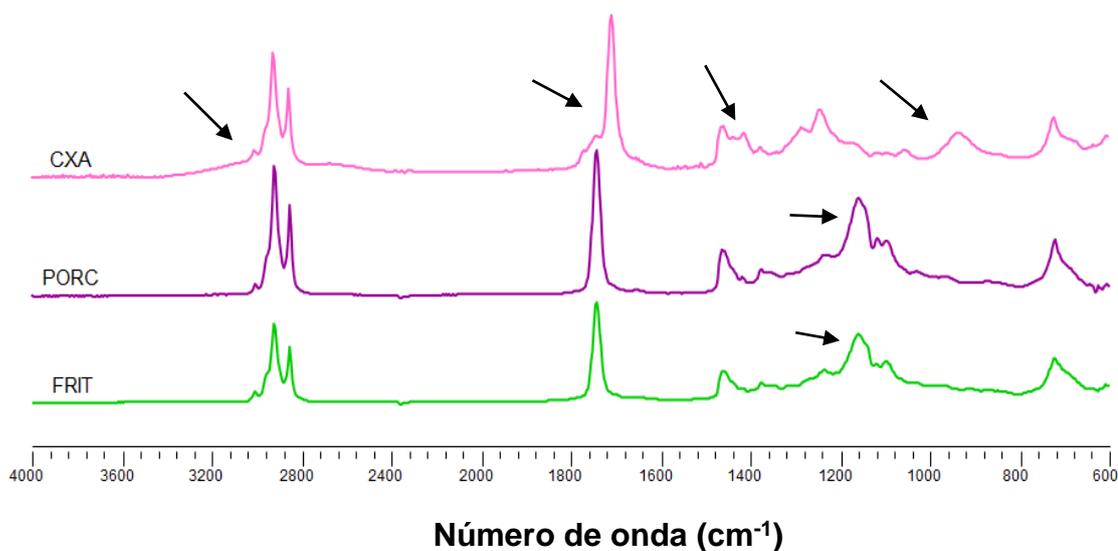
O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H dos diferentes materiais graxos, que pode ser visto na Figura 7, confirmou o que havia sido detectado pela cromatografia líquida. Os Espectro indicam a presença, em todas as amostras, de picos relacionados a hidrogênios olefínicos (5,27-5,46 ppm, multipletto) e hidrogênios alifáticos (2,78-2,67 ppm, singleto; 2,30 ppm triplete; 0,98 ppm, triplete). As referências da literatura indicam que o multipletto em 4,2 e 4,4 ppm são referentes ao glicerol, presentes apenas nas amostras PORC e FRIT⁵⁸.

Figura 7- Espectro de ¹H RMN dos OGR.



A análise dos Espectro de infravermelho (Figura 8) revelam a presença de AGL na amostra CXA e a ausência nas demais amostras.

Figura 8- Espectro de Infravermelho das amostras de OGR.

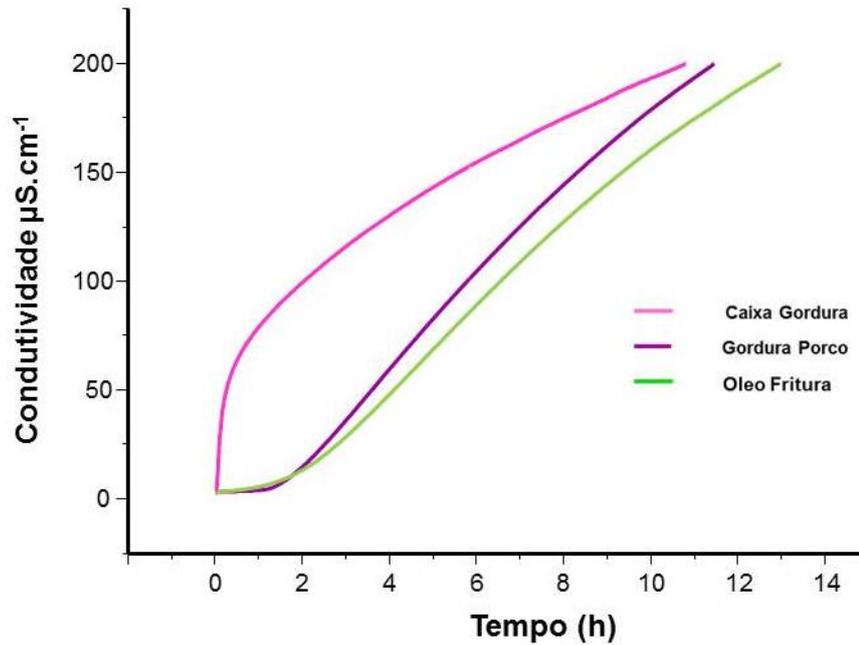


A região entre 1000 e 850 cm^{-1} da CXA apresenta uma banda relativa à deformação fora do plano O-H relacionada a ligação de hidrogênio presente nos grupos ácido carboxílico. O alargamento da banda entre 2800 e 3200 cm^{-1} também corrobora a presença de grupos ácidos.

O estiramento C=O de ácidos carboxílicos aparece menos deslocada que o de grupos C=O de ésteres (1710 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , respectivamente). Na amostra CXA, junto ao estiramento C=O aparece a deformação da ligação C-O-H em torno de 1800 cm^{-1} . Em 1420 cm^{-1} , há presença da banda referente à deformação angular O-H e estiramento axial O-C-C. A banda em 1200 cm^{-1} presente nas amostras PORC e FRIT são relativas ao estiramento assimétrico presente em ésteres.

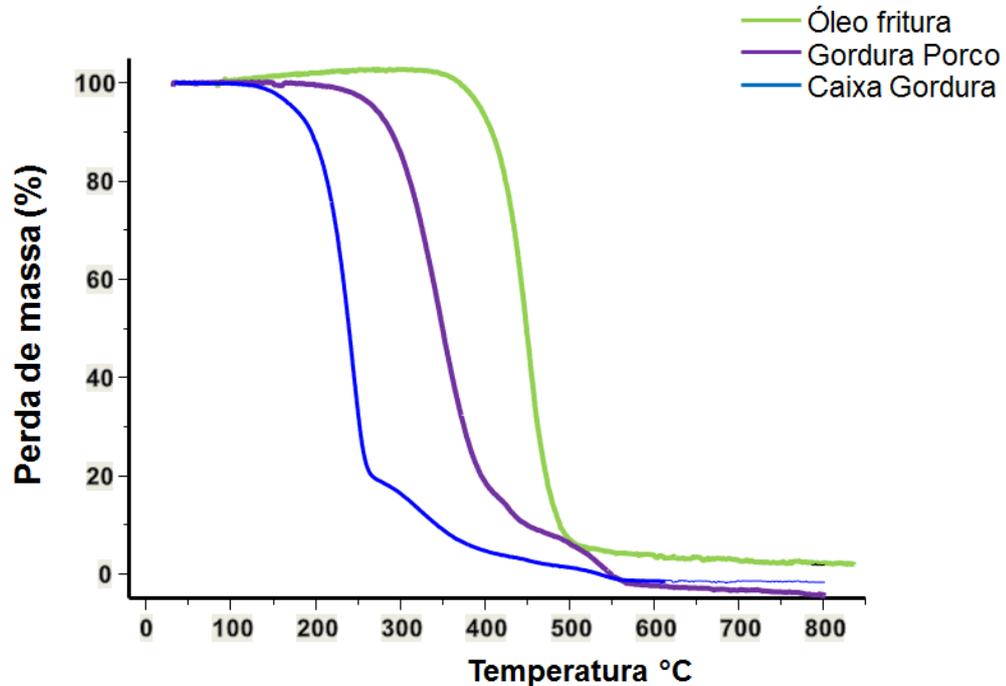
A análise da Estabilidade Oxidativa Rancimat (Figura 9) indica o grau de oxidação das amostras. Segundo a resolução nº14 da ANP, o valor mínimo para o parâmetro deve ser de 6 h. A amostra CXA não teve sequer um minuto de oxidação, pois já iniciou o experimento com grau máximo de oxidação. As amostras PORC e FRIT apresentaram os tempos de 1,6 h e 1,3 h, respectivamente, o que indica que elas não poderiam ser utilizadas como combustíveis em estado bruto, pois possuem baixa Estabilidade frente à oxidação.

Figura 9 - Estabilidade Oxidativa Rancimat dos OGR.



A análise térmica de TG (Figura 10) demonstra a decomposição dos OGR.

Figura 10 - Análise Termogravimétrica dos OGR

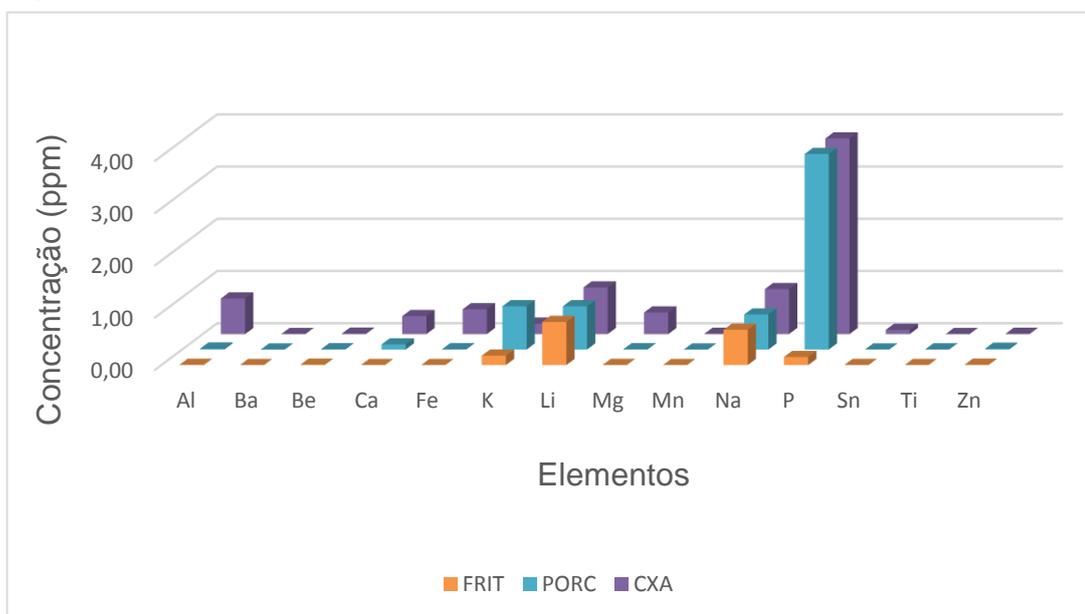


A análise revela que a decomposição térmica dos óleos e gorduras em atmosfera não oxidante (N₂ gasoso) ocorre em poucas etapas. Não é possível saber a composição dos produtos perdidos, pois o equipamento não está acoplado a

nenhum tipo de detector. Entretanto, a literatura sugere que a decomposição das amostras libere os gases CO, CO₂ e H₂O⁵⁹.

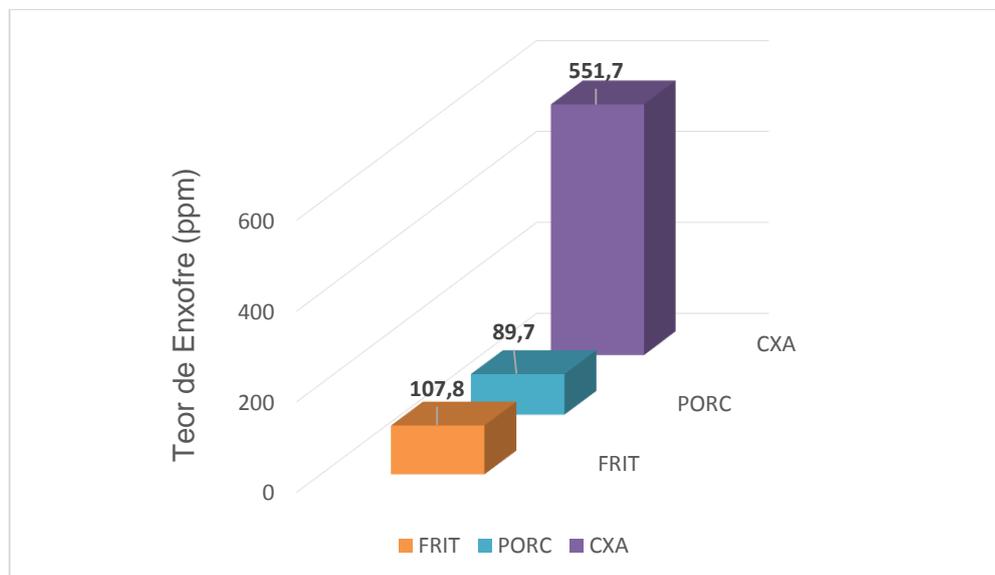
A análise de ICP-OES faz uma análise ampla dos elementos químicos presentes nas amostras. Entretanto, apenas elementos detectados pelo método são mostrados na Figura 11. A presença de um elevado teor de fósforo nas amostras PORC e CXA provavelmente é devido à associação dos OGR a detergentes fosfatados, sobretudo na amostra CAIXA, oriunda da rede de esgotos. A ausência de metais potencialmente tóxicos é algo animador visto que os biocombustíveis produzidos por estas amostras seriam menos poluentes. A origem do lítio é desconhecida.

Figura 11 - Análise de ICP-OES dos OGR.



A análise do Teor de Enxofre (Figura 12) indica que a CXA um teor muito maior que as demais amostras, possivelmente de surfactantes. O Teor de Enxofre elevado é algo ruim, pois o biocombustível formado pode ser um potencial poluidor devido à emissão de gases sulfurosos do tipo SO_x que contribuem para problemas ambientais graves, como por exemplo, a chuva ácida.

Figura 12- Teor de Enxofre dos OGR



4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS E ÁCIDOS GRAXOS

Após o estudo das propriedades de cada OGR, iniciou-se a batelada de reações para obtenção de biodiesel. A primeira reação realizada foi a transesterificação dos triacilglicerídeos com metanol, na presença de um catalisador básico, KOH. A concentração do catalisador foi algo bastante controlado para que não houvesse a formação de sabões, algo que acontece com frequência quando o teor de álcali é elevado.

A fim de melhorar o rendimento global da reação, houve um pré-tratamento dos OGR com metanol na presença do catalisador ácido sulfúrico, a fim de esterificar todos os ácidos graxos livres. Em seguida, após lavagem e purificação do éster obtido, procedeu-se a transesterificação. Em função do alto teor de AGL da amostra CXA, essa não foi submetida ao processo de transesterificação, pois isso ocasionaria a saponificação total da amostra.

Os ésteres metílicos foram purificados e separados da fração de glicerina e excesso de catalisador no final do processo e secos na bomba de vácuo para retirar os traços de água ainda presentes. O rendimento das reações, bem como a conversão dos reagentes em produtos estão descritos na Tabela 03.

Tabela 03- Rendimento e conversão dos OGR a ésteres metílicos.

	RENDIMENTO (%)	CONVERSÃO (%)
CXA	74,5	70,8
FRIT	62,5	86,6
PORC	53,0	90,6

b

O Rendimento foi obtido pela divisão da massa final de biodiesel purificado pela massa inicial de óleo empregado. Já a conversão foi obtida pela análise de HPLC, na qual as bandas referentes aos triacilglicerídeos dão lugar às bandas relativas aos ésteres metílicos, segundo a Figura 13.

Figura 13 - Cromatograma de HPLC da amostra de PORC (OGR e biodiesel).

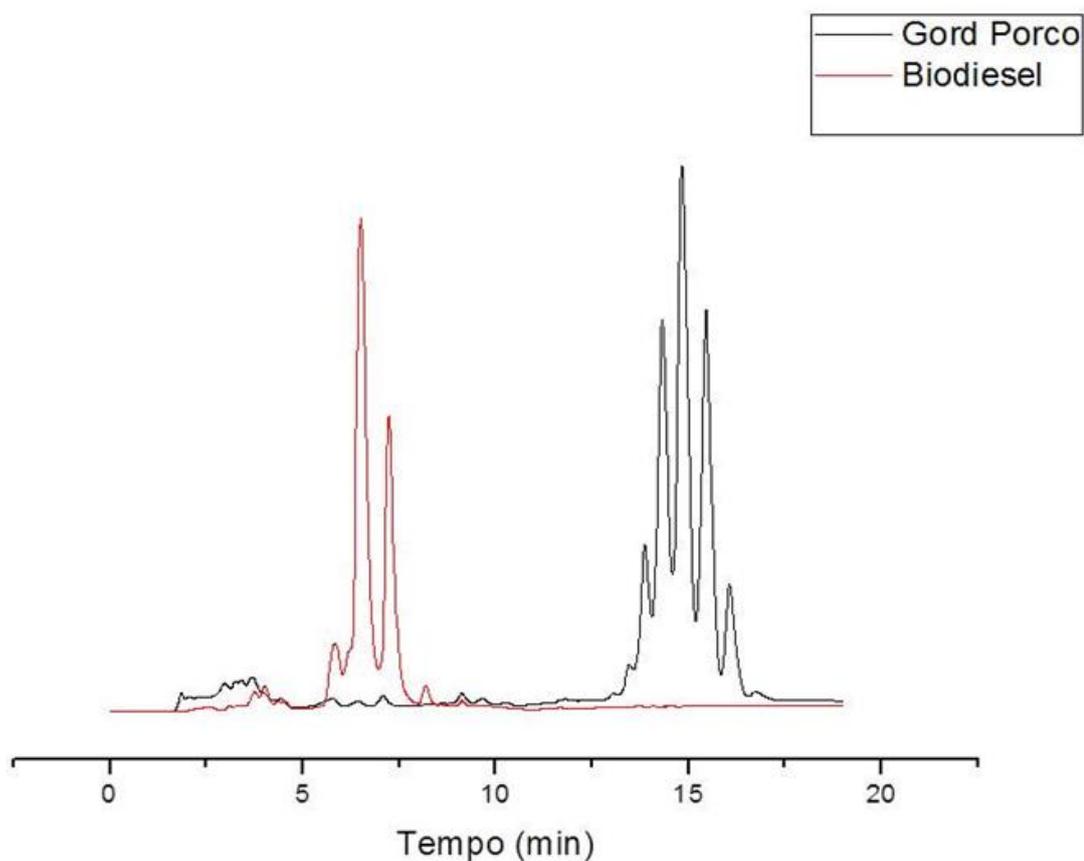
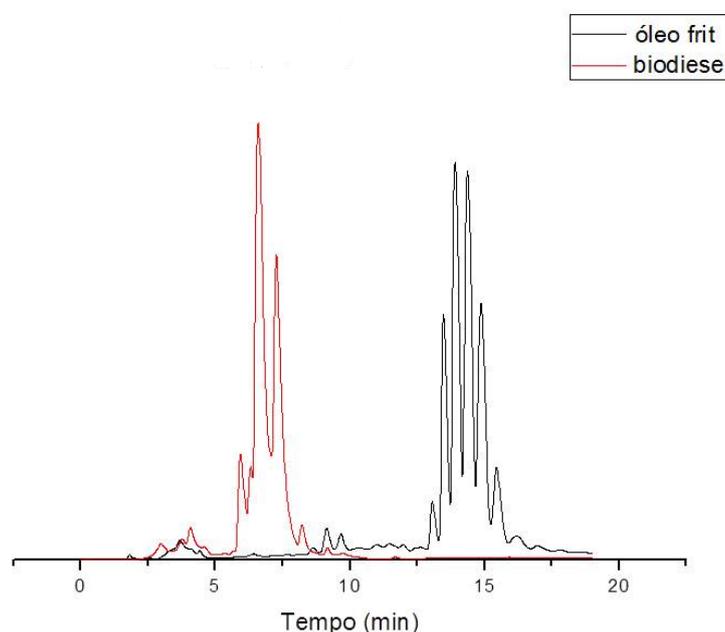


Figura 14 - Cromatograma de HPLC da amostra de FRIT (OGR e biodiesel)



As análises físico-químicas dos biodieseis obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Análises físico-químicas dos biodieseis obtidos.

	Acidez (mgKOH/g)	Densidade (kg/m³)	Viscosidade (cSt)	Resíduo carbono (% m/m)	Cinzas (%m/m)
Biodiesel FRIT	0,2	884	4,34	0,8	<0,01
Biodiesel PORC	0,2	874	4,54	0,1	<0,01
Biodiesel CXA	0,2	876	6,14	0,6	<0,01
Teor máximo*	0,5	850 a 900	3,0 a 6,0	0,05	0,02

(*) Teor máximo especificado na norma nº 14 da ANP⁵.

A partir da Tabela 4, é possível perceber que a reação ocorreu de forma completa, de forma que não foi detectada a presença de AGL, fato comprovado pelo baixo índice de acidez.

As demais propriedades (Densidade, viscosidade e cinzas) estão dentro dos limites máximos estabelecidos pela ANP para o biodiesel. Contudo, a viscosidade do biodiesel da CXA e o Resíduo de Carbono de todas as amostras se desviam ligeiramente do máximo admitido pela norma. Entretanto esses fatores podem ser corrigidos caso se misture o biodiesel obtido com uma fração de diesel de petróleo. Essa mistura conhecida como blenda é coerente com a proposta da criação de um combustível verde visto que o consumo de combustíveis fósseis cairia.

A análise de Ponto de Entupimento a Frio mostrou que o biodiesel oriundo do óleo de fritura congela a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que o da CXA congela a $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o PORC a $9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tal informação é importante para a adequação do potencial combustível a condições climáticas.

4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS

Três reações de craqueamento foram feitas sob as mesmas condições: uma sem catalisador e outras duas na presença de cobre e cobalto, catalisadores ácidos de Lewis. Queria-se dessa forma, insistir no uso de catálise homogênea, usando metais de transição.

A literatura descreve que a reação de pirólise produz, em geral, bio-óleos (BO) com propriedades bastante análogas ao diesel de petróleo⁶⁰. Entretanto, alguns problemas ocorreram durante a reação de craqueamento da CXA. Houve a solidificação do BO no condensador de forma que a captação da fração líquida só foi possível graças à suspensão do resfriamento do sistema de condensação e seu posterior aquecimento.

No manuseio dos BO, foi constatada a presença de um subproduto muito comum neste tipo de reação: a acroleína, substância potencialmente carcinogênica, de cheiro característico e irritante..

Na Tabela 05, encontram-se as propriedades físico-químicas dos BO obtidos sem a presença de nenhum catalisador. Elas passarão a ser chamadas BO FRIT PUR, BO PORC PUR e BO CXA PUR.

Tabela 05- Análises físico-químicas dos bio-óleos

	Acidez (mg KOH/g)	Densidade (kg/m³)	Viscosidade (cSt)	Resíduo carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)
BIO-ÓLEO FRIT PUR	116,9	874	7,03	1,5	<0,010
BIO-ÓLEO PORC PUR	123,2	860	7,29	1,8	<0,010
BIO-ÓLEO CXA PUR	127,9	880	8,47	1,2	<0,010
Teor máximo*	Anotar**	815 a 865	2,0 a 5,0	0,25	0,010

(*) Valores referentes ao diesel de petróleo de acordo com a resolução n° 50 da ANP⁶¹.

(**) A resolução vem com a indicação "Anotar" quando o teor não é estabelecido mas é necessária a realização da análise.

Os BO formados tem propriedades que se desviam levemente dos valores especificados na resolução ANP para o diesel. Entretanto, seu uso imiscuído ao petrodiesel poderia corrigir tais distorções, uma vez que a proposta do governo é a inserção gradual de biocombustíveis na matriz energética nacional.

Os dados de Entupimento a Frio oriunda do óleo de fritura mostram que o congelamento deste potencial combustível ocorre a 7 °C. Só foram obtidos dados dessa amostra porque as outras não dispunham de volume suficiente.

A composição dos BO só foi possível graças à espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa. Em função da grande quantidade de compostos, apenas os mais abundantes foram mostrados nas Tabelas a seguir (Tabela 06, 07 e 08).

Tabela 06 - Composição BO FRIT PUR.

Concentração relativa (%)	Fórmula	Composto
2,0	C ₁₀ H ₁₈ O	decenal
2,0	C ₇ H ₁₆	heptano
5,0	C ₁₅ H ₃₂	pentadecano
6,0	C ₁₁ H ₂₂	undeceno
6,0	C ₁₂ H ₂₆	dodecano
8,0	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	ácido palmitoléico
71,0	-	Outros compostos com fração <2,0%

Tabela 7 - Composição BO PORC PUR.

Concentração relativa (%)	Fórmula	Composto
3,0	C ₁₃ H ₂₈	tridecano
5,0	C ₂₂ H ₄₆	docosano
14,0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	ácido láurico
18,0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	ácido pentadecanóico
60,0	-	Outros compostos com fração <2,0%

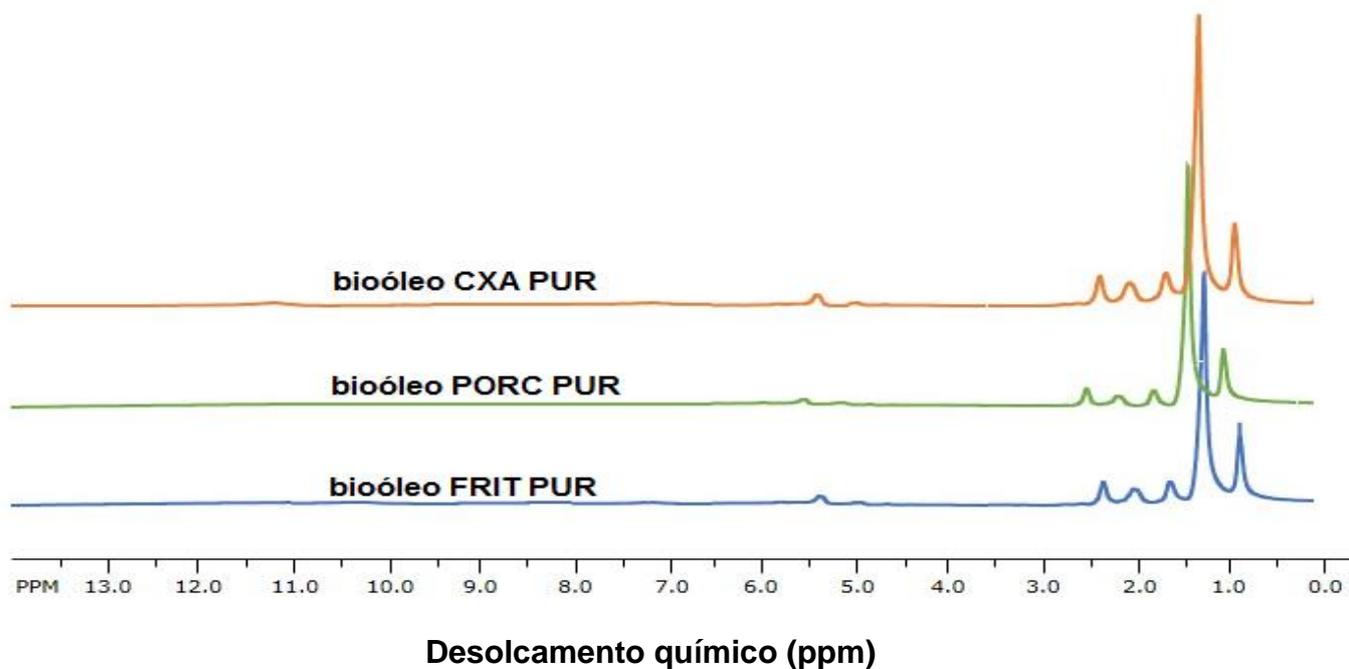
Tabela 8 – Composição BO CXA PUR.

Concentração relativa (%)	Fórmula	Composto
4,0	C ₈ H ₁₆ O ₂	ácido caprílico
5,0	C ₁₄ H ₃₀	2,3,5,8 tetrametil-decano
14,0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ácido palmítico
14,0	C ₉ H ₁₈ O ₂	ácido pelargônico
63,0	-	Outros compostos com fração <2,0% ^b

As Tabelas indicam que houve a formação de uma mistura de hidrocarbonetos (alcanos e alquenos), ácidos carboxílicos e um aldeído. A amostra BO FRIT PUR formou uma diversa gama de compostos: 1,91 % do aldeído decenal, 13,24% de alcanos (somadas as frações de heptano, pentadecano e dodecano), 5,48% do alceno undeceno e apenas 7,60% de ácidos carboxílicos. Na amostra BO PORC PUR, os alcanos somaram 8,69% enquanto os ácidos carboxílicos totalizaram 31,77%. A amostra BO CXA PUR formou majoritariamente ácidos carboxílicos. Os ácidos caprílico, palmítico, pelargônico somaram 31,74%.

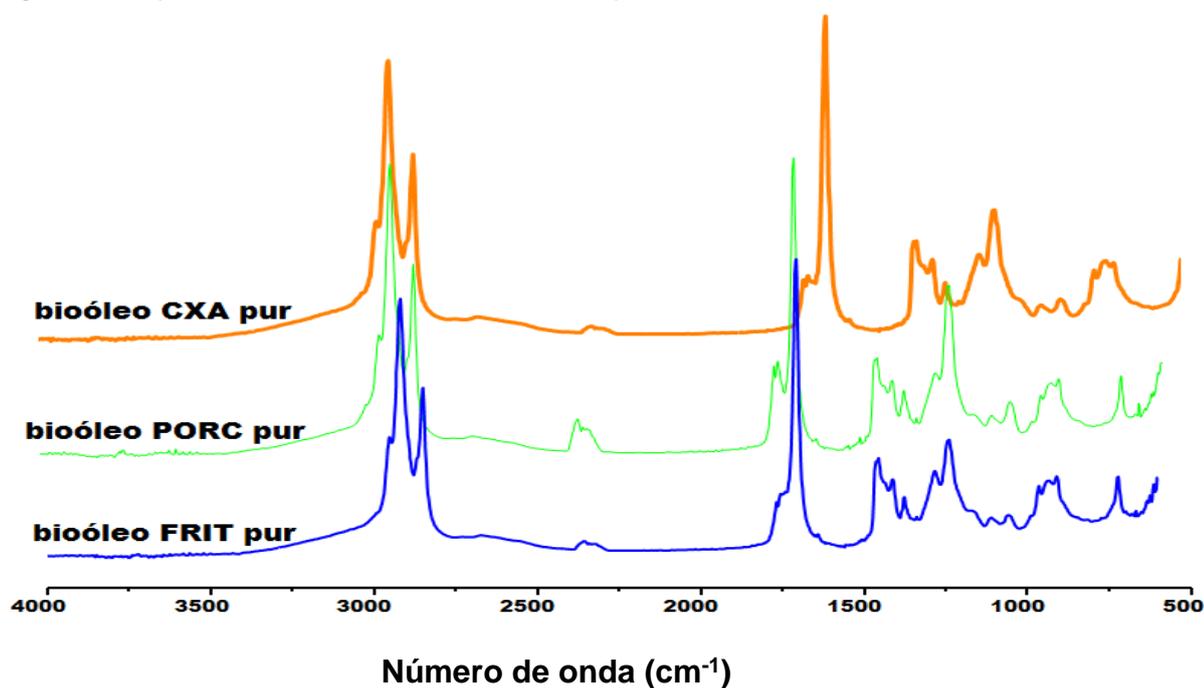
A análise dos Espectro de Ressonância Magnética (Figura 18) indicam a presença dos ácidos carboxílicos, mesmo partindo de diferentes OGR.

Figura 15- Espectro de RMN de ^1H dos bio-óleos puros.



Os Espectro de infravermelho confirmam a informação acima (Figura 16).

Figura 16- Espectro de infravermelho dos bio-óleos puros.



A fim de testar a formação de um produto com melhores características para substituir hidrocarbonetos derivados do petróleo, foram empregados dois tipos de catalisadores ácidos de Lewis: cobre (II) e cobalto (II). A caracterização dos BO formados na presença de cobre II estão descritos na Tabela 09.

	Índice de acidez (mg KOH/g)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	Resíduo Carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)
BO cobre FRIT	147,0	880	8,96	1,8	<0,01
BO cobre PORC	143,9	***	11,20	1,3	<0,01
BO cobre CXA	149,5	***	15,44	11,4	<0,01
Teor Máximo*	Anotar**	815-865	2,0-5,0	0,25	,01

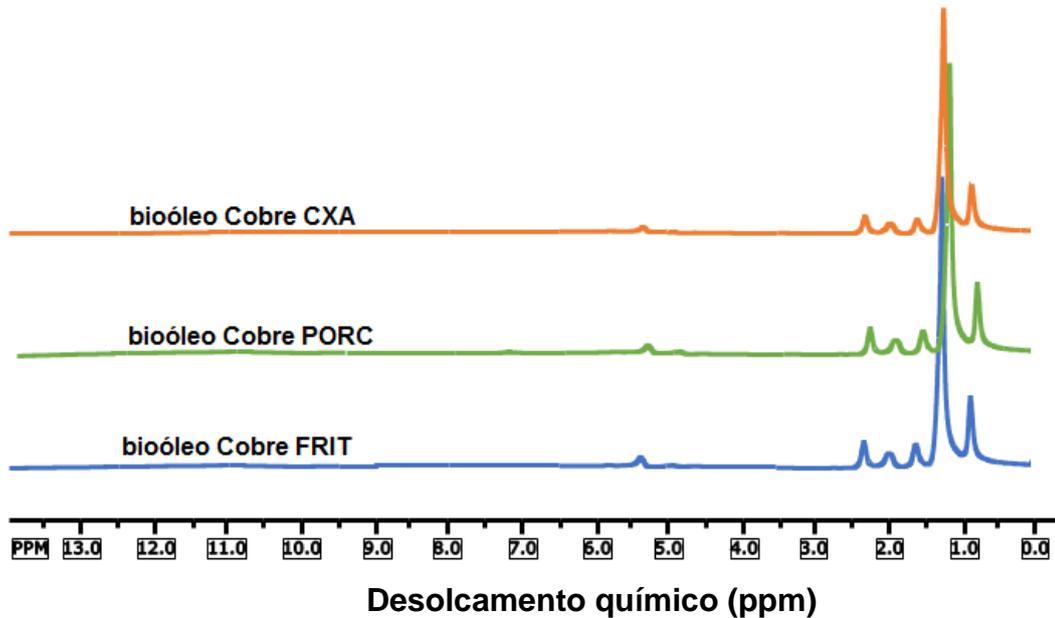
(*) Valores referentes ao diesel de petróleo de acordo com a resolução n° 50 da ANP⁶¹.

(**) A resolução vem com a indicação "Anotar" quando o teor não é estabelecido mas é necessária a realização da análise.

(***) Não foi possível fazer a análise por falta de volume suficiente.

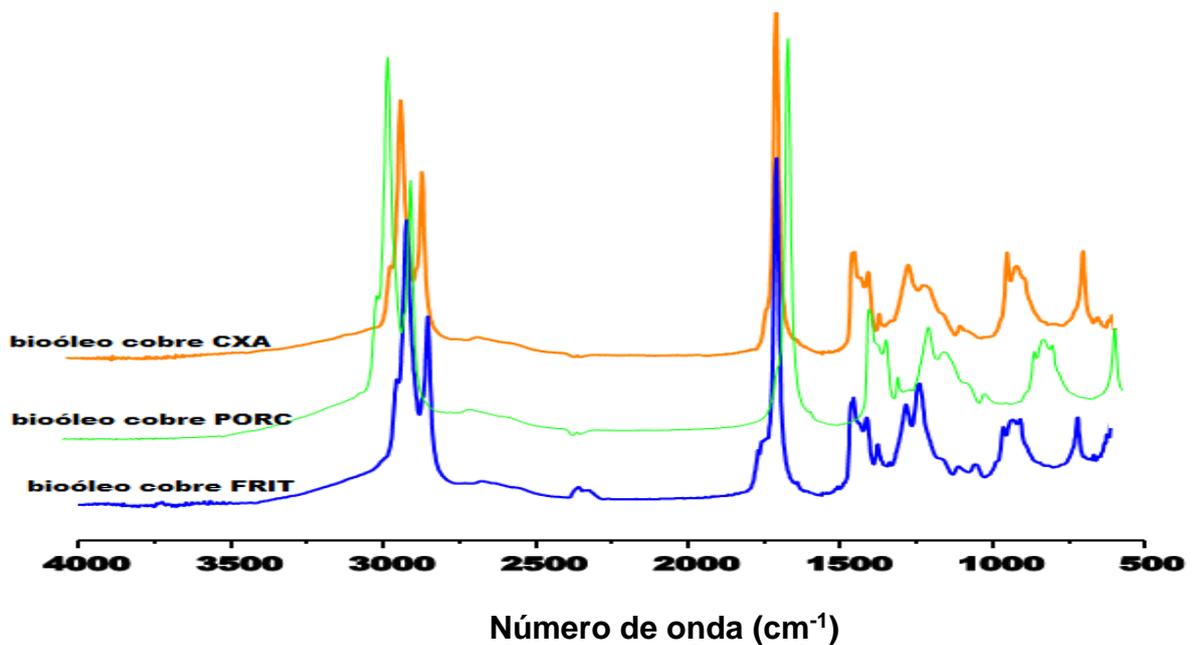
As propriedades indicam a formação de um produto muitíssimo similar e com alto teor de ácidos carboxílicos em função do índice de acidez. Tal fato pode ser comprovado pelo espectro de RMN (Figura 17).

Figura 17- Espectro de ^1H RMN dos bio-óleos obtidos na presença de cobre II



Os Espectro de infravermelho (Figura 18) também indicam a formação de um mesmo produto.

Figura 18- Espectro de infravermelho dos bio-óleos obtidos na presença de cobre II



A análise do Ponto de Entupimento a Frio revelou que os três bio-óleos obtidos congelam quase a temperatura ambiente: os B.O CXA e FRIT congelaram a 25 °C, enquanto o PORC congelou 13 °C.

Os resultados obtidos com a catálise homogênea na presença de cobre II revelaram a formação de um mesmo produto ácido. Infelizmente não foi possível conhecer a composição de forma mais detalhada ou fazer outros ensaios físico-químicos mais completos.

Na tentativa de comparar ácidos de Lewis e melhorar a seletividade no craqueamento, uma nova reação foi feita, com catalisador de cobalto II.

A análise dos bio-óleos (Tabela 10) mostrou-se diferenciada uma vez que, ao contrário do cobre, não levou a formação de produtos muito semelhantes entre si.

Tabela 10- Análises físico-químicas dos bio-óleos catalisados com acetato de cobalto.

	Acidez (mg KOH/g)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	Resíduo carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)
BO					
cobalto	125,2	863	6,85	1,9	<0,01
FRIT					
BO					
cobalto	134,9	***	11,63	1,9	<0,01
PORC					
BO					
cobalto	157,7	***	13,18	2,0	<0,01
CXA					
Teor					
Máximo	ANOTAR	815 -865	2,0-5,0	0,25	0,01

(*) Valores referentes ao diesel de petróleo de acordo com a resolução n° 50 da ANP⁶¹.

(**) A resolução vem com a indicação "Anotar" quando o teor não é estabelecido mas é necessária a realização da análise.

(***) Não foi possível fazer a análise por falta de volume suficiente.

Entretanto, apesar dos índices de acidez serem distintos, os Espectro de RMN (Figura 19) e de infravermelho (Figura 20) revelam a formação de produto ácido muitíssimo similar.

Figura 19- 1H RMN dos bio-óleos na presença de cobalto II.

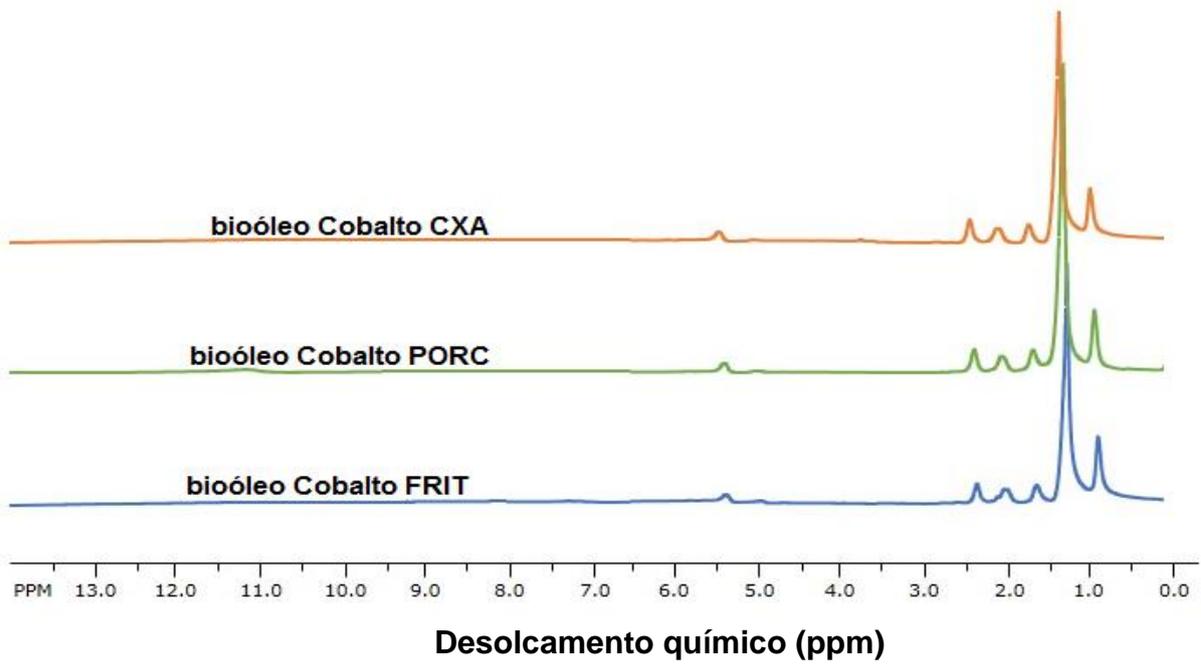
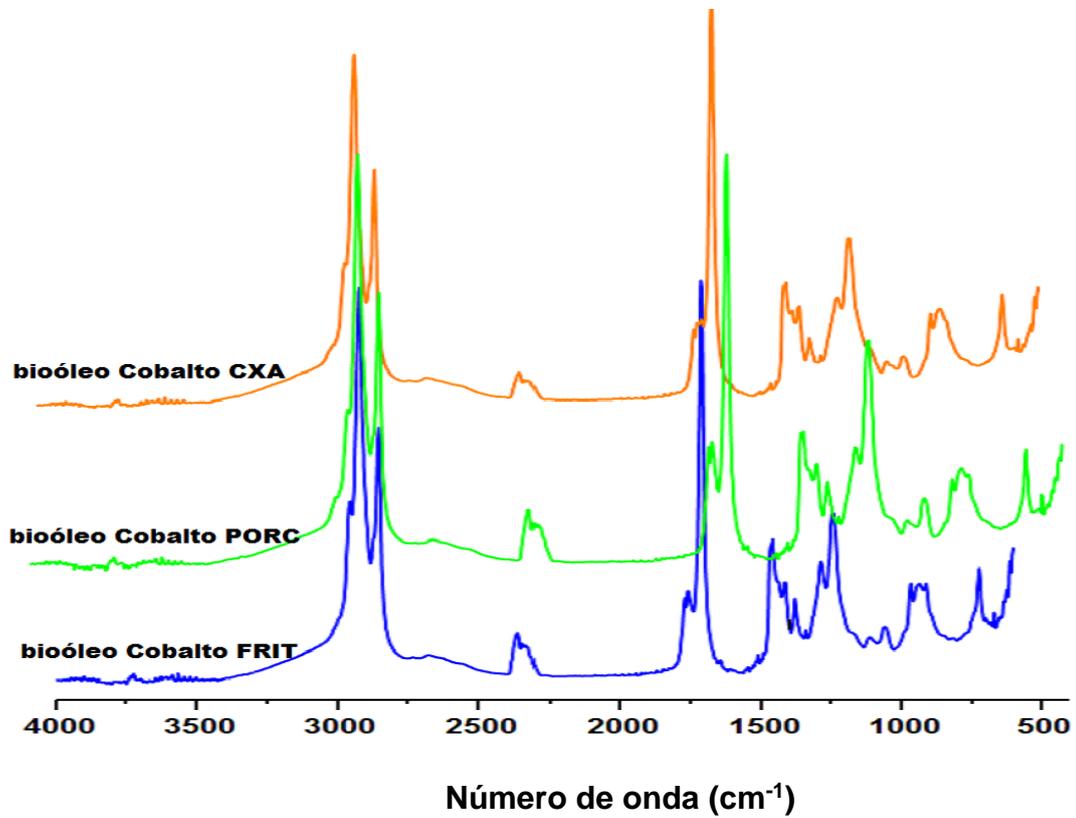


Figura 20- Infravermelho dos bio-óleos na presença de cobalto II.



A análise do Ponto de Entupimento a Frio assemelhou-se bastante àquela feita com bio-óleos catalisados com cobre: os três bio-óleos obtidos também congelam quase a temperatura ambiente: o B.O PORC congelou a 28 °C, enquanto que os B.O CXA e FRIT congelaram a 26 °C e 14 °C, respectivamente.

A obtenção da composição real da mistura formada após o craqueamento catalítico também foi prejudicada pela quebra do equipamento de CG-MS. Por se tratar da última batelada de reações feitas, não foi possível refazer o craqueamento, pois já não havia OGR de partida suficientes.

5 CONCLUSÃO

O trabalho mostrou que, a partir de OGR oriundos de redes de esgoto ou de outras fontes residuais, ocorre a geração de biocombustíveis que atendem as especificações legais. Além da redução do custo de produção, pela utilização insumo de baixo custo, proporcionam também a reciclagem deste tipo de resíduo, (geralmente tratado como rejeito), evitam a contaminação dos recursos hídricos e são uma alternativa para a substituição dos derivados de petróleo. Este trabalho mostrou que os resíduos gordurosos aqui utilizados não possuíam metais potencialmente tóxicos e, em geral, mostraram baixo índice de enxofre. Os OGR apresentaram índices de iodo e de acidez coerentes com o grau de oxidação das cadeias graxas. A amostra oriunda de uma estação de tratamento de esgotos (CXA) apresentou alto teor de AGL, fato comprovado também pelo índice de acidez, Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. O cromatograma das amostras FRIT e PORC indicaram quantitativamente a presença de triacilglicerídeos, o que pode ser observado também nas análises Espectroscópicas. O biodiesel formado a partir desses OGR apresentou propriedades físicas e químicas (Densidade, Viscosidade e Cinzas) dentro dos limites máximos estabelecidos pela ANP. Porém, a viscosidade do biodiesel da CXA e o Resíduo de Carbono de todas as amostras desviaram-se ligeiramente do máximo admitido pela norma. A reação que gerou maior rendimento foi a oriunda do OGR CXA enquanto a maior conversão ocorreu com a amostra PORC. Os bio-óleos produzidos a partir da pirólise dos OGR também apresentaram alguns parâmetros físico-químicos em desacordo com aqueles atribuídos ao diesel de petróleo. O bio-óleo oriundo de óleo de fritura formou maior fração de alcanos e alquenos, se comparado com as demais amostras, que formaram uma mistura de hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos. O craqueamento catalítico gerou produtos com maior índice de acidez, Resíduo de Carbono e viscosidade. Infelizmente, não foi possível fazer a análise quantitativa da composição do bio-óleos, mas as análises qualitativas denotam a presença de um forte produto ácido. No entanto, os parâmetros físico-químicos que não atendem às especificações podem ser ajustados com a formação de blendas, o que pode ser objeto de um estudo futuro.

REFERÊNCIAS

- [1]. BRASIL. Lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 02 ago. 2013.
- [2]. BRASIL. Lei nº 11.445/07 de 5 de janeiro de 2007. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm>. Acesso em 31 ago. 2013.
- [3]. BRASIL. Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005.). Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 20 ago. 2013.
- [4]. BRASIL. Decreto n. 76.593, de 14 de Novembro de 1975. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-76593-14-novembro-1975-425253-norma-pe.html>>. Acesso em: 20 ago. 2013.
- [5]. BRASIL. Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 15 nov. 2013.
- [6]. LIMA, P.C.R. *Biodiesel: um novo combustível para o Brasil*. Brasília: Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados, 2005.
- [7]. FLOUDAS, C.A; ELIA, J.A; BALIBAN, R.C. Hybrid and single feedstock energy processes for liquid transportation fuels: a critical review. *Computers and Chemical Engineering*, v. 41, p. 24-51, jun. 2012.
- [8]. ROSTEK, E; BIERNAT, K. Thermogravimetric biomass-to-liquid processes. *Journal of Kones, Powertrain and Transport*, v. 18, n. 2, 2011.
- [9]. SHONNARD, D. R; WILLIAMS, L; KALNES, T.M. Camelina-derived jet fuel and diesel: Sustainable advanced biofuels. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. v. 29, n. 3, p. 382–392.
- [10]. BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*. v.38, p. 68-94, 2012.
- [11]. SUAREZ, P.A.Z et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
- [12]. SUAREZ, P.A.Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, 667-676, 2007.
- [13]. CAMPANELLI, P; BANCHERO, M; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, v. 89, p. 3675–3682, 2010.
- [14]. LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

- [15]. FURIMSKY, E. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today*, v. 217, p. 13-56, nov. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.008>>. Acesso em: 15 out. 2013.
- [16]. MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. *Catalysis Today*, Article in press, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.005>. Acessado em 15/01/2014.
- [17]. ALBA-RUBIO, A.C et al. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. *Catalysis Today*, v. 149, p. 281–287, 2010.
- [18]. UMDU, E.S.; TUNCER, M; SEKER, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on supported CaO and MgO catalysis. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2828–2831, 2009.
- [19]. CARRERO, A. et al. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil. *Catalysis Today*, v.167, p. 148–153, 2011.
- [20]. ZHANG, Y; DUBE, M.A; MCLEAN, D.D. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v.89, n. 1, p. 1-16, 2003.
- [21]. VICENTE, G.; MERCEDES MARTINEZ, M. A. J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems *Bioresource Technology*, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.
- [22]. FERREIRA, A. L. *Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa vegetal e animal*. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- [23]. LEE, D. W; PARK, Y. M. LEE, K. Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surv. Asia*, v. 13, n. 2, p. 63-77, 2009.
- [24]. BOEY, P; MANIAM, G.P. J Crab and Cockle Shells as Catalysts for the Preparation of Methyl Esters from Low Free Fatty Acid Chicken Fat. *American Oil Chemist Society*, v. 88, n. 2, p. 283-288, 2011.
- [25]. TOBA, M et al. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, v.164, n. 1, p. 533-537, 2011.
- [26]. MONTEFRIO, M. J.; XINWEN, T.; OBBARD, J.P. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. *Applied Energy*, v. 87, n. 10, p. 3155 – 3161, 2010.
- [27]. MARTÍNEZ, J. et al. Anaerobic co-digestion of FOG and sewage sludge: Study of the process by Fourier transform infrared spectroscop. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 75, 2012.

- [28]. SANTOS, A.L.F. et al. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 15, p. 6157-6162, 2010.
- [29]. VIANNA, N.J; POLAN, A.K. Incidence of low birth weight among Love Canal residents. *Science*, v. 226, n. 4679, p. 1217-1219, 1984.
- [30]. DESASTRE mata 5 toneladas de peixe no Rio dos Sinos. *JusBrasil*. 2008. Disponível em: <<http://expresso-noticia.jusbrasil.com.br/noticias/5693/desastre-mata-50-toneladas-de-peixes-no-rio-dos-sinos>>. Acesso em: 13 nov. 2013.
- [31]. SCARAMUZZO, M. Basf e Shell são obrigadas a depositar R\$ 1 bi por acidente ambiental. *Econômico valor*. 2012. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/agro/2735598/basf-e-shell-sao-obrigadas-depositar-r-1-bi-por-acidente-ambiental>>. Acesso em: 14 nov. 2013.
- [32]. BRASIL. Ministério da Saúde. *Exposição Humana a Resíduos Organoclorados na Cidade dos Meninos, Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro Relatório de Trabalho da Comissão Técnica Assessora ao Ministério da Saúde, instituída pela Portaria MS/GM n.º 896, de 9 de maio de 2002* 2. ed. Brasília: Projetos, Programas e Relatórios, 2003.
- [33]. BRASIL. Lei n. 10.308, de 20 de novembro de 2001. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/LEIS_2001/L10308.htm>. Acesso em: 10 out. 2013.
- [34]. BRASIL. Lei n. 9.966, de 28 de abril de 2000. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9966.htm>. Acesso em 10 out. 2013
- [35]. BRASIL. Lei n.o 9.974, de 6 de Junho de 2000. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9974.htm>. Acesso em: 10 out. 2013.
- [36]. DISTRITO FEDERAL. Decreto nº 33445, de 23 de dezembro de 2011. Diário Oficial do Distrito Federal, n. 246 p. 19-21, 2011. Disponível em: <<http://sintse.tse.jus.br/documentos/2011/Dez/26/decreto-nb0-33-445-de-23-de-dezembro-de-2011>>. Acesso em: 11 nov. 2013.
- [37]. DUARTE, A. *Um litro de óleo não contamina 1 milhão de litros de água*. 2010. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/um-litro-oleo-contamina-1-milhao-litros-agua-120110.htm>>. Acesso em: 14 maio 2014.
- [38]. RODRIGUEZ, J. P. A database and model to support proactive management of sediment-related sewer blockages. *Water Research*. v. 46, n. 15, p. 4571-4586, 2012.
- [39]. COMPANHIA SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL. Relatório Anual de Administração. Brasília: CAESB, 2011.
- [40]. HE, X. Evidence for Fat, Oil, and Grease (FOG) Deposit Formation Mechanisms in Sewer Lines. *Environmental Science and Technology*. v. 45, n. 10, p. 4385-4391, 2011.
- [41]. WILLIAMS, J.B. et al. Fat, oil and grease deposits in sewers: Characterisation of deposits and formation mechanisms. *Water Research*. v. 46, n. 19, p. 6319-6328, 2012.
- [42]. SUAREZ, P. A.Z.; MELLO, V. M. Gestão Sustentável de óleos e gorduras residuais na Universidade de Brasília: rumo a responsabilidade ambiental e social. In: CATALÃO, V.

M. L. (Org.) et al. Universidade para o século XXI Educação e gestão ambiental na Universidade de Brasília. Brasília, v. 1, p. 59-72, 2011.

[43]. COMPANHIA SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL. Relatório Anual de Administração. Brasília: CAESB, 2012.

[44]. MELLO, V. M. Estudo de polimerização térmica de óleos e gorduras. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

[45]. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7148*: petróleo e derivados de petróleo - determinação da massa específica, Densidade relativa e °API — Método do densímetro. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

[46]. ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D445*: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA: ASTM.

[47]. _____. *ASTM D4530*: Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). West Conshohocken, PA: ASTM.

[48]. _____. *ASTM D 874*: Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives. West Conshohocken, PA: ASTM.

[49]. _____. ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D4294*: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. . West Conshohocken, PA: ASTM.

[50]. _____. *ASTM D6371*: Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. West Conshohocken, PA: ASTM.

[51]. _____. *ASTM 664*: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, PA: ASTM.

[52]. _____. EUROPEAN STANDARDS. *CSN EN 14111*: Fat and oil derivatives - Fatty Acid methyl Esters (FAME) - Determination of iodine value. 2003

[53]. _____. *CSN EN 14112*: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). 2003

[54]. _____. *CSN EN 15751*: Automotive fuels - Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel - Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. 2009.

[55]. PINHO, D. M. M. *Blendas de Biodiesel e Diesel: Dificuldades do Mercado de Combustíveis e Possíveis Soluções*. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologias químicas e biológicas) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

[56]. CARVALHO, M.S. et al. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 763-769, abr. 2012.

[57]. CORSINI, M.S. et al. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Quim. Nova*, v. 31, n. 5, p. 956-961, 2008.

[58]. KOLLAR, S. R. M. Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por RMN. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

[59]. ANDRADE, R. D. A. Aplicação de Análise Térmicas na Identificação de Contaminantes em Biocombustíveis. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

[60]. DEMIRBAS, M.F. *Energy Education and Science Technology*, v. 22, p. 59–67, 2008.

[61]. BRASIL. Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0)>. Acesso em: 10.05. 2014.