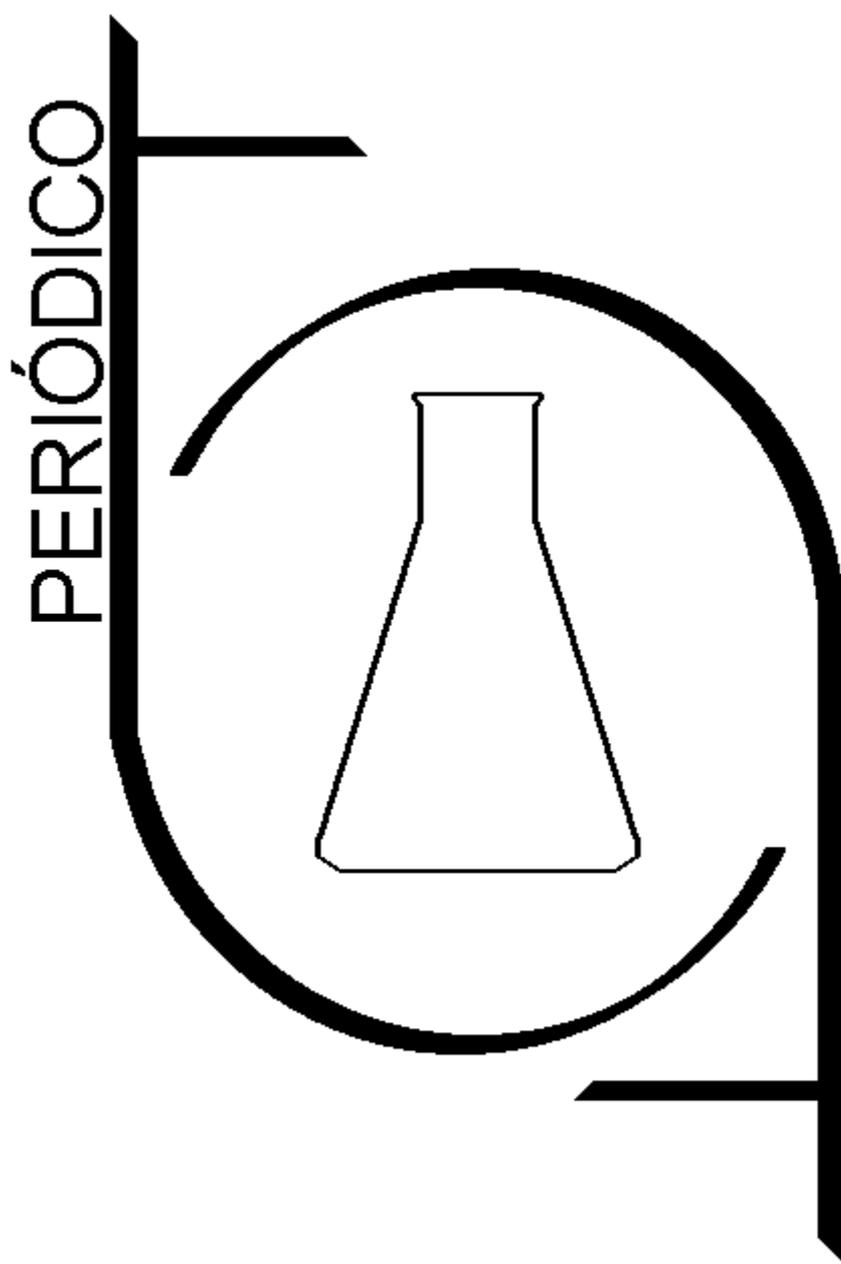


# Tchê Química

Volume 05 - Número 09 - 2008 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)



# PERIÓDICO

# Tchê Química

Volume 05 – Número 09 – 2008

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 9 (jan. 2008).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

## Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

# PERIÓDICO

# Tchê Química

Volume 05 – Número 09 – 2008

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

## Comissão Editorial

- Eduardo Goldani , goldani@tchequimica.com
- Luis Alcides Brandini De Boni, deboni@tchequimica.com
- Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário Responsável*
- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com , Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com , Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa, correa@tchequimica.com , Brasil, UERJ.

## Conselho de Alto Nível

- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com , Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar, aguiar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dra. Maria Natália Botelho Marques da Silva, botelho@tchequimica.com , Lisboa – Portugal.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com , Brasil, UNIRIO.
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Me. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com , Brasil, UNICRUZ.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com , Brasil, UFAL.
- Me. Marcello Garcia Trevisan, trevisan@tchequimica.com, Brasil, UNICAMP.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari, gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Márcio von Mühlen, vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.

## Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Masurquede de Azevedo Coimbra , coimbra@tchequimica.com, RS.
- Aline Maria dos Santos , santos@tchequimica.com, SP.
- Me. Rodrigo Brambilla, brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Gabriel Rubensam , grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.

## Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em <http://www.periodico.tchequimica.com> / <http://www.tchequimica.com>

## Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

## Correspondências e assinaturas

Rua Vicente da Fontoura, 2638/303.

Porto Alegre – RS. Brasil.

Bairro Bela Vista. CEP: 90640-002

Tefelone/Fax: (0-xx-51) 3019-0683.

[www.periodico.tchequimica.com](http://www.periodico.tchequimica.com)

[tchequimica@tchequimica.com](mailto:tchequimica@tchequimica.com)

# Índice

## Artigo / Article



**OTIMIZAÇÃO PARA A  
MINIMIZAÇÃO SIMULTÂNEA  
DA GERAÇÃO DE  
EFLUENTES E DA  
CAPTAÇÃO DE ÁGUA EM  
INDÚSTRIAS  
MANUFATUREIRAS**

TORRES *Et al.*

UERJ / UNIRIO - RJ

Página - 5

## Artigo / Article



**PRIMARY EMISSION  
RATIOS OBTAINED FROM  
THE MONITORING OF  
CRITERIA POLLUTANTS IN  
REBOUÇAS TUNNEL, RIO  
DE JANEIRO, BRAZIL.**

ALMEIDA *Et al*

PETROBRAS/CENPES

[Página - 13](#)

## Artigo / Article



**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA  
DO ÓLEO EXTRAÍDO DA  
*Pachira aquatica* Aubl**

CAMARGO

UNEMAT -MT

Página - 19

## Artigo / Article



**UTILIZAÇÃO DA  
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X  
POR PÓ NA  
CARACTERIZAÇÃO DE  
FERRITAS DO TIPO  
PEROVSKITAS**

DE PAULA.

UNICAMP / USP – SP

Página - 23

## Artigo / Article



**POLARIZABILIDADES  
ELETRÔNICAS DE ÍONS DE  
TERRAS RARAS EM  
COMPLEXOS  
DE  $Nd(ClO_4)_3(MMNO)_6$  E  
 $Er(ClO_4)_3(MMNO)_6$  EM  
SOLUÇÃO**

LIMA *Et al.*

UFRN – RN

Página - 38

## Artigo / Article



**APROVEITAMENTO DE  
BIODIESEL RESIDUAL A  
PARTIR DA GLICERINA  
BRUTA ORIUNDA DA  
PRODUÇÃO COMERCIAL  
DE BIODIESEL**

DE BONI *Et al.*

GTQ / ULBRA

Página - 44

Agenda – Página 4

Entrevista com o Dr. Bill Costa, do TECPAR – Página 31

# Agenda

## 48° Congresso Brasileiro de Química

Data: 20 a 24 de setembro de 2008  
Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

## Biocom – 1° Simpósio de Biocombustível

Data: 3 e 4 de abril de 2008  
Local: Recife/PE - BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/biocom/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

## 6° Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 6 a 8 de julho de 2008  
Local: Fortaleza/CE - BRASIL  
Realização: Associação Brasileira de Química  
Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>  
E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)  
Telefone: (0XX21) 2224-4480  
Fax: (0XX21) 2224-6881

## VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental

Data: 26 a 28 de maio de 2008  
Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (PUCRS)  
Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental  
Informações: <http://www.abes-rs.org.br/qualidade/index.htm>  
E-mail: [abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS  
Telefone: (0XX51) 3212-1375

## Manutenção em usinas de Açúcar e Alcool

Data: 25 e 26 de fevereiro de 2008  
Local: São Paulo/SP - BRASIL  
Realização: Astrein Assessoria e Treinamento Industrial Ltda  
Informações: <http://www.astreinbrasil.com.br>  
E-mail: [treinamento@astreinbrasil.com.br](mailto:treinamento@astreinbrasil.com.br)

## 1er. Congreso Internacional BIOPMAT: Biopolímeros: Fuentes, Transformación, Producción y aplicaciones Innovadoras.

Data: 6 e 7 de março de 2008  
Local: Veracruz, México  
Realização: La División de Ingeniería e Innovación Científica y Tecnológica de FESI INVITA AL  
Informações: <http://www.fesi.org.mx>  
E-Mail: [fesi20@hotmail.com](mailto:fesi20@hotmail.com)  
Telefone: +52 (228)812 4470

## Curso Química e Tecnologia dos Poliuretanos

Data: 15 a 17 de abril de 2008  
Local: Lanxess - São Leopoldo/RS – BRASIL (Rua Jaime Biz, 85, Bairro Scharlau)  
Realização: Vilar Poliuretanos Ltda  
Informações: Telefone: (0xx21)2286-3505/3435-0830 e 9632-3704  
E-mail: [vilar@centroin.com.br](mailto:vilar@centroin.com.br)

## Manutenção em Indústrias Farmacêutica

Data: 10 e 11 de abril de 2008  
Local: São Paulo/SP - BRASIL  
Realização: Astrein Assessoria e Treinamento Industrial Ltda  
Informações: <http://www.astreinbrasil.com.br>  
E-mail: [treinamento@astreinbrasil.com.br](mailto:treinamento@astreinbrasil.com.br)  
Telefone: (0XX11) 4121-2000

## IV Encuentro Regional de Ingeniería Química & 2da. Feria de la Industria Química y de Procesos

Data: 5 e 7 de junho de 2008  
Local: Montevideo - Uruguay  
Realização: Asociacion de ingenieros quimicos del uruguay  
Informações: <http://www.aiqu.org.uy>  
E-mail: [congresoaiqu2008@congresoselis.com.uy](mailto:congresoaiqu2008@congresoselis.com.uy)  
Telefone: (598-2) 410 6873 y 413 7985

## XVII COBEQ (Congresso Brasileiro de Engenharia Química)

Data: 14 e 17 de setembro de 2008  
Local: Recife/PE - BRASIL  
Realização: UFPE e ABEQ  
Informações: [www.factos.com.br](http://www.factos.com.br)  
E-mail: [cobeq2008@factos.com.br](mailto:cobeq2008@factos.com.br)  
Telefone: (0xx81) 34630871  
(0xx81) 30746726  
(0xx81) 96016906  
FAX: (0xx81) 34630853



## OTIMIZAÇÃO PARA A MINIMIZAÇÃO SIMULTÂNEA DA GERAÇÃO DE EFLUENTES E DA CAPTAÇÃO DE ÁGUA EM INDÚSTRIAS MANUFATUREIRAS

SOUZA, Daniel Maia de; RIZZO, Haroldo dos Santos; TÔRRES, Elaine Ferreira;  
TÔRRES, Alexandre Rodrigues

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental,  
Rodovia Presidente Dutra, km 298, Distrito Industrial, Resende, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 27500-000,

e-mail: artorres@fat.uerj.br

Received 13 August 2007; received in revised form 12 November 2007; accepted 23 November 2007.

---

### RESUMO

O presente trabalho está inserido num tema que vem se desenvolvendo muito nos últimos anos, sendo foco de vários estudos ao redor do mundo. Trata-se do reuso de água, que visa a diminuir a quantidade de água captada, bem como reduzir os efluentes descartados, contribuindo, dessa forma, para um desenvolvimento sustentável através do equilíbrio hídrico, garantindo a preservação desse recurso natural para as futuras gerações. Para tal, apresentam-se ferramentas matemáticas desenvolvidas pelos autores através do software MathCad® e do suplemento Solver do Excel da Microsoft®. Essas ferramentas objetivam o cálculo da quantidade mínima de água limpa necessária para um processo qualquer, bem como o cálculo das correntes que serão reutilizadas para cada uma das operações constituintes desse processo. Para exemplificar, são feitos três estudos de caso, dois baseados na literatura e um proposto pelos autores, a fim de analisar a eficiência dos modelos matemáticos desenvolvidos. A abordagem utilizada obteve sucesso em todos os casos estudados.

**Palavras-chave:** *reuso de água, minimização de efluentes, captação de água, programação linear*

### ABSTRACT

The main issue of this work is water reuse. The methodology was tested with the aim of reduce simultaneously the water demand and the generated effluent. This work intends supply a tool to the sustainable development related to the water use management. MathCAD® and EXCEL® were used like computational resource to necessary mathematical calculations. The supplement SOLVER® of the EXCEL® was able to find the optimal configuration to the tested system and scenario, such as a linear programming problem. A simple algorithm used to find the pinch point of the system was programmed in MathCAD®. Moreover, the worksheet supplies the distribution of reused water along the system, too. The results of three cases were showed: two based on cited articles and one proposed by the authors. The used approach was successful in all studied cases.

**Keywords:** *water reuse, effluent minimization, water demand, linear programming*

---

## 1. Introdução

Até a alguns anos, o reuso era considerado como opção exótica, mas com o tempo passou a ser alternativa que não pode ser descartada, mostrando-se cada vez mais uma distinção com relação às técnicas de tratamento de águas e tratamento de esgotos.

A reutilização, reuso de água, ou ainda, em outra forma de expressão, o uso de água residuárias, consiste, basicamente em aproveitar parte da água previamente utilizada, uma ou mais vezes, em atividades humanas, atendendo outras necessidades ou até mesmo a original, podendo ser realizada com ou sem tratamento prévio. Já o reciclo é um caso particular, no qual parte da corrente de água é aproveitada para a mesma operação em que foi anteriormente utilizada.

No caso de reutilização das águas residuais, dependendo do nível de poluição presente nessa e da exigência feita para a sua futura aplicação, a falta de critérios nestas decisões pode trazer diversos impactos negativos à saúde humana. Dessa forma, de uma maneira geral, é recomendado recolher todas as águas residuais produzidas e transportá-las até a Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Depois de recolhidas nos coletores, a partir dos diversos processos, as águas residuais são conduzidas até esta estação, onde se processa o seu tratamento físico e biológico. O tratamento deverá atender à legislação [**Resolução do CONAMA nº 357/2005**] que define a qualidade de águas em função do uso que está sujeita, designadamente: Classe Especial; Classe I; Classe II; Classe III. Esta última norma não faz menção ao reuso ou a reciclagem de águas industriais.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) classifica três tipos de reuso [**UNIAGUA, 2005**]. O *reuso indireto*, quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente de forma diluída, o que pode ser intencional quando decorrente de descargas planejadas a montante de um rio ou com recargas planejadas em aquíferos subterrâneos. O *reuso direto*, é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos, obtenção de água potável. A *reciclagem interna* é o reuso de água no interior das instalações industriais, para economizar água e controlar a

poluição.

No conceito de **Lavrador Filho (1987)**, reuso planejado é o resultado de uma ação consciente do homem, ante a descarga de efluentes, que atende aos padrões de qualidade para um novo conceito de utilização da água. Pode ser definido também como “Reuso Intencional da Água”. Segundo definição de **Bem Filho (2004) apud IETEC (2005)** o reuso da água é classificado em dois grandes grupos simplificados, o potável e o não-potável. O reuso potável é utilizado para sistema de água potável e o reuso não potável para fins industriais, agrícolas, domésticos, recreacionais, entre outros. No setor industrial, o reuso pode ser visualizado de diversas maneiras, conforme as possibilidades existentes no contexto interno ou externo às indústrias. Segundo **Leite (2003)** pode ser adotada a seguinte classificação: *reuso macroexterno*, *reuso macrointerno* e *reuso interno específico*. Neste trabalho será utilizado o conceito de reuso interno específico que consiste na reciclagem de efluentes de determinado processo industrial em outro que se desenvolve em seqüência ou em paralelo e que suporta qualidade compatível com o efluente em questão.

O termo *Tecnologia de Pinch* foi introduzido por **Linnhoff & Hindmarsh (1983)** representando um novo ponto baseado nos métodos termodinâmicos, com a finalidade de garantir níveis mínimos de energia em sistemas de rede de troca de calor. A tecnologia de *Pinch* foi aplicada extensivamente analisando os projetos e instalações existentes, identificando oportunidades de economia de energia dentro de sistemas de redes de trocadores. Muitas pesquisas foram feitas utilizando modelos matemáticos e métodos de otimização. **Alva-Argáez et al. (1999)** utilizou uma formulação baseada em Programação Linear (PL), **Wang & Smith (1994)** e depois **Kuo & Smith (1997)** e **Kuo & Smith (1998)** introduziram métodos baseados na técnica de *Pinch* para soluções dentro de sistemas de rede. Neste contexto, **Tan & Cruz (2004)** introduziram um modelo matemático para minimização da utilização da água.

Durante as últimas duas décadas foram grandes os desenvolvimentos para conservação de energia desde as etapas iniciais do projeto de processos. Dentre estes estudos [**Ulmer et al., 2005**], muitos foram os casos nos quais a técnica de *Pinch* foi aplicada, principalmente em processos industriais. Com isso, foi possível o

desenvolvimento de ferramentas poderosas como *Pinch Express*<sup>TM</sup>, *SuperTarger*<sup>TM</sup>, *Aspen Pinch*<sup>TM</sup>. Programas que têm se mostrado rápidos e eficientes para análise de processos industriais complexos.

O modelo, para ser resolvido como um problema de PL, desenvolvido por **Tan & Cruz (2004)**, tem como objetivo desenvolver técnicas para minimização do consumo de água e geração de efluentes em plantas de processos através da implementação do conceito reuso e reciclo. Nesse artigo os autores descrevem um procedimento para síntese de redes com reuso de água, utilizando um método de programação linear simétrica “desfocada” (*Symmetric Fuzzy Linear Programming*). Primeiramente, **Yang et al. (2000)** descreveu um modelo não-linear baseado em um sistema de unidade de transferência de massa de múltiplos contaminantes. A partir disso, **Tan & Cruz (2004)** introduziram um conceito mais simples, reduzindo esse modelo para um problema com apenas um contaminante.

A formulação desse modelo se baseia em torno do conjunto de equações a seguir, descrito na forma tradicional de um problema de otimização, a partir da função objetivo descrita na Equação 1.

$$\text{FunObj} = \max \{ \alpha \} \quad (1)$$

$$\sum_i f_i \leq F_{\max} - \alpha (F_{\max} - F_{\text{arg et}}) \quad (2)$$

$$w_i (C_{\text{out},i} - C_{\text{in},i}) \geq M_i + \alpha (\Delta M_i), \quad \forall i \quad (3)$$

$$w_i = f_i + \sum_j r_{ij} \quad i \neq j, \forall i \quad (4)$$

$$C_{\text{in}} \cdot w_i = \sum_j r_{ij} \cdot C_{\text{out},j} \quad i \neq j, \forall i \quad (5)$$

$$w_i = e_i + \sum_j r_{ij} \quad i \neq j, \forall i \quad (6)$$

$$\alpha \leq 1 \quad (7)$$

$$\alpha, f_i, w_i, r_{ij}, e_i \geq 0 \quad (8)$$

Parâmetros:

$F_{\max}$  = demanda total de água limpa em m<sup>3</sup>/h para o sistema, assumindo-o sem reuso;

$F_{\text{arg et}}$  = demanda mínima de água limpa em m<sup>3</sup>/h para o sistema;

$C_{\text{out},i}$  = concentração limite de saída do processo  $i$  em kg/m<sup>3</sup>;

$C_{\text{in},i}$  = concentração limite de entrada do processo  $i$  em kg/m<sup>3</sup>;

$M_i$  = carga de massa transferida no processo  $i$  em kg/h;

$\Delta M_i$  = margem de tolerância da carga de massa transferida no processo  $i$  em kg/h;

Variáveis de Decisão:

$f_i$  = demanda de água limpa para o processo  $i$  em m<sup>3</sup>/h;

$w_i$  = vazão de água através do processo  $i$  em m<sup>3</sup>/h;

$r_{ij}$  = corrente reciclada do processo  $j$  para processo  $i$  em m<sup>3</sup>/h;

$e_i$  = efluente rejeitado do sistema pelo processo  $i$  em m<sup>3</sup>/h;

$\alpha$  = grau de satisfação global.

A função objetivo (Equação 1) é usada para encontrar uma relação entre a necessidade de minimizar a demanda de água limpa (Equação 2) e de atender a necessidade de água disponível para absorver a carga de massa de poluente em cada processo (Equação 3). Outras restrições descrevem a mistura de correntes que entram em cada uma das unidades de transferência de massa (Equações 4 e 5) e a decomposição de cada uma das correntes que saem de cada processo (Equação 6). Assume-se que a água que deixa um determinado processo não pode ser reusada nesse mesmo processo.

## 2. Metodologia

O problema de minimização da quantidade de água utilizada e da minimização dos efluentes gerados foi abordado de forma simultânea. O problema foi escrito na forma de um problema de PL. O limite inferior da quantidade de água limpa necessária ao conjunto de operações industriais do processo estudado, demanda mínima  $F_{\text{arg et}}$ , será estabelecido pelo método de estrangulamento (*Pinch*), adaptado dos procedimentos de minimização da utilização de recursos energéticos [**Mann & Liu, 1999**], desenvolvendo para esta etapa um algoritmo no MathCad<sup>®</sup>. A solução do problema de PL será obtida com a utilização de um algoritmo tipo *gradiente reduzido generalizado* (GRG), disponível no suplemento SOLVER do EXCEL<sup>®</sup> da Microsoft<sup>®</sup>. As soluções obtidas serão avaliadas segundo duas ópticas: o atendimento às restrições

operacionais e a robustez das ferramentas utilizadas.

O problema estudado tem variáveis reais e não linearidades nas inequações de restrição, fato que dificulta muito a sua solução se a ferramenta adequada não for utilizada. O estudo ora realizado limitou-se apenas a um fator de qualidade para a água ( $C_{in,i}$ ) e para os efluentes ( $C_{out,i}$ ) com seus limites sendo considerados de forma absoluta (não relacionados aos demais parâmetros). A formulação do problema foi incrementada a partir de outras apresentadas na literatura [Tan & Cruz, 2004] presumindo a possibilidade de futuras implementações onde mais de um fator de qualidade poderá ser utilizado como restrição do problema. Neste trabalho foram analisados dois problemas teste constantes da literatura, além de um novo proposto por estes autores.

### 3. Desenvolvimento

#### Representação do Processo Industrial

Os processos industriais a serem estudados serão representados por uma estrutura de módulos e correntes (fluxos de água de um processo para outro) de forma que estes correspondam à formulação matemática adotada. Esta estrutura está representada na Figura 1 para um processo com  $n$  operações.

#### Implementação do algoritmo de Ponto de Pinch

Para que o cálculo do ponto de *Pinch* fosse possível, as informações de todas as correntes, incluindo vazões e cargas (concentração de poluentes) foram introduzidas na forma de matrizes. Os cálculos, realizados segundo fluxograma da Figura 2, forneciam o valor da vazão mínima de água limpa que corresponde ao ponto de *Pinch*.

#### Solução do Problema de PL no Excel

O suplemento Solver do Excel utiliza os dados inseridos em uma planilha ativa de forma que algumas células são designadas como variáveis independentes e outras associadas como restrições. A função objetivo é introduzida na planilha de forma a ser dependente das variáveis e seu resultado está também representado em uma célula. As equações foram introduzidas na planilha também em função das variáveis do problema. Uma tela da planilha pode ser visualizada na Figura 3. As restrições do problema estão na tela da Figura

4, correspondendo às Equações de 2 até 7. A Equação 8 corresponde às restrições de domínio para as variáveis do problema que estão com fundo amarelo na Figura 3.

#### Problemas Resolvidos

O primeiro exemplo, Problema 1, é baseado no exercício 2.1 do livro de Mann & Liu (1999). Nele, um sistema industrial é composto por três operações, nos quais se utiliza água para retirar matéria orgânica da matéria prima a fim de produzir um produto semi-acabado. A água utilizada nos processos é captada de um rio, e a descarga dos efluentes é feita em outro ponto do rio, abaixo do ponto de captação. As concentrações limites de matéria orgânica na água e a transferência de massa realizada nas operações são apresentadas na Tabela 1. Utilizando a Equação 9 pode-se determinar a demanda total de água limpa,  $F_{max}$ , que para este problema corresponde à  $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

$$\sum f_i = \sum_i \frac{M_i}{C_{out,i}} \quad (9)$$

O segundo exemplo de processo, Problema 2, foi proposto por Tan & Cruz (2004), composto de quatro operações cujos parâmetros estão na Tabela 2. Para este Problema 2 a demanda de água limpa, sem reuso, foi de  $186 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

O terceiro exemplo, Problema 3, foi criado na tentativa de verificar o desempenho das ferramentas quanto ao número de operações, aumentando para 7 e depois 8 o número delas. Este problema foi utilizado em duas variações: uma com 7 operações e depois outra, acrescentado a oitava operação que corresponde a um processo de eliminação do poluente em questão. A adição desta operação, de purificação da água, foi feita admitindo uma carga negativa de poluente naquela operação. Neste caso a demanda de água limpa sem reuso e sem purificador foi de  $38,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

### 4. Resultados e Discussões

Para o Problema 1 exemplifica-se o gráfico, mostrado na Figura 5, onde se visualiza o conceito de ponto de estrangulamento – *pinch* – da reta tangente no ponto mínimo da curva de carga acumulada. O valor encontrado para o ponto de *pinch* para o processo do Problema 1 corresponde a uma vazão de  $56,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Este valor foi então alimentado como valor de

demanda mínima,  $F_{t\ arg et}$ , na planilha do Excel e, a partir desta informação, foi resolvido o problema de PL. Os resultados para o Problema 1 foram um  $\alpha = 0,99$  indicando uma vazão de captação de  $56,6\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , ou seja, é possível operar praticamente no ponto de *pinch*. A matriz  $r$ , de água reusada, corresponde a um retorno de  $13,33\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  do efluente da operação 1 para ser misturado a água limpa e alimentar a operação 2; para alimentar a operação 3 seriam utilizados  $36,67\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  do efluente da operação 1 misturado nas mesmas condições. A economia de água para a condição operacional sem reciclo é de 16,7 %.

Seguiu-se a mesma seqüência para todos os problemas estudados. Um resumo de todos os resultados pode ser observado na Tabela 4. Cabe ressaltar que para o problema 3 com o purificador não foi definido um novo valor do ponto de *pinch*. O tamanho do problema não afetou sensivelmente o desempenho computacional, em termos de tempo. As ferramentas foram robustas e sempre apresentaram resultados sem atribuições perceptíveis causadas pelo valor de aproximação inicial. A qualidade do resultado piorou em relação ao parâmetro  $\square$  com o aumento do tamanho do problema, entretanto foi possível encontrar uma solução melhor que a inicial, permitindo assim a economia de água.

## 5. Conclusão

As ferramentas matemáticas desenvolvidas neste trabalho, para o cálculo da quantidade de água limpa necessária, em sistemas onde ocorre o reuso de água, foram aplicadas com êxito em diferentes exemplos da literatura, assim como no estudo de caso desenvolvido com este propósito, apresentando-se rápidas, robustas e fáceis de serem operacionalizadas.

Vale ressaltar que o trabalho foi desenvolvido considerando apenas um parâmetro de qualidade. Entretanto, novas ferramentas podem ser desenvolvidas, de forma análoga à proposta pelos autores, acrescentando parâmetros múltiplos de qualidade. No entanto, esse trabalho de forma alguma encerra o assunto em questão, que possui um campo de estudo muito amplo, e poderá ser aprofundado posteriormente em estudos sobre o tema.

## 6. Referências

1. Alva-Argaez, A., Vallianatos, A., Kokossis, A., **A multicontaminant transshipment model for mass exchange networks and wastewater minimisation problems**, Computers and Chemical Engineering 23 (1999)1439–1453;
2. CONAMA; BRASIL. *Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA*. Resolução n o 357, de 17/03/2005. Disponível em:<[www.crq4.org.br/downloads/resolucao357.pdf](http://www.crq4.org.br/downloads/resolucao357.pdf)> Acessado em 30 de maio de 2006;
3. IETEC; Disponível em: [http://www.ietec.com.br/ietec/techoje/techoje/meioambiente/2005/12/05/2005\\_12\\_05\\_0001.2xt/-template\\_interna](http://www.ietec.com.br/ietec/techoje/techoje/meioambiente/2005/12/05/2005_12_05_0001.2xt/-template_interna)> Acessado em 30 de maio de 2006;
4. Kuo,W.C., Smith,R., **Effluent Treatment System Design**, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 4273-4290;
5. Kuo,W.C., Smith,R, **Designing for the interactions between water-use and effluent treatment**, Trans. Inst. Chem. Eng. A, 76 (1998) 287-301;
6. Lavrador Filho, J.. **Contribuição para o entendimento do reuso planejado da água e algumas considerações sobre suas possibilidades no Brasil**. 1987. 198p. (Mestrado) - ESCOLA POLITECNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo;
7. Leite, A. M. F., **Reuso de Água na Gestão Integrada de Recursos Hídricos** Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, (2003);
8. Linnhoff, B., Hindmarsh, E., **The Pinch Design Method For Heat-Exchanger Networks**, Chemical Engineering Science 38: 5 (1983), 745-763;
9. Mann, J., LIU, A.Y., **Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization**, McGraw Hill, New York, (1999);
10. Tan, R. R. & Cruz, D. E.; **Synthesis of robust water networks for single-component retro problems using symmetric fuzzy linear programming**. Computer & Chemical Engineering, 28:12 (2004), 2547-2551;
11. Ullmer, C., Kunde,N., Lassahn,A., Gruhn,G.; Schulz,K., **WADO<sup>tm</sup>: water design optimization – methodology and software for the synthesis of process water systems**. Journal of Cleaner Production, 13:5, (2005) 485-494;
12. UNIAGUA (2005); Disponível em: <[www.uniagua.org.br/website/default.asp?tp=3&pag=reuso.htm](http://www.uniagua.org.br/website/default.asp?tp=3&pag=reuso.htm)> Acessado em 30 de maio

de 2006;

13. Wang, Y. P., Smith, R., **Wastewater Minimization**, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 981 ;

14. Yang, Y. H., Lou, H. H., Huang, Y. L., **Synthesis of an optimal wastewater reuse network**, Waste Management 20 (2000) 311–319.

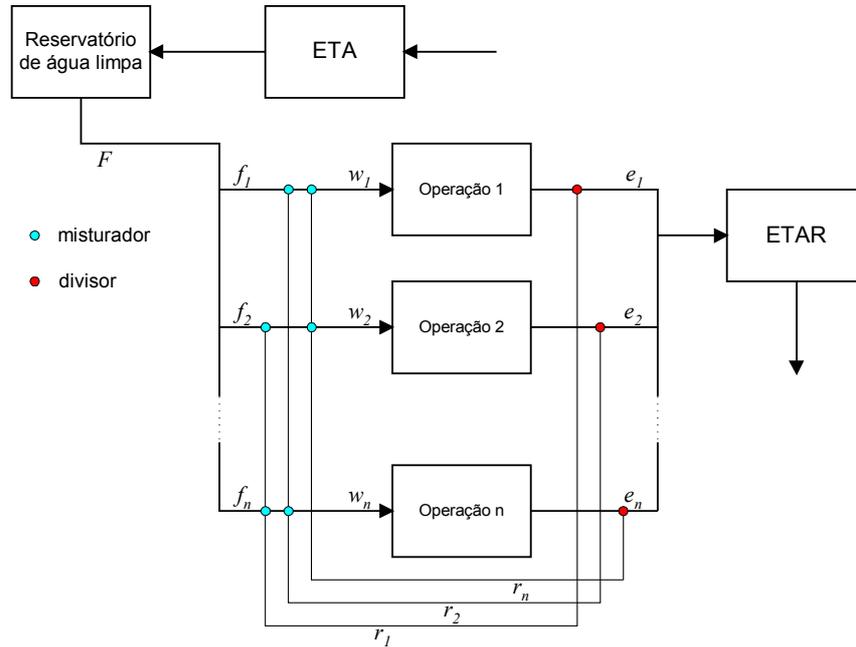


Figura 1 – Fluxograma do algoritmo de cálculo do ponto de *Pinch*.

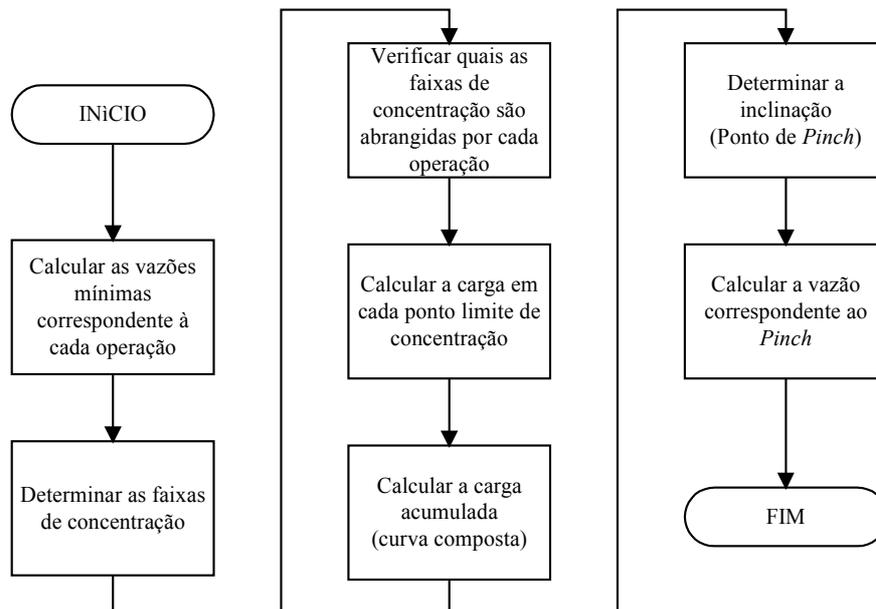


Figura 2 – Fluxograma do algoritmo de cálculo do ponto de *Pinch*.

fi	wi	r	1	2	3	Cin	Cout	M	Delta_M	ei
50	50	1	0	0	0	0	75	3750	0	6.67E-07
6.67	20	2	13.33	0	0	50	100	1000	0	20
0.0E+00	36.67	3	36.67	0.0E+00	0	75	125	1000	0	36.67

$\sum_i f_i$       56.7  
Fmax      68.0  
Fmin      56.6  
alpha      0.99      FunObj

Figura 3 – Tela do Excel para resolução dos problemas de PL com o Solver – Problema 1.

	T. Esq.		T. Dir.	
Equações	2	56.66667	<=	56.66667
	3	3750	>=	3750
		1000	>=	1000
		1833.333	>=	1000
	4	50	=	50
		20	=	20
		36.66667	=	36.66667
	5	0	=	0
		1000	=	1000
		2750	=	2750
	6	50	=	50
		20	=	20
		36.66667	=	36.66667
	7	0.994152	<=	1

Figura 4 – Tela do Excel para as restrições dos problemas de PL – Problema 1

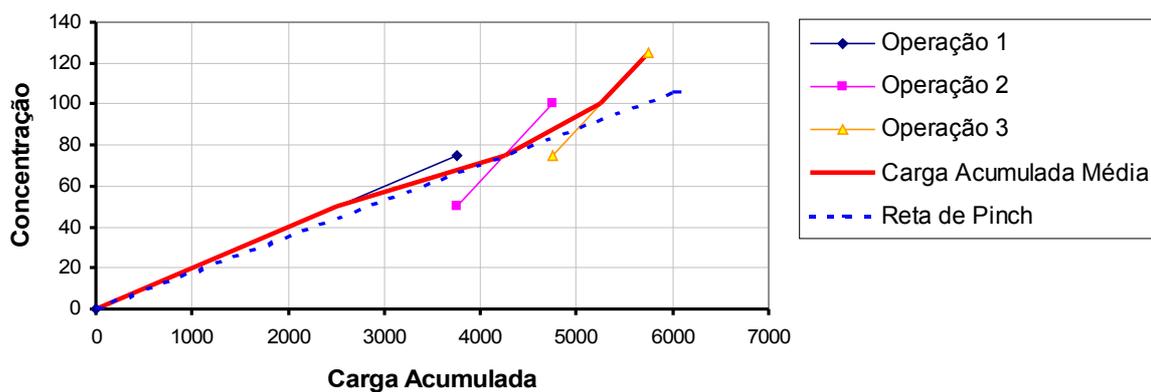


Figura 5 – Gráfico de Carga Acumulada para visualização do Ponto de Pinch – Problema 1.

Tabela 1 – Dados do Problema 1.

Operação i	M <sub>i</sub> (kg/h)	C <sub>in,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )	C <sub>out,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )
1	3,75	0	75
2	1,00	50	100
3	1,00	75	125

**Tabela 2 – Dados do Problema 2**

Operação i	M <sub>i</sub> (kg/h)	C <sub>in,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )	C <sub>out,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )
1	7,00	0	200
2	22,40	100	500
3	62,55	200	650
4	2,00	0	200

**Tabela 3 – Dados do Problema 3.**

Operação i	M <sub>i</sub> (kg/h)	C <sub>in,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )	C <sub>out,i</sub> (g/m <sup>3</sup> )
1	4,0	0	500
2	0,5	200	700
3	0,2	100	110
4	1,0	50	350
5	1,4	0	150
6	4,3	400	520
7	1,5	100	200
8	-1,2	500	50

**Tabela 4 – Resumo dos resultados do trabalho.**

Problema	Purificador	Número de Operações	Número de Equações	Número de Variáveis	Demanda sem reuso	Vazão no Ponto de Pinch	Demanda com reuso	Economia %	α
1	não	3	31	16	68	56.6	56.7	16.6	0.998
2	não	4	44	25	186	146.2	146.2	21.4	1.000
3	não	7	95	64	38.5	26	32.1	16.6	0.508
3	sim	8	116	81	38.5	-	26	32.5	1.000

m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>



## PRIMARY EMISSION RATIOS OBTAINED FROM THE MONITORING OF CRITERIA POLLUTANTS IN REBOUÇAS TUNNEL, RIO DE JANEIRO, BRAZIL.

ALMEIDA, José Claudino<sup>1</sup>; MOREIRA, Andrea<sup>1</sup>; MOREIRA, Lino<sup>1</sup>; ARBILLA, Graciela<sup>2</sup>

<sup>1</sup> PETROBRAS/CENPES, Monitoramento Atmosférico, Cidade Universitária, Quadra 7, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Sala 408, CT Bloco A, Cidade Universitária, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

\* e-mail: graciela@iq.ufrj.br

Received 24 August 2007; received in revised form 12 November 2007; accepted 23 November 2007.

### RESUMO

As medidas das concentrações de poluentes em túneis refletem as reais características das fontes móveis permitindo estabelecer estratégias de controle a fim de reduzir emissões e a formação de poluentes secundários. Os níveis de concentração de CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e PM<sub>10</sub> (material particulado com diâmetro menor que 10 µm) foram registrados no interior do Túnel Rebouças, numa estação de monitoramento contínuo instalada aproximadamente a 1.500 m da entrada. Os dados reportados são valores horários médios para o ano de 2002, considerando apenas os dias úteis, excluindo os finais de semana. Em termos dos ciclos diários típicos, os maiores níveis de concentração aconteceram perto dos picos de fluxo veicular e os poluentes legislados apresentaram uma boa correlação com CO, como esperado, dado sua origem comum na combustão veicular. Os valores horários médios para CO foram de 10 a 50 ppm e a relação média CO/NO (na base ppm) foi de 0,011, em bom acordo com dados preliminares para outros locais de Brasil. As concentrações de NO foram entre menos de 1 ppm e aproximadamente 4 ppm e essa forma foi claramente a dominante entre os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) encontrados no túnel, respondendo por mais do 90% da soma de NO e NO<sub>2</sub>. Os óxidos de enxofre (medidos como SO<sub>2</sub>) e as partículas inaláveis se encontraram em concentrações entre 55 e 140 ppb e aproximadamente 60 a 250 to 250 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente, para os perfis anuais integrados.

**Palavras-chave:** *emissões veiculares, poluentes legislados, túnel*

### ABSTRACT

Measurements of pollutants concentrations in tunnels can reflect the actual characteristics of mobile sources in order to provide a control strategy to reduce emissions and secondary pollutants formation. Concentration levels of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> (particulate matter less than 10 µm in diameter) were recorded inside Rebouças Tunnel, in a continuous monitoring station installed at about 1,500 m from the entrance. The reported data are the hourly average values through the year of 2002, bracketed only for the weekdays, weekends excluded. In terms of typical day cycles, the highest concentration levels occur close to traffic peaks and the criteria pollutants show good overall correlation levels with CO, as expected, given their common combustion-bound origin. CO hourly averages ranged from 10 to 50 ppm and the average CO/NO ratio (on a ppm basis) was 0.011, in good agreement with preliminary data for other locations in Brazil. NO concentration levels ranged from less than 1 ppm to about 4 ppm and this form is by far the dominant for nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) found in the tunnel, accounting for more than 90% of the sum of NO plus NO<sub>2</sub>. Sulfur oxides (measured

as SO<sub>2</sub>) and inhalable particles concentrations ranged from 55 to 140 ppb and about 60 to 250 µg m<sup>-3</sup>, respectively, for the composite annual profiles.

**Keywords:** vehicle emissions, criteria pollutants, tunnel

---

## Introduction

The city of Rio de Janeiro represents the second largest running fleet in Brazil: roughly 1,5 million passenger cars and commercial vehicles being composed of approximately 82% LDV (Light-Duty Vehicles), powered mostly by a mixture of motor gasoline and ethanol, 12% HDV (Heavy-Duty Vehicles, mainly buses and trucks) running on diesel and 6% motorcycles (DETRAN, 2006). According to the most recent available official emission inventory, approximately 76% of the total air pollution load of CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) and PM<sub>10</sub> (particulate matter less than 10 µm in diameter) are direct contributions of the mobile sources (FEEMA, 2006). In the case of CO, 98% comes from vehicles. Another important issue to be considered in terms of local environmental policies is the age of the car fleet: according to the traffic authorities in Rio de Janeiro, over 50% of the running fleet is above 10 years old (DETRAN, 2006). These figures, despite the obvious scarcity of reliable information on atmospheric emissions and the intrinsic lack of accuracy of the data available, reinforce the importance of a monitoring program provided on a regular basis to support the elaboration of local sound and cost-effective air quality management and control policies.

As discussed by Hsieh et al. (1999), tunnel studies are used to measure emissions from motor vehicles. The tunnel atmosphere can represent a mobile source since it is dominated by vehicles emissions. Therefore, measurements of pollutants concentrations in tunnels can reflect the actual characteristics of mobile sources in order to provide a control strategy to reduce emissions and secondary pollutants formation.

Given its relevance as an urban transportation artery and the prevailing contribution of LDV in the local fleet and some other important characteristics further detailed in the present paper, Rebouças Tunnel was chosen as the monitoring site for this study. A complete monitoring station was installed inside the gallery connecting Cosme Velho to Rio Comprido, or respectively the South and North wards of Rio de

Janeiro.

One of the main advantages of sampling inside an urban tunnel is the more realistic picture of the local fleet profile, given the absence or minimization of external perturbations, such as atmospheric scavenging processes, that may interfere by changing the profile of the local primary emissions. This is actually one of the main difficulties of assessing the atmospheric emissions in the open environment. It is worth mentioning that the advantage of this type of study, as opposed to sampling emissions directly from a chassis dynamometer facility, for instance, is the adherence of the measured concentration levels to the emissions coming from the active fleet, given its current status and actual maintenance conditions.

## Materials and Methods

Rebouças Tunnel was chosen as the primary monitoring site for the assessment of vehicular emissions coming from the active fleet in Rio de Janeiro due to a combination of important factors, such as:

- 1) The high daily traffic volume – ranging from 180,000 to 190,000 vehicles day<sup>-1</sup>, this Tunnel being the main artery connecting the South and North zones of the city;
- 2) The fleet profile is practically constant with time, as shown later and the LDV fleet represents roughly 95% of the local traffic. It is worth to mention that the main goal of the present study is to assess the contributions of the fleet driven by gasoline;
- 3) The tunnel extension of approximately 2,840 m in both galleries grants the minimization (or absence) of external influences, thus enabling the assessment of the average bulk of primary emissions coming from the local fleet.

The tunnel has four galleries: the two main galleries are L1 (northwards) and L2 (southwards) with an approximate length each of 2,040 m, linking Humaitá to Cosme Velho. There

are also two secondary galleries, R1 (northwards) and R2 (southwards), connecting Cosme Velho to Rio Comprido, with 800 m length each roughly.

The pollutants were sampled inside the Tunnel (gallery L1), in a continuous monitoring station installed at about 1,500 m from the entrance, recording concentration levels of CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub>. These compounds are considered criteria pollutants, that is pollutants which have documented effects on people, plants, animals and materials, and for which national ambient quality standards were determined. In Brazil these standards were determined by CONAMA (1990).

CO concentration levels were measured by infrared spectroscopy (SERES Model CO2000); NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) were measured by chemiluminescence (SERES Model NO-NOX2000); SO<sub>2</sub> was analyzed by Ultra-Violet fluorescence (SERES Model SF2000). PM<sub>10</sub> was measured resorting to a β-attenuation monitor (manufactured by Andersen instruments). Calibrations of the continuous analyzers (NO<sub>x</sub>, CO and SO<sub>2</sub>) involved the use of an API Model 700 multicalibrator together with a cylinder of NIST-traceable certified gas mixture (51.5 ppm NO, 5130ppm CO and 51.5 ppm SO<sub>2</sub> in nitrogen), manufactured by Scott-Marrin.

Data storage was provided by Datalogger, manufactured by Campbell, model CR10X. On average once to twice a week the station was visited by the field technician, in order to take the necessary inspection and maintenance actions, download the data and proceed the required zero/span calibration/verification routines *in locu*. More sophisticated interventions such multicalibration, drift, linearity checking and equipment cleaning required to take each monitor to an external facility, in which the procedures would be executed in a more convenient way. One of the most serious problems was the lack of spare or back-up at the time for the equipments in operation; once the equipment was being checked or out for repair there would unfortunately be no spare or substitution, thus justifying the elevated percent of lags or blanks in our monitoring time series. Other details may be found in Almeida (2004).

The tunnel ventilation system is currently composed of 78 fans lumped in groups. The original project included the intake of fresh, external air from the entrance of the tunnel and its supply into the galleries from the tunnel

ceiling, thus granting the flow of local background air onto the vehicles inside Rebouças. This project was much similar to the ventilation systems commonly adopted in the U.S., but unfortunately it granted no financial support. Up to this date, the tunnel ventilation system installed is composed of the fans, lodged close to the tunnel ceiling, that have the function of pushing air towards the traffic flow. Gallery L1 is considered to be the most critical in terms of pollution load and currently operates with 55 fans throughout its whole length.

## Results and Discussion

Figure 1 illustrates the daily hourly variations of the traffic inside Rebouças Tunnel Gallery L1, flowing northwards, all vehicle categories included. This graph is a composite plot for the average traffic counting throughout the year, bracketed only for the weekdays, weekends excluded, and represent the flow rate of vehicles per hour. The values shown correspond to the one-hour average traffic flow for roughly 20 weekdays per month throughout the year, thus composing a typical day cycle. As a rule, there is very little traffic during the very late hours of the night and early hours of day, with an uptake of traffic flow approaching 06:00 A.M; traffic peaks off roughly at 07:30 A.M. with a secondary peak at 05:30 P.M. Between these hours, the traffic flow profile is rather flat with time. After the afternoon peak, the volume flow shows a downward trend. Traffic peaks correspond to the hours of the day when the flux of vehicles between the South and North zones of the city is higher.

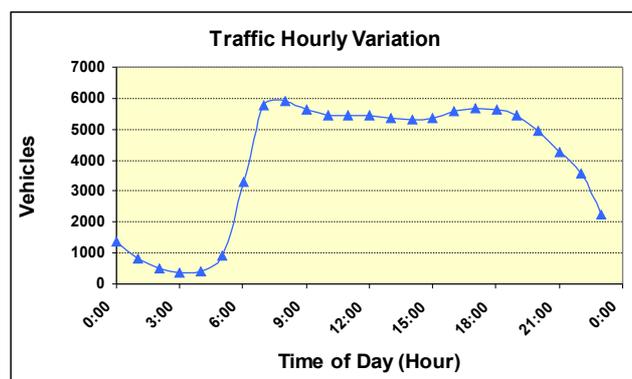


Figure 1: Average hourly variations of total vehicle flow in Gallery L1, Rebouças Tunnel, for the weekdays of 2002.

Following the same approach adopted in the construction of the composite traffic flow for Rebouças, composite typical profiles were built for each pollutant. In a similar trend to what was observed for the traffic flow, the hourly variations for the pollutant concentration levels inside Gallery L1 exhibit a roughly flat profile or a rather insubstantial variation from day to day.

Figure 2 shows the composite plot for CO average concentrations. Figures 3-5 present the average composite ratios to CO for NO, SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub>, respectively.

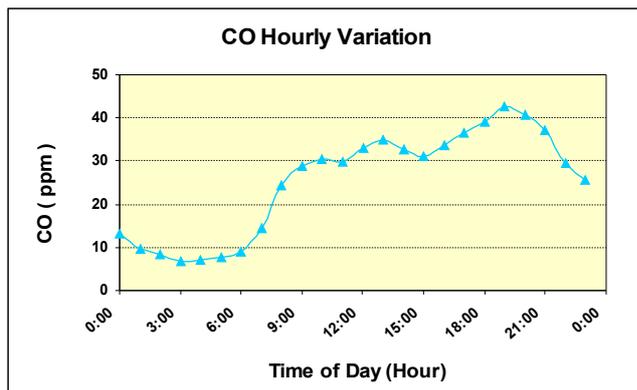


Figure 2: CO one-hour composite average concentrations in Gallery L1, Rebouças Tunnel, for the weekdays of 2002.

In terms of typical day cycles, as a rule, the highest concentration levels occur close to traffic peaks and the criteria pollutants show good overall correlation levels with CO, as expected, given their common combustion-bound origin, justifying the presentation of their average concentration variations or estimates based upon simple linear regressions with CO measured values.

Mostly for all the criteria pollutants measured the correlation coefficient values ( $r^2$ ) obtained in the regressions with CO ranged roughly from about the 70 to roughly the 97% levels in the period.

On average SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> tend to present lower values of  $r^2$  levels, but still ranging above the 70% level. It is important to mention that, on average, for all the pollutants measured there were no substantial decreases in the recorded concentration levels, within the standard deviation limits, for the period of observations.

CO hourly averages ranged from 10 to 50 ppm roughly throughout all the year of 2002. These relatively high values are consistent with the pollutant formation process, mainly due to the

partial oxidation or incomplete fuel combustion, which is strongly influenced by the very intense traffic and its flow patterns inside Rebouças Tunnel. Factors such as cold start, decelerations, low speed levels, intense accelerations etc tend to maximize potential CO emissions due to average rich-fuel burning conditions.

The measured concentration levels are also a consequence of the location of the monitoring station (about 1.5 km inside the uphill tunnel gallery, thus potentially maximizing the emissions).

For the sake of an initial benchmarking, CO concentration levels obtained from this study early in 2002 were compared to the routine monitoring provided by the tunnel air quality control system, using electrochemical cell detectors, for the safety of both vehicle drivers and tunnel personnel, and showed excellent correlation values (above 85% level). NO concentration levels ranged from less than 1 ppm to about 4 ppm and this form is by far the dominant for nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) found in the tunnel, accounting for more than 90% of the sum of NO plus NO<sub>2</sub>.

The NO correlation levels with CO ranged from  $0.78 < r^2 < 0.95$ , thus enabling estimates of NO emission levels based about CO measures.

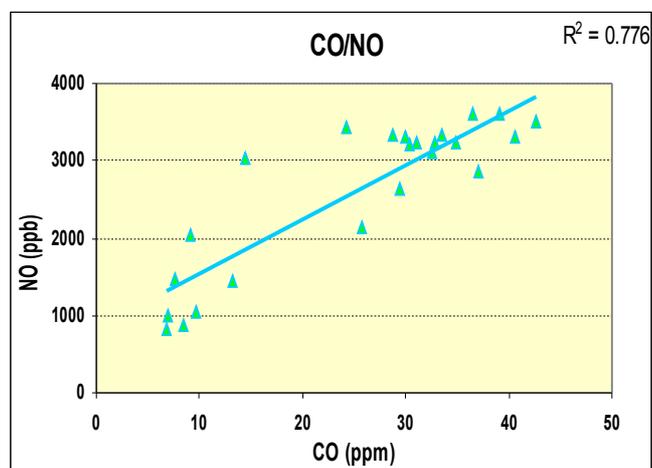


Figure 3: CO/NO ratios in Gallery L1, Rebouças Tunnel, for the weekdays of 2002.

Inhalable particles concentrations ranged from about 60 to 250  $\mu\text{g m}^{-3}$ , for the composite annual profiles. According to the official inventories (FEEMA, 2006) the prevailing apportion route of this pollutant to the urban atmospheres is through either HDV vehicles (burning diesel) or poorly maintained circulation

arteries (ressuspension). In the case of Rebouças Tunnel, the dominant vehicle category is LDV, fired by lighter fuel blends, that tend to produce lower particle emissions.

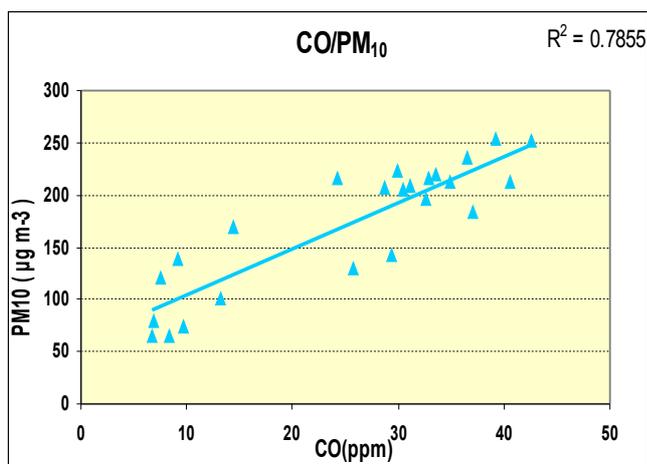


Figure 4: CO/PM<sub>10</sub> ratios in Gallery L1, Rebouças Tunnel, for the weekdays of 2002.

Sulfur oxides in Rebouças were measured as SO<sub>2</sub> and showed a concentration variation range within the limits of 55 to roughly 140 ppb. The prevailing formation process is through the combustion of fuel-bound sulfur, more abundant in diesel than in the lighter motor fuels. This is consistent with the lower range for the observed correlation levels with CO.

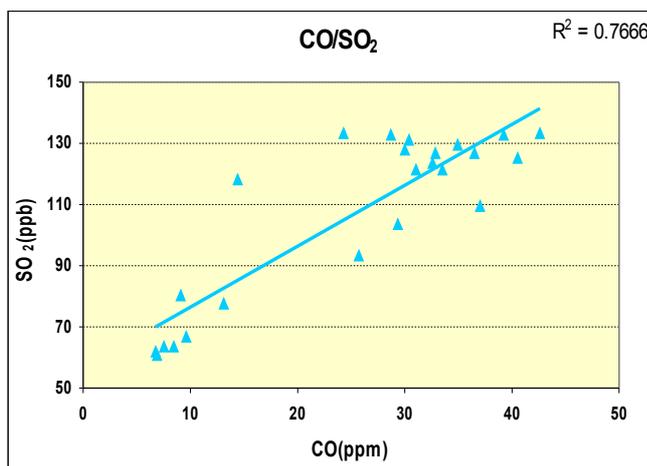


Figure 5: CO/SO<sub>2</sub> ratios in Gallery L1, Rebouças Tunnel, for the weekdays of 2002.

This study enabled the initial assessment of the current local active fleet emissions in Rio. The partial results up to now show good

correlation levels of the main pollutants to CO, as consistent with the vehicle-bound origins of these pollutants and also the prevalence of LDV within the local fleet.

The observed concentration levels for all the pollutants measured are elevated compared to typical values for Rio de Janeiro downtown, as consistent with the intensive traffic and the elevated percentage of traffic jams inside the tunnel, together with the location of the monitoring station. For example, for CO, typical concentrations in Rio de Janeiro are lower than 2 ppm (FEEMA, 2006).

Results indicate a CO/NO ratio (on a ppm/ppb basis) of 0.011 in good agreement with preliminary data for Janio Quadros Tunnel (0.018) and Maria Maluf Tunnel (0.011), in São Paulo, Brazil (Sanchez-Coyollo, 2002), and atmospheric data for open locals in Porto Alegre, Brazil (0.0101) (Grosjean et al., 1999) Córdoba, Argentina (0.0193-0.0218) (Olcese et al., 2001). A more recent result was obtained by Vivanco and Andrade (2006) for São Paulo (São Caetano do Sul station), the ratio being 0.0149 for 61 observations. These values may be considered as characteristic results for the LDV emission ratios in Brazil.

Emission ratios are important input data for urban atmospheric air quality models. Ozone concentrations depends on the initial amounts and emissions of volatile organic compound and NOx. Since ozone production does not increase linearly with an increase in the precursor concentrations, simulated results should be used in combination with ambient data to establish the relationships between emissions and pollutant concentrations.

*Acknowledgments.* The authors wish to express their gratitude to the Rebouças Tunnel Administration, the tunnel technicians and all personnel for their technical partnership, close collaboration and incentive to the monitoring campaigns throughout this project.

## References

1. DETRAN RJ, Rio de Janeiro State Traffic Authority. Available in: <http://www.detran.rj.gov.br/>. Accessed in: January 2006.
2. FEEMA, State Environmental Agency. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro. Available in: <http://www.feema.rj.gov.br>. Accessed in: January 2006.
3. HSIEH, C. C.; CHANG, K. H.; KAO, Y. S. **Estimating the ozone formation potential of volatile organic aromatic compounds in vehicle tunnels.** *Chemosphere*, 39, 1433, 1999.
4. CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 008/1990. Available in: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0890.html>. Accessed in: January 2006.
5. ALMEIDA, J.C. **Estudo do Comportamento de Poluentes em Ambientes Confinados: o Caso do Túnel Rebouças.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
6. SANCHEZ-CCOYOLLO, O.R. **Identificação da Contribuição das Fontes Locais e Remotas de Poluentes na Região Metropolitana de São Paulo.** 2002. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.
7. GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. R. **Porto Alegre Air Quality Study.** PETROBRAS Internal Reports. Porto Alegre, 1999.
8. OLCENSE, L., E; PALANCAR, G., G.; TOSELLI, B, M.; **An Inexpensive Method to Estimate CO and NOx Emissions from Mobile Sources.** *Atmospheric Environment*, 35, 6213, 2001.
9. VIVANCO, M.G.; ANDRADE, M.F.; **Validation of the Emission Inventory in the São Paulo Metropolitan Area of Brazil based on Ambient Concentrations of CO, NMOG and NOx and on a Photochemical Model.** *Atmospheric Environment*, 40, 1189, 2006.



## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO EXTRAÍDO DA *Pachira aquatica* Aubl

CAMARGO, Mairo Fabio.

Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), Depto. De Engenharia Florestal, Rod. MT 208, KM 147, C.P 324, CEP 78.580-000, Alta Floresta-MT, Brasil

e-mail: mairocamargo@hotmail.com

Received 7 May 2007; received in revised form 24 August 2007; accepted 12 November 2007

---

### RESUMO

A *Pachira aquatica* Aubl é uma árvore frondosa originária da região amazônica e vem sendo amplamente utilizada como ornamento nas cidades. O objetivo do trabalho foi centrado na caracterização das principais propriedades químicas do óleo e na determinação do teor proteína bruta das castanhas produzidas por tal espécie botânica. Os métodos empregados nas análises de índice de saponificação, acidez, éster e peróxido seguiram as normas analíticas estabelecidas pelo Instituto Adolfo Lutz. O teor de proteína bruta foi determinado através do método semi-micro Kjeldhal. Os resultados sugerem que as castanhas da *Pachira aquatica* Aubl podem ser utilizadas como uma alternativa na alimentação da população uma vez que apresenta 12,45% de proteína, percentual de acidez tolerável (4,32% ácidos oléicos), índice de saponificação e éster dentro dos padrões recomendados pela literatura (103,86 mgKOH g<sup>-1</sup>) e (96,46 mgKOH g<sup>-1</sup>), respectivamente, e baixo índice de peróxido (0,97 mEq Kg<sup>-1</sup>)

**Palavras-chave:** Caracterização de óleo, *Pachira aquatica* Aubl, Determinação de proteína.

### ABSTRACT

The *Pachira aquatica* Aubl is an originary tree of the Amazon region and comes being widely used as ornament in the cities. The objective of this work was centered in the characterization of the main chemical properties of the oil and in the determination of the crude protein level of chestnuts produced for such species. The methods used in the analyses of saponification index, acidity, ester and peroxide had followed the Analytical Norms established by the Institute Adolph Lutz. The crude protein levels was determined through the Kjeldhal half-micron method. The result suggests that the chestnuts of the aquatic *Pachira* Aubl. may be used as an alternative in the feeding of the population a that presents 12.45% of protein, percentage of tolerable acidity (4.32% ácidos oléicos), index of saponification and ester inside of the standards recommended for literature (103,86 mgKOH g<sup>-1</sup>) e (96,46 mgKOH g<sup>-1</sup>), respectively, and low peroxide index (0,97 mEq kg<sup>-1</sup>)

**keywords:** Oil characterization, aquatic *Pachira* Aubl, protein Determination

---

## Introdução

A *Pachira aquatica* Aubl é uma espécie botânica nativa das regiões de matas ciliares, se popularizou no nosso país como árvore ornamental devido à beleza e exotismo de suas grandes flores amarelas de pontas avermelhadas (Figura 1). É conhecida vulgarmente como monguba, munguba, mamorana ou castanheiro-do-maranhão. Segundo Lorenzi (2003) é uma árvore frondosa que produz madeira esbranquiçada, originária da floresta amazônica, onde pode ser encontrada com frequência. Adapta-se melhor quando cultivadas nas margens de rios, lagos e terrenos alagadiços, entretanto, desenvolve-se bem em outros solos menos úmido. Suas folhas são compostas e digitadas, com 3 a 9 folíolos curtos peciolados e folíolos glabros de 15 a 20cm (Lorenzi, et al., 2003). Seus frutos são alongados com superfície aveludada de coloração ferrugíneo-avermelhada (Figura 2). Suas sementes são grandes com casca de coloração ferrugínea, apresentando em média 25 sementes por fruto. Frutifica-se entre os meses de abril à junho. As castanhas, apesar de pouco conhecidas como alimento pela maior parte da população, são amplamente apreciadas pelos nativos da região norte do Brasil, podendo ser consumidas cruas, assadas, fritas, cozidas ou torradas. Encontram-se relatos que há ocorrência de consumo das castanhas da monguba também nas Guianas e nas Antilhas, para onde a planta foi levada a partir do Brasil, podendo suas sementes ser transformadas em bebida, substituindo o café e o chocolate com leite. De acordo com Pereira et. al.,(2002) os testes toxicológicos realizados com o extrato bruto da *Pachira aquatica* Aubl sobre *Poecilia reticulada* apresentaram discreta toxicidade e não foram evidenciadas ações citotóxicas sobre *Artemia salina*.

Oliveira, et. Al., (2000), realizou a avaliação do estado nutricional de ratos através da dieta com o óleo e o extrato bruto das sementes da *Pachira aquatica* e detectou uma atrofia dos órgãos dos animais, segundo o autor, devido à atividade de componentes antinutricionais como os inibidores de tripsina. Os objetivos do trabalho foram determinar o rendimento do óleo, índice de saponificação, acidez, éster e peróxido, umidade do fruto e das sementes, além de determinar o teor de proteína bruta para, além de caracterizar tal espécie botânica, também conhecer o potencial desta

para a produção de biocombustível.

## Material e Métodos

Os frutos da *Pachira aquatica* Aubl foram coletados ao longo da Avenida Ariosto da Riva, na cidade de Alta Floresta-MT em meados do mês de Maio de 2006 e encaminhados ao laboratório de sementes da Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), onde foram abertos a golpes de facão. Os frutos e as sementes foram secos em estufa com circulação forçada de ar, da marca Marconi, modelo MA035, à 35°C, até que não houvesse mais variação em seu peso.

As castanhas secas foram trituradas em moinho elétrico tipo Wiley, da marca Marconi.

O óleo foi extraído das castanhas trituradas utilizando um extrator de Soxhlet. O solvente utilizado foi éter etílico (PA). A velocidade da extração foi limitada a 90 gotas por minuto. Foram realizadas cinco amostragens seguidas de três repetições cada e os resultados submetidos à análise de variância. As determinações do índice de saponificação, acidez, éster e peróxido foram realizados através dos métodos titulométricos propostos por CARVALHO E JONG (2002) que seguem as normas analíticas estabelecidas pelo Instituto Adolfo Lutz. O rendimento percentual de óleo, umidade dos frutos e umidade das sementes foram obtidos através de aquecimento da amostra à 35° C e pesagens sucessivas até a obtenção de três resultados constantes.

O teor de proteína bruta foi obtido através do método Kjeldahl, no qual as amostras são submetidas à uma digestão ácida a quente com ácido sulfúrico, destilação dos sais de amônio formados e titulação com ácido sulfúrico 0,02 N.

## Resultados e Discussões

Os resultados demonstram que o óleo extraído da *Pachira aquatica* Aubl cultivada na região norte do estado de Mato Grosso apresentam alto rendimento de óleo (47,56% ± 1,3), sendo maior do que o encontrado por BRAZ-FILHO (1994) com plantas cultivadas no estado da Paraíba (44,1%). Esta diferença pode estar relacionada com o nível de precipitação na época de maturação dos frutos, pois na região em que conduzimos o estudo, o índice pluviométrico é muito acentuado. O percentual de acidez encontrado (4,31% ± 0,2 ác. oléico) é alto quando

comparado a outros óleos vegetais, que em média possuem percentual de acidez em torno 1,0%. Os índices de saponificação e ésteres estão dentro dos padrões recomendados pela literatura ( $103,86 \pm 3,1 \text{ mgKOH g}^{-1}$ ) e ( $96,46 \pm 2 \text{ mgKOH g}^{-1}$ ), respectivamente. No que diz respeito ao índice de peróxidos apresenta-se dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente no que se refere a óleos vegetais para consumo humano ( $0,97 \pm 0,03 \text{ mEq Kg}^{-1}$ ). A alta umidade dos frutos e das sementes se deve ao fato desta espécie ser nativa de áreas alagadas ( $90,6\% \pm 3,8$  e  $82,83\% \pm 1,8$ ) respectivamente. O teor de proteína bruta ( $12,45\% \pm 0,5$ ) é pequeno se comparado com a soja (40%).

### Conclusões

Evidenciamos que a *Pachira aquatica* Aubl, apresenta bom rendimento, (no que se refere à quantidade de óleo extraído por quilo de matéria seca), mas possui alto teor de acidez, o que inviabiliza seu uso para a produção de biocombustíveis. Uma alternativa viável para a utilização dessa espécie botânica seria na alimentação popular, pois o índice de acidez é tolerável, existe baixa concentração de ácidos graxos livres e bom estado oxidativo (índice de peróxidos baixo), além disso, apresenta teor de proteína razoável, mas como proposto por Oliveira et. Al., (2000) a *Pachira aquatica* ocasionou numerosas desordens fisiológicas em ratos, sendo considerada inapropriada para o consumo humano, apesar de possuir baixa toxicidade.

### Referências Bibliográficas

1. BRAZ-FILHO, Raimundo, **Química de Produtos Naturais: Importância, Interdisciplinaridade, Dificuldades e Perspectivas**. *Química Nova*, 1994, 17(5).
2. CARVALHO, Heloísa Helena, JONG, Erna Vogt de, et al., **Alimentos: Métodos Físicos e Químicos de Análise**, Ed. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002, Porto Alegre-RS.
3. LORENZI, Harri, et al, **Árvores exóticas no Brasil: madeiras, ornamentais e aromáticas**, Ed. Instituto Plantarum, 2003.
4. Oliveira JTA, Vasconcelos IM, Bezerra LCNM, Silveira SB, Monteiro ACO, Moreira RA; **Composition and nutritional properties of seeds from *Pachira aquatica* Aubl, *Sterculia striata* St Hil et Naud and *Terminalia catappa* Linn.** FOOD CHEMISTRY, 70 (2): 185-191, AUG 2000.
5. PEREIRA, Charlene Kelly Souto et al., **Avaliação da atividade toxicológica e microbiológica do extrato hidroalcoólico da resina de *Pachira aquatica* (Bombacaceae)**, Anais do X Encontro de Iniciação Científica da UFPB, Ed. Universitária UFPB, 2002, v.1. p. 19.

**Tabela 1. Resultados da caracterização do óleo extraído da *Pachira aquatica* Aubl e do teor de proteína bruta.**

Características analisadas	Resultados
Rendimento do óleo extraído	47,56 g/100g <sub>de amostra</sub>
Percentual de acidez	4,31% em ac. Oléico
Índice de Saponificação	103,86 mgKOH/g <sub>de amostra</sub>
Índice de Éster	96,46 mgKOH/g <sub>de amostra</sub>
Índice de Peróxidos	0,97 mEq/Kg <sub>de amostra</sub>
Umidade dos Frutos	90,6 %
Umidade das Sementes	82,83 %
Proteína Bruta	12,45 g/100g <sub>de amostra</sub>



Figura 1 – Flor da *Pachira aquatica* Aubl.



Figura 2 – Frutos da *Pachira aquatica* Aubl.



## UTILIZAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR PÓ NA CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DO TIPO PEROVSKITAS

DE PAULA, Márcio<sup>1</sup>, FRANCISCO, Regina Helena Porto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, Avenida do Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, Centro, CEP:13560-970, São Carlos/SP

e-mail: marcio@iqsc.usp.br

<sup>2</sup>Laboratório de Cristalografia do Instituto de Química de São Carlos. Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, Avenida do Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, Centro, CEP: 13560-970, São Carlos/SP .

Received 17 October 2007; received in revised form 24 October 2007; accepted 28 October 2007.

### RESUMO

A difração de raios-X é um dos métodos experimentais mais importantes na caracterização de compostos sólidos. No caso de amostras policristalinas, a difração de raios-X por pó permite a identificação da fase sólida e a caracterização de alterações estruturais. No presente trabalho foram preparadas algumas fases cerâmicas antiferromagnéticas, derivadas da ferrita bicalcica ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ), pelo processo de reação no estado sólido, a partir dos reagentes finamente pulverizados e misturados manualmente. Estas foram aquecidas em cadinho de Pt, em forno a ar, a temperatura entre 1000 e 1450°C por 12h. A ocorrência de reação, juntamente com os reagentes e os produtos obtidos, foram identificados e caracterizados estruturalmente por difração de raios-X por amostra policristalina. Misturas dos reagentes  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foram feitas com várias simetrias: a)  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , b)  $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ , c)  $\text{Ba}_2\text{FeNbO}_6$ , d)  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , (e)  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (f)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (g)  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (h)  $\text{CaBaFeNbO}_6$ . Os produtos obtidos mostraram que  $\text{O}_2$  do ar participou das reações fornecendo os ânions óxidos necessários para obtenção da fase cúbica. A formação desta fase também foi favorecida pela presença de bário e nióbio, uma vez que na ausência destes elementos, pode ser observada a formação da fase ortorrômbica, característica da  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

**Palavras-chave:** ferrita, raios-X.

### ABSTRACT

The X-ray diffraction is one experimental method very important on characterization solids compounds. In the case of polycrystalline samples, the x-ray powder diffraction allows for the identification of the solid phase and the characterization of structural changes. The present paper was prepared any antiferromagnetic ceramic phases, bicalcic ferrite derivate ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) by solid state reaction from pulverized reagents and mixed manually. These were heated in the Pt melting pan, in air oven at temperature between 1000 and 1450°C for 12h. The occurrence of reaction with reagents and the products obtained were identified and structurally characterized by X-ray diffraction by polycrystalline sample. Mixtures of regents  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Have been made with various symmetries: a)  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , b)  $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ , c)  $\text{Ba}_2\text{FeNbO}_6$ , d)  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , (e)  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (f)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (g)  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , (h)  $\text{CaBaFeNbO}_6$ . The products obtained showed that  $\text{O}_2$  of the air participated of reactions by providing the anions oxides required for obtaining the cubic phase. The formation of this phase was

also helped by the presence of barium and niobium, since in the absence of these elements, can be seen the formation of orthorhombic phase, characteristic of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

**Keywords:** ferrite, X-ray.

## I. Introdução

Fases derivadas da ferrita bicálcica  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  tem sido estudadas no intuito de provocar alterações em suas propriedades magnéticas e estruturais<sup>1</sup>. Este tipo de ferrita pertence a classe das perovskitas, ou seja, compostos com fórmula química  $\text{ABX}_3$ , onde A é o cátion mais volumoso, geralmente um metal alcalino terroso, B é o cátion menor, normalmente um metal de transição com carga maior que a de A, e X é o oxigênio.

O composto  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  é atiferromagnético e cristaliza no sistema ortorrômbico<sup>2</sup>, com  $a=5,4253(5)\text{Å}$ ,  $b=14,762(2)\text{Å}$ ,  $c=5,5980(5)\text{Å}$ , apresenta um sítio de número de coordenação 8 para cátions de cálcio, três sítios para os ânions óxido e dois sítios para cátions de ferro, sendo um com número de coordenação 6 e outro com número de coordenação 4<sup>3</sup>.

Estudos têm mostrado várias tentativas de substituir o cátion de ferro (III) por outros metais, a fim de modificar o comportamento magnético destes materiais. Substituições com Al(III), Sc(III), Ga(III) e Cr(III) tem mostrado apenas pequenas alterações estruturais, sem modificação no sistema cristalino<sup>4</sup>.

Por outro lado, a substituição de Fe(III) por Nb(V), tem mostrado que além da substituição ocorrer nas duas posições do Fe(III), a entrada de nióbio no retículo é acompanhada pelo aumento de ânions óxidos, fazendo com que todos os cátions dos metais de transição passam a ser hexacoordenados<sup>5</sup>. Isto aumentou a simetria e observou uma transição para fase cúbica, com  $a=3,83\text{Å}$ .

Já as substituições parciais de Fe(III) por Nb(V) e de Ca(II) por Sr(II), em várias combinações:  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{5+y}$  ( $x=0$  e  $1$ ;  $y=0$  e  $1$ ) mostraram que as preparações a ar e a pressão atmosférica, não existe a fase ortorrômbica  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , e sim apenas a fase cúbica  $\text{SrFeO}_3$ <sup>6</sup>. Desta forma, foram obtidos compostos ortorrômbicos e cúbicos, isoestruturais com  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrFeO}_3$  e com  $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ .

No presente trabalho efetuou-se substituições parciais de Fe(III) por outros metais

diamagnéticos ou não, e os íons de cálcio foram substituídos por Sr(II) e Ba (II). Em ambos os casos foram estudados as alterações estruturais impostas ao sistema para verificar seu papel no empacotamento cristalino. As sínteses foram realizadas inicialmente por mistura de óxidos e carbonatos sólidos, pulverizados e misturados manualmente em forno a ar a temperaturas da ordem de  $1000^\circ\text{C}$ .

## II. Parte Experimental

A preparação de materiais policristalinos pelo processo de reação em estado sólido, é baseado em propriedades físicas e químicas de interação entre as partículas microscópicas com variação de temperatura de síntese<sup>7</sup>. Desta forma, a preparações das ferritas foram preparadas e analisadas como descrito abaixo.

**II.1. Preparação das amostras:** foram preparadas algumas fases derivadas da ferrita bicálcica ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) pelo processo de reação em estado sólido, a partir de reagentes finamente pulverizados e misturados manualmente, a fim de verificar alterações estruturais impostas no sistema por substituição parcial ou total de cátions de metais diamagnéticos ou não. Estas ferritas foram aquecidas em cadinho de Pt em forno a ar (EDGCON 3P-7000), em temperaturas entre  $1000^\circ\text{C}$  e  $1450^\circ\text{C}$ , por 12h (Tabela 1). Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas lentamente e submetidas a difração de raios-X. O final das reações foram verificados fazendo-se comparações dos difratogramas dos compostos obtidos com os padrões de difração dos reagentes iniciais. A ausência de picos correspondentes aos reagentes foi o critério para o final da reação. Uma consulta ao banco de dados JCPDS<sup>8</sup> (*Joint on Powder Diffraction Standards*), foi realizada para confirmar a presença do composto esperado.

**II.2. Difração de raios-X:** os difratogramas dos compostos foram obtidos em um difratômetro automático, modelo URD6 da Carl Zeiss. Foi utilizado radiação de cobre [ $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1,5406\text{Å}$ )] com potência de  $40\text{kV}/20\text{mA}$  e modo de

varredura  $\omega/2\theta$  no intervalo de  $6^\circ \leq 2\theta \leq 106^\circ$ .

## Resultados e Discussões

Inicialmente, foram feitos os difratogramas dos compostos reagentes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCO}_3$ . A Figura 1 apresenta o difratograma do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  onde pode ser observado uma relação sinal/ruído muito ruim. Nota-se que alguns picos se destacam, tais como em  $2\theta = 33.1^\circ$ ;  $2\theta = 35.6^\circ$  (JCPDS ficha 16-653), mas pouco se distinguem da radiação de fundo. Os carbonatos sofrem decomposição a altas temperaturas,  $\text{CaCO}_3$  ( $825^\circ\text{C}$ ),  $\text{SrCO}_3$  ( $1100^\circ\text{C}$ ) e  $\text{BaCO}_3$  ( $1400^\circ\text{C}$ ), e por isso foram aquecidos por 12 horas a  $1000^\circ\text{C}$ . Foram então feitos os difratogramas obtendo-se padrões de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{BaO}$  (Figura 2). Uma comparação destes difratogramas com os observados pelos compostos que foram preparados posteriormente mostram se as reações foram completas.

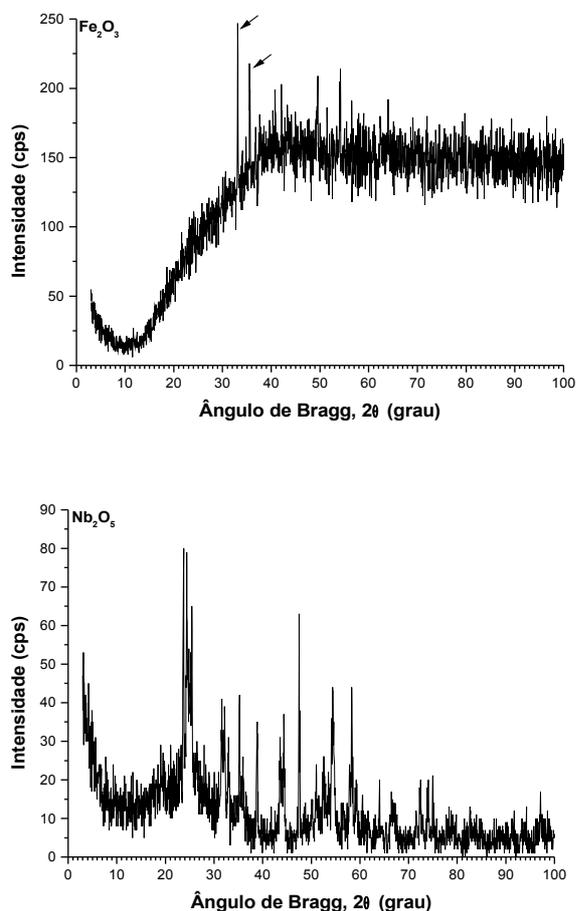
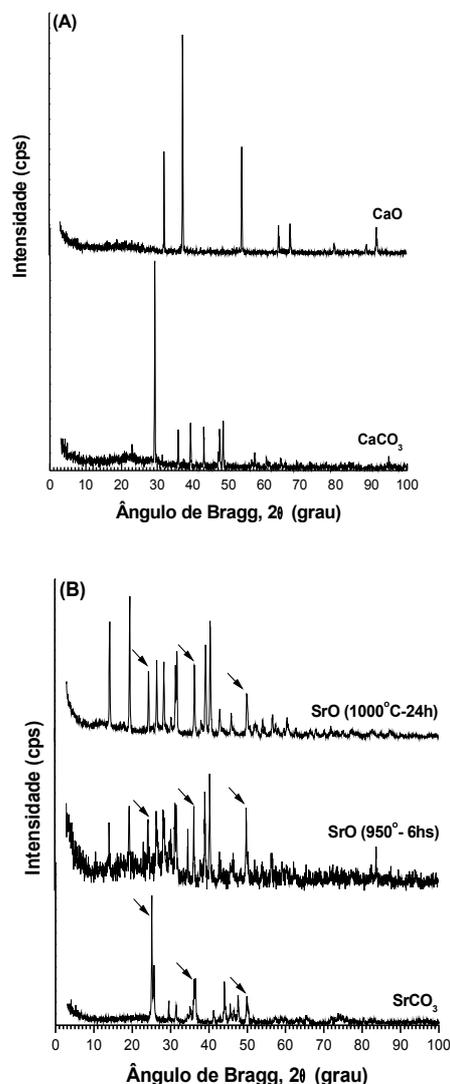


Figura 1. Difratograma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  usado como reagente.

Comparando-se os difratogramas da Figura 2b, observa-se uma grande diminuição do ruído

de fundo, resultando em uma clareza maior dos picos característicos de  $\text{SrO}$ . Isto foi possível após retorno ao forno por mais 18hs a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  depois do primeiro aquecimento. Nota-se que ainda resta uma certa quantidade de carbonato no óxido, caracterizado pelo pico intenso em  $2\theta = 25^\circ$ ;  $2\theta = 36.5^\circ$  e em  $2\theta = 50^\circ$ . O mesmo pode ser observado na Figura 2c, indicado pela presença de alguns picos intensos, tais como, os em  $2\theta = 24^\circ$ ;  $2\theta = 42^\circ$ ;  $2\theta = 45^\circ$ ;  $2\theta = 47^\circ$  (Tabela 2). Tanto no caso do estrôncio como no bário o tratamento térmico foi insuficiente, pois a temperatura de decomposição destes carbonatos, estão próximo do limite de funcionamento do forno. Deve-se destacar que os problemas destacados para as Figuras 2b e 2c não foram observados na a Figura 2a, tendo em vista a alta cristalinidade do seu óxido e da temperatura de decomposição do carbonato.



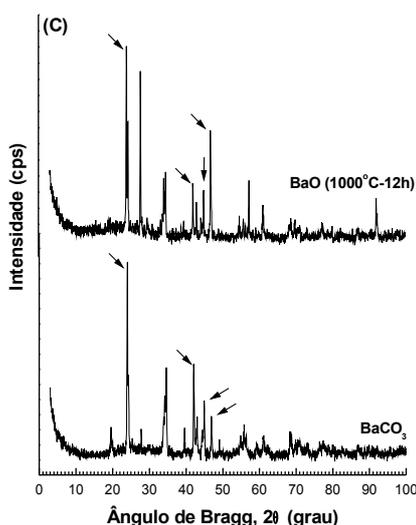


Figura 2. Difratoograma dos carbonatos e seus respectivos óxidos em diferentes temperaturas: (a)  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$ ; (b)  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{SrO}$ ; (c)  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{BaO}$ .

O composto que serviu de modelo inicial foi  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Este foi preparado pela mistura de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na estequiometria de 2:1. Verificou-se que o composto obtido apresenta cristalinidade extremamente baixa (Figura 3b), o que já foi comprovado por Moraes<sup>5</sup>. O pico mais forte em  $2\theta = 33.47^\circ$ , coincide com o pico mais intenso ( $d(141) = 2.676\text{\AA}$ ), proposto pela ficha 38-408 do JCPDS (Tabela 3).

Efetuada-se a substituição de Ca (II) por Ba (II) utilizando  $\text{BaCO}_3$  na reação (Tabela 1–item 5), obtém-se uma mistura cujo difratograma é mostrado pela Figura 3c que coincide com o número 14-180 do JCPDS (Tabela 4), indexado conforme célula unitária cúbica, com  $a = 4.012\text{\AA}$ . Observa-se então que a fórmula correta deve ser  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ , ou seja,  $\text{BaFeO}_3$ . O fato de a amostra ter sido preparada em forno a ar, favoreceu o composto que contém bário adquirir facilmente oxigênio do ar, gerando uma estrutura mais rica em óxido. Esta preferência da ferrita de bário pela simetria cúbica, provavelmente está ligado ao fato do raio do cátion “substituinte” ser um pouco maior, pois  $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.99\text{\AA}$  e  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35\text{\AA}$ , requerendo um sítio mais volumoso para se estabilizar.

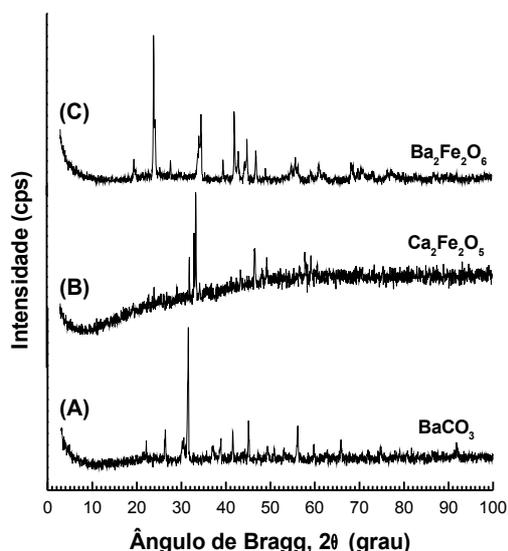


Figura 3. Difratoograma dos compostos: (a)  $\text{BaCO}_3$ ; (b)  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ; (c)  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

As substituições de Ca por Sr e Ba e a do Fe(III) por Nb também foram realizadas, obtendo-se as composições  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , respectivamente (Figura 4). Uma comparação com o JCPDS, mostra a presença da fase ortorrômbica (ficha 23-122; 28-1247 do dois primeiros compostos obtidos). Por meio de comparação, não se encontrou ficha no JCPDS que fosse compatível com a estrutura ortorrômbica obtida para o composto  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  experimentalmente. Por outro lado, comparações com os difratogramas de compostos que contém átomo de cálcio, estrôncio, bário e que também foram substituídos por nióbio, ou seja, através de superposições das figuras 4a, 4b e 4c notou-se um aumento da distância entre os planos, ocorrendo um deslocamento dos picos mais intensos ( $2\theta = 31^\circ$  em  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ;  $2\theta = 32^\circ$  em  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ;  $2\theta = 33^\circ$  em  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , bem como os demais picos desses compostos. Este fenômeno provavelmente é causado pela diferença do raio atômico dos metais alcalinos terrosos substituintes. Com isso, atribui-se assim ao composto de fórmula  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  a fase ortorrômbica, e pode-se dizer também que o  $\text{Nb}^{5+}$  ( $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.645\text{\AA}$ ), substituiu-se parcialmente o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios octaédricos.

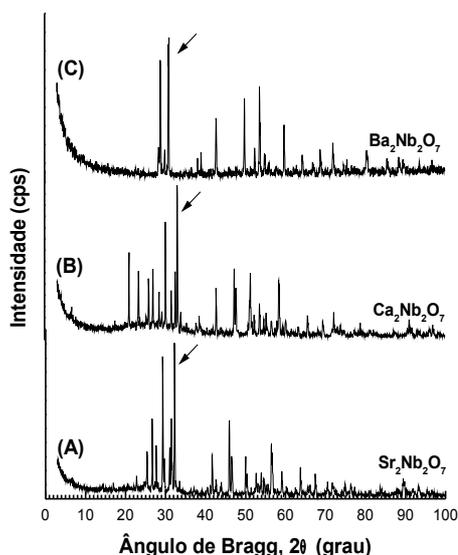


Figura 4. Difratoograma dos compostos obtidos: (a);  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (b)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ; (c)  $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

Preparou-se também uma mistura com a estequiometria  $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ . O difratograma é mostrado na (Figura 5a), e pode ser observado que o pico mais forte ( $2\theta = 31,5^\circ$ ;  $2\theta = 45,1^\circ$ ;  $2\theta = 56,6^\circ$ ) se superpõe aos picos ( $d = 2,867\text{\AA}$ ;  $d = 2,069\text{\AA}$ ;  $d = 1,637\text{\AA}$ ) em  $\text{BaFeO}_3$ , ficha 14-180 e do pico  $d = 2,797\text{\AA}$  em  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , ficha 38-408. Embora precise de melhor tratamento térmico, pode-se atribuir a esta amostra a presença da fase cúbica do tipo  $\text{BaFeO}_3$ .

↙

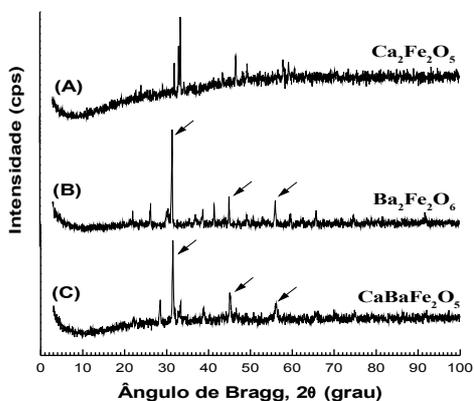


Figura 5. Difratoograma dos compostos obtidos: (a)  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ; (b)  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ ; (c)  $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ .

(c)  $\text{CaBaFe}_2\text{O}_5$ .

A seguir foi preparada a composição  $\text{Ba}_2\text{FeNbO}_6$  (Figura 6). Neste caso a entrada de Nb(V) na rede acarreta uma maior quantidade de ânions óxidos gerando uma estrutura cúbica<sup>5</sup>. Comparação com o JCPDS mostra a ausência da fase ortorrômbica com a mesma estrutura da fase de composição  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (ficha 38-408). O JCPDS contém uma ficha de número 17-187 que descreve um composto cúbico com  $a = 4,085\text{\AA}$ , e composição  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$  que apresenta resultados muito próximos do composto preparado, Tabela 5.

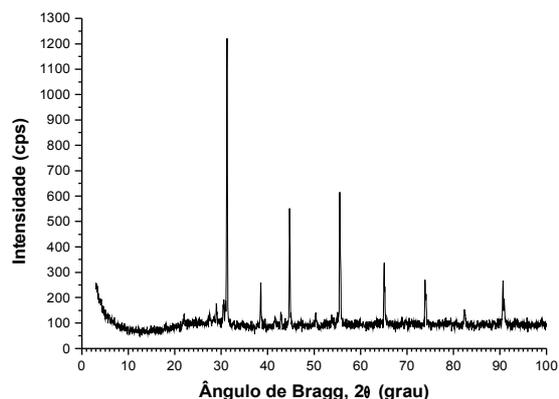


Figura 6. Difratoograma do produto obtido com a mistura de estequiometria  $\text{Ba}_2\text{FeNbO}_6$  –  $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ .

### III. Conclusões

Este trabalho demonstra a grande utilidade da difração de raios-X por amostra em pó na identificação de fases cristalinas.

Verificou-se também a grande utilidade da difração de raios-X no controle das reações em fase sólida, pois por ser uma técnica não destrutiva, a mistura reacional pode ser retirada do forno e submetida a difração, e se necessário pode voltar ao forno novamente.

Quanto às substituições efetuadas, verificou-se que a presença do metal alcalino terroso (bário), favoreceu a formação de simetria mais alta, à qual corresponde a ficha 14-180 do JCPDS, indexado com célula unitária cúbica com  $a = 4,012\text{\AA}$  e de fórmula  $\text{BaFeO}_3$ .

Notou-se também que a entrada de nióbio na rede acarreta a formação de uma simetria mais alta reduzindo o número de sítios independentes e ocorrendo um aumento na quantidade de ânions óxidos na mesma.

#### IV. Referências Bibliográficas

1. HOSSEINPOUR, A.; ZAKERY, A.. Investigation of Magnetic Force for Barium and Strontium Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*. 84:1184-1186,2001.
2. BERGGREN, J., Refinement of the crystal structure of dicalcium ferrite,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . *Acta Chemica Scandinavica*. 25: 3616-3624,1971.
3. TAKEDA, T.; YAMAGUCHI, Y.; TOMIYOSHI, S.; FUKASE, M.; SUGIMOTO, M.; WATANABE, H. Magnetic Structure of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . *Journal of the Physical Society of Japan*. 24: 446-452, 1968.
4. SMITH, D. K. Crystallographic changes with the substitution of aluminum for iron in dicalcium ferrite. *Acta Crystallographica*. 15:1146-1152, 1962.
5. MORAES, I. J. **Estudo de ferritas de cálcio e nióbio:  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$** . Dissertação de mestrado apresentado ao IFQSC, 1989.
6. TOKUTAKE, F. S. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{5+y}$  ( $x = 0,1$ ;  $y = 0,1$ )**. São Carlos, IQSC, 1995. Monografia de conclusão de curso do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995.
7. BIASI, J. R. C. **Caracterização de materiais Cristalinos por difração de raios-X**. São Carlos, IQSC, 1995. Monografia de conclusão de curso do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1995.
8. JCPDS (1994) - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards: X-ray Data File*.

**Tabela 1. Condições de reação na obtenção das ferritas.**

Produtos	Temperaturas (°C)	Tempo (hs)
1) Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	800 e 1100	1 e 36
2) Ba <sub>2</sub> FeNbO <sub>6</sub>	500 e 1200	2 e 12
3) Ba <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	500 e 1150	2 e 4
4) CaBaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500 e 1450	2 e 12
5) Ba <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500 e 1200	2 e 12
6) CaBaFeNbO <sub>6</sub>	500 e 1200	2 e 12
7) Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	500 e 1000	2 e 20
8) Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	500 e 1150	2 e 12

**Tabela 2. Distâncias interplanares observadas e esperadas para o BaO. (JCPDS ficha 26-177)**

d <sub>obs</sub> (hkl) Å	d <sub>esp</sub> (hkl) Å	hkl	I <sub>obs</sub> (hkl) relat.	I <sub>esp</sub> (hkl) relat.	Fase
3.21	3.2	001	100	100	BaO
3.724	3.72	101	42	40	BaO
2.587	2.589				BaCO <sub>3</sub>
2.147	2.150				BaCO <sub>3</sub>
2.015	2.018				BaCO <sub>3</sub>
1.937	1.932				BaCO <sub>3</sub>
1.673	1.675	211	20	25	BaO
1.237	1.238	212	26	25	BaO

**Tabela 3. Distâncias interplanares observadas e esperadas para a Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS ficha 38-408)**

d <sub>obs</sub> (hkl) Å	d <sub>esp</sub> (hkl) Å	hkl	I <sub>obs</sub> (hkl) relat.	I <sub>esp</sub> (hkl) relat.
2.709	2.710	200	73	60
2.677	2.676	141	100	100
1.944	1.946	202	71	70
1.8445	1.844	080	63	100
1.5897	1.592	143	66	10

**Tabela 4. Distâncias interplanares observadas e esperadas para o  $Ba_2Fe_2O_6$  ou  $BaFeO_3$ . (JCPDS ficha 14-180)**

$d_{obs}(hkl)$ Å	$d_{esp}(hkl)$ Å	hkl	$I_{obs}(hkl)$ relat.	$I_{esp}(hkl)$ relat.
4.016	4.012	100	31	8
2.835	2.837	110	100	100
2.317	2.325	111	33	18
2.009	2.006	200	44	30
1.638	1.637	211	42	30
1.418	1.414	220	32	16

**Tabela 5. Distâncias interplanares observadas para o produto preparado com a estequiometria  $Ba_2FeNbO_6$  e distâncias esperadas para o  $Ba(Fe_{0.33}Nb_{0.67})O_3$ . (JCPDS ficha 17-1872)**

$d_{obs}(hkl)$ Å	$d_{esp}(hkl)$ Å	hkl	$I_{obs}(hkl)$ relat.	$I_{esp}(hkl)$ relat.
2.864	2.88	110	100	100
2.339	2.360	111	21	111
2.026	2.048	200	10	80
1.655	1.671	211	48	90
1.433	1.447	220	27	70
1.282	1.294	310	23	70
1.17	1.18	222	13	40
1.084	1.094	321	22	80

**Obs:** Nota-se que o composto encontrado é muito próximo do composto preparado. Neste caso, a tendência do composto de bário para a simetria cúbica aliada a preferência do nióbio por sítios octaédricos, favoreceu fortemente a formação da estrutura cúbica.



## **Tchê Química entrevista o Dr. Bill Jorge Costa**



Em 2007 o Grupo Tchê Química teve a oportunidade de entrevistar uma das personalidades mais ilustres, carismáticas e relevantes do cenário Brasileiro de biocombustíveis, o Dr. Bill Jorge Costa.

Graduado em Química Tecnológica pela UFPR, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP, o Dr Costa é Diretor Técnico do TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná).

A carreira profissional do Dr Costa, tem sido desenvolvida integralmente no TECPAR desde 1974. Atuando como pesquisador e em posições gerenciais, trabalhou em diferentes áreas, a exemplo de materiais cerâmicos e vidros, química analítica de alimentos, geoquímica analítica, química dos materiais de construção, metrologia em química e biocombustíveis. Atualmente exerce a função de Diretor Técnico da Instituição e é um dos coordenadores do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis – CERBIO, do TECPAR.

O CERBIO foi criado em 2002 em função de um acordo firmado entre a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Estado do Paraná - SETI e o Ministério de Ciência e Tecnologia – MCT, para dar apoio técnico às iniciativas do MCT na área dos biocombustíveis.

### **1) Dr Costa, quais são os principais serviços oferecidos pelo TECPAR? E quais linhas de pesquisas estão sendo desenvolvidas no momento, além da de biocombustíveis?**

O TECPAR oferece uma ampla gama de serviços tecnológicos (vide [www.tecpar.br](http://www.tecpar.br)) envolvendo testes e ensaios físicos, químicos e microbiológicos para o controle da qualidade de alimentos, medicamentos, fertilizantes e corretivos de solo, pesticidas, tintas, madeiras, plásticos, metais e suas ligas, materiais ambientais, combustíveis, biocombustíveis entre outros. Oferecemos serviços em metrologia envolvendo calibrações nas áreas dimensional, massa, força, pressão, volume, tempo e frequência. Participamos do Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, SBRT.

Atuamos em vários projetos de extensão tecnológica com apoio a micro, pequenas e médias empresas, a exemplo do Progex (apoio a exportação) e do Prumo (programa de unidades móveis – plásticos). O TECPAR é também um órgão certificador, atuando em trabalhos de certificação de sistemas (ISO 9000 por exemplo) e produtos (pneus, materiais elétricos, leite, carne, frutas, produtos da agricultura orgânica). Produzimos vacinas para uso veterinário (anti-rábica canina), um insumo para uma vacina quádrupla produzida pela Fiocruz e antígenos para diagnósticos de brucelose em bovinos. Temos uma parceria com a Fiocruz que resultou na criação do Instituto de Biologia Molecular do Paraná - IBMP, onde são efetuadas pesquisas na área de biologia molecular, a exemplo do desenvolvimento de novas vacinas e projetos voltados à saúde humana e animal, especialmente no que se refere às chamadas "doenças negligenciadas". O IBMP é um dos principais centros de referência na pesquisa e desenvolvimento de modernas técnicas de clonagem e expressão de genes com metodologias de DNA recombinantes.

**2) Tendo em vista os testes de qualidade que a ANP requer, quais podem ser feitos na TECPAR?**

Atualmente, praticamente todos os ensaios da Resolução ANP 42 relativos ao controle da qualidade do biodiesel podem ser efetuados em nosso laboratório, com exceção do número de cetano que não efetuaremos devido ao elevado investimento necessário para implantar o ensaio e baixa demanda estimada.

**3) Dr Costa, inúmeras pessoas tem dúvidas a respeito de como enviar amostras de biodiesel para análise à TECPAR (quantidade de amostras por lote, tipo de embalagem, modo de envio – correio, transportadora, etc.- e endereço para envio)?**

As amostras de biodiesel devem ser acondicionadas em frascos de vidro âmbar, em embalagens bem protegidas (isopor por exemplo), devidamente identificadas. O volume mínimo é de 3 litros por lote. O envio deve ser efetuado por transportadora para assegurar que os frascos não sejam danificados. O endereço para envio é:

**Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR**  
Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis – CERBIO

Rua Professor Algacyr Munhoz Maeder, 3775  
Cidade Industrial de Curitiba – CIC  
81350-010 - Curitiba – PR  
Fone: (41) 3316-3032 Fax: (41) 3316-3033  
E-mail: cerbio@tecpa.br dbio@tecpa.br

**4) Qual o prazo médio de entrega dos resultados das análises, quando solicitados todos os testes de qualidade, realizados pela TECPAR?**

Vai depender do número de ensaios solicitados. Um ensaio completo tem um prazo ao redor de 15 dias úteis. Alguns ensaios podem ser efetuados em 24 ou 48 horas, o que pode ser negociado com o laboratório.

**5) Qual seria o valor aproximado cobrado pela TECPAR caso o cliente viesse a solicitar todos os testes de controle de qualidade exigidos pela ANP?**

Uma análise completa custa cerca de R\$ 2.000,00 (dois mil reais).



Imagem de Silvane Trevisan <silvane@tecpa.br>

**6) De onde provêm os recursos financeiros aplicados pela TECPAR, além dos serviços prestados pela empresa?**

O TECPAR é uma empresa pública que gera atualmente cerca de 85% dos recursos que necessita, sendo que o governo estadual aloca perto de 15% de tais recursos. Além dos serviços tecnológicos e produção de imunobiológicos, captamos recursos principalmente de projetos desenvolvidos pela Instituição no âmbito local (SETI-Fundo Paraná) e nacional (FINEP, CNPq).



TECPAR Biodiesel Facility

(*Img. Silvane Trevisan*)

**7) Qual a política adotada pela TECPAR em relação ao subproduto gerado pela produção de biodiesel, a glicerina? Existem estudos nesse sentido?**

No momento, como nossa produção ainda é pequena, pois nossa unidade piloto foi inaugurada recentemente, vamos estocar o produto. Estamos, entretanto, definindo seu destino, o que envolve a possibilidade de estudarmos novas aplicações e mesmo colaborarmos com alguns grupos em universidades que também começam a abordar a questão da glicerina.

**8) Hoje em dia, muito se fala em mecanismos de desenvolvimento limpo e produção mais limpa. Nesse sentido, quais as políticas adotadas pelo TECPAR de modos a se trabalhar nesses paradigmas ambientais?**

Nossa preocupação, durante o desenvolvimento de nossos processos, é tratar as questões ambientais criteriosamente. Nenhum resíduo de laboratório é descartado inadequadamente; nada é jogado na pia. Quando não temos condição de tratar resíduos de processo antes de descartá-los, normalmente recorremos a empresas especializadas que se encarregam de fazê-lo sem riscos para o meio ambiente.

**9) Dr Costa na sua opinião, de que maneira a cadeia produtiva de Biodiesel pode ser afetada por um possível monopólio de grandes empresas em termos de produção/comercialização do biocombustível?**

Provavelmente os grandes produtores irão buscar, preferencialmente, suas matérias-primas junto as grandes empresas do agro-negócio nacional, em detrimento do agricultor familiar. A distribuição será facilitada para empresas que tenham grande capilaridade no país, a exemplo da PETROBRAS.

**10) De acordo com o atual cenário de incentivo à produção de biodiesel, é vantajoso fazer grandes investimentos neste setor? Existe a possibilidade de retorno real a médio/longo prazo?**

Como o carro chefe da produção de biodiesel no Brasil hoje é o óleo de soja, está caro produzir biodiesel no país, pois o preço de mercado do óleo está atingindo níveis muito elevados. Assim, a identificação de matérias-primas alternativas e sua produção em escala, de preferência não ligadas a alimentação humana, é essencial na atualidade para o bom desenvolvimento do Programa Nacional de Biodiesel.

**11) Em termos de legislação referente à cadeia produtiva de biodiesel, o Brasil está avançado ou atrasado em relação a países como a Alemanha, por exemplo? Por quê?**

Ainda temos de avançar bastante nesse sentido. No caso da Alemanha, para desenvolver e consolidar o programa local de biodiesel, o governo isentou de tributos toda a cadeia produtiva durante um certo período. Aqui, temos a isenção de tributos (total ou parcial) para os produtores de biodiesel, de acordo com a região e tipo de matéria-prima, tendo o produtor um compromisso de adquirir a matéria-prima de agricultores familiares, a eles prestar assistência técnica e elaborar contratos de compra. Uma política melhor definida para toda a cadeia produtiva deve ainda ser otimizada.

**12) O Controle de qualidade estipulado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) não é demasiadamente exagerado? Ele não acaba restringindo um maior desenvolvimento na cadeia produtiva?**

Quando se deseja garantir os direitos dos consumidores de combustíveis e dos fabricantes de motores e sistemas de injeção, as especificações devem ser seguidas, dentro de limites coerentemente estabelecidos, e a qualidade dos produtos deve ser assegurada. As especificações hoje existentes ainda não são as ideais e devem ser ajustadas gradualmente para que várias matérias-primas nacionais sejam contempladas na produção de biodiesel. Na verdade, nem todos os parâmetros da qualidade atuais afetam diretamente o funcionamento de motores e sistemas de injeção de combustível. Assim, além dos aspectos técnicos envolvidos, o controle da qualidade de seguir o bom senso.

**13) Em relação ao controle de qualidade aplicado aqui no Brasil, o biodiesel brasileiro teria facilidade de entrar no mercado europeu?**

A princípio, pode-se produzir biodiesel com especificações européias embora algumas matérias-primas possam trazer algumas limitações. Por exemplo, o **índice de iodo** do biodiesel de óleo de soja é maior do que o especificado pela EN14214. O **biodiesel de gordura animal**, não atende aos requisitos de propriedades fluidodinâmicas sob baixas temperaturas. Em fim, a escassez de matérias-primas no mercado europeu poderá resultar na adoção de novos critérios em relação a qualidade do biodiesel.

***“...a escassez de matérias-primas no mercado europeu poderá resultar na adoção de novos critérios em relação a qualidade do biodiesel.”***

**14) Tendo em vista que qualquer planta química deveria ser projetada por um engenheiro químico e, assim sendo, ser fiscalizada pelo CREA regional, o que fazer com os inúmeros projetos elaborados por pessoas não-qualificadas?**

Certamente os projetos de biodiesel comerciais que tenham essa natureza deverão se enquadrar nas normas vigentes. A qualidade do biodiesel produzido por tais plantas vai naturalmente selecionar os atores do mercado desse biocombustível.

**15) Sendo uma planta de biodiesel caracterizada como uma indústria química, não seria obrigatória a presença de um químico responsável pelo processo produtivo?**

Sem dúvida a presença de técnicos com formação na área é indispensável em uma planta de biodiesel.

**16) A produção de biodiesel, assim como qualquer processo industrial, acaba por gerar resíduos. Um deles, água de lavagem, se não tratada pode trazer danos ao corpo hídrico em que for lançada. O que O TECPAR recomenda para este efluente?**

As águas de lavagem podem ser direcionadas para um separador de água e óleo, desde que contenham somente traços de sabão e glicerina.

Dependo da rota tecnológica estabelecida, as águas de lavagens entram no sistema de evaporadores, separando o álcool em excesso e água da glicerina com as impurezas do processo. Essas impurezas do processo serão a ela incorporadas. As águas servidas serão conduzidas para fossa sépticas. As águas efluentes do processo podem ser conduzidas a uma estação de tratamento de esgotos adequadamente dimensionada.

**17) Em função da projeção de aumento do percentual de adição do biodiesel ao diesel, qual a estratégia que pode ser adotada para que o Brasil mantenha o fornecimento de matéria-prima em caso de alta da soja e/ou do sebo, que são duas grandes fontes matérias-primas utilizadas na cadeia produtiva?**

Na verdade a preocupação com a disponibilidade de matérias-primas de baixo custo e o fornecimento em volumes suficientes deveria ser o primeiro passo antes de se construir uma planta. Aqui no país muitas vezes se tem percorrido o caminho contrário. Assim, é indispensável a identificação de matérias-primas alternativas, a exemplo do trabalho que estamos desenvolvendo no Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR.

***“...a preocupação com a disponibilidade de matérias-primas de baixo custo e o fornecimento em volumes suficientes deveria ser o primeiro passo antes de se construir uma planta.”***

**18) O etanol como matéria-prima é viável sem o uso de alcóxidos como catalisadores?**

Estudos indicam que o uso de alcóxidos de sódio e potássio são os mais indicados para uso com o etanol, visando maior rendimento e conversão mais eficiente dos triacilglicerídeos em ésteres.

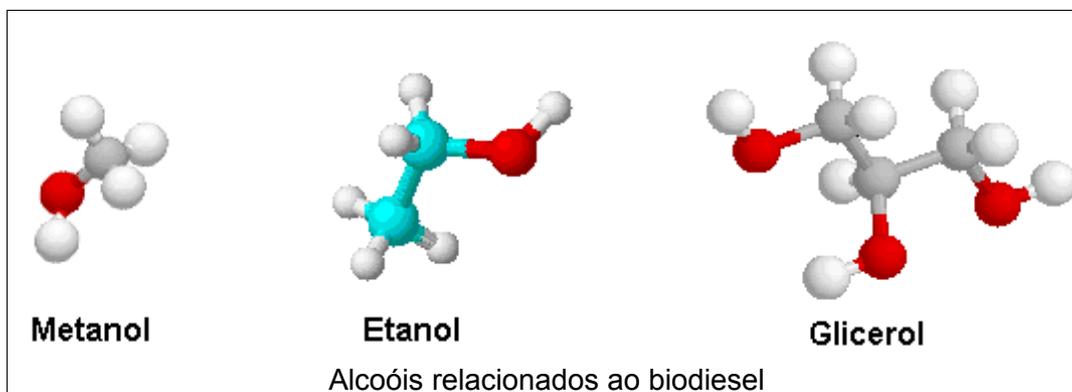
**19) Quando se utiliza um alcóxido como metilato de potássio ou sódio, misturado ao etanol, a cinética da reação torna-se mais rápida pelo fato de se estar trabalhando com uma mistura de alcoóis ou pelo uso do alcóxido?**

O uso de alcóxidos em soluções com o álcool correspondente, tem a vantagem de que a formação de água que ocorre quando do uso de hidróxidos é minimizada.

Também minimiza a cinética de reações secundárias, beneficiando a cinética da reação de transesterificação. Além disso, é menor o consumo destes catalisadores, os custos de purificação do biodiesel são menores (remoção de menores quantidades de impurezas), a fração glicerínica removida tem maior pureza e finalmente há um maior rendimento na reação.

**20) Os melhores resultados analíticos das reações de transesterificação são obtidos quando se usa metanol ou etanol? Por quê? Em que situação?**

O metanol, por ser mais reativo que o etanol, é utilizado em menor quantidade (aproximadamente 8% menos) e propicia um menor tempo de reação. Além disso, com o uso de metanol a separação da fase glicerina é mais rápida e o excesso de metanol é recuperado praticamente anidro, enquanto o etanol é recuperado hidratado. Tais fatos impactam no custo final de produção do biodiesel.



**21) A eletroforese capilar pode ser utilizada na determinação de metais e íons (Na, K, Mg, Ca, sulfatos, fosfatos)?**

A eletroforese capilar (EC) é uma técnica aplicável na determinação de uma grande variedade de substâncias, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, vitaminas, amino ácidos, íons inorgânicos, ácidos orgânicos, proteínas, peptídeos e muitos outros. Entretanto seu grande diferencial é a sua capacidade única para separar macromoléculas carregadas eletricamente de interesse tanto em indústrias de biotecnologia quanto em pesquisas biológicas. Não conhecemos iniciativas do uso da técnica em análise de íons em biodiesel.

**22) Segundo a ANP, para cada teste de qualidade exigido existe uma norma (NBR, ASTM, EN) a ser seguida. Muitas dessas são caras e exigem uma aparelhagem sofisticada. Dessa forma, existe algum tipo de pesquisa no TECPAR de modos a se conseguir iguais resultados, mas utilizando outros procedimentos analíticos?**

Existe esta preocupação não somente do TECPAR mas do próprio MCT e da ANP. Participamos de um Grupo Temático de Caracterização e Controle da Qualidade do Biodiesel do MCT que visa exatamente identificar metodologias alternativas e/ou complementares àquelas atualmente empregadas, visando baixar custos e disponibilizar metodologias menos tediosas.

**23) Como o TECPAR enxerga o mercado de Biodiesel no Brasil em termos de crescimento de produção e, conseqüentemente, aumento da procura pelos seus serviços? Em caso de aumento hipotético de cerca de 20% na demanda de análises, a TECPAR teria condições de manter os prazos de entrega dos resultados?**

A capacidade instalada seria suficiente para a demanda de biodiesel atual. Entretanto, a produção efetiva tem sofrido os efeitos da elevação significativa do preço da matéria-prima principal, atualmente o óleo de soja. Em relação aos serviços, as grandes produtoras de biodiesel já contam ou estão em fase de montagem de seus próprios laboratórios. Assim a demanda deve estabilizar ou diminuir. Supondo uma elevação de 20% nos serviços, **poderíamos absorver a demanda e manter os prazos sem nenhuma ou pouca alteração.** Entretanto, os órgãos de regulamentação, a

exemplo da ANP, sempre vão necessitar das avaliações de laboratórios oficiais, a exemplo do TECPAR.

**24) Qual o volume de investimentos que a TECPAR faz anualmente em termos de pesquisa, desenvolvimento e qualificação de pessoal?**

No Programa Anual de Treinamento – PAT, foram investidos em 2006 cerca de **R\$ 420 mil** e em 2007 já investimos **R\$ 230 mil** no primeiro semestre. Em termos de pesquisa, os vários projetos desenvolvidos nos últimos 4 anos com recursos do Fundo Paraná, Finep e outros, somam mais de **R\$ 12 milhões**.

**25) De que maneira a TECPAR atingiu o seu elevado padrão de qualidade tornando-se referência nacional no ramo de controle de qualidade?**

Inicialmente em função de um Sistema da Garantia da Qualidade (ISO 9000-2000) implantado há vários anos e a acreditação gradativa de vários laboratórios de acordo com os critérios da Norma ISO 17025. Além disso, um programa de treinamento anual e a modernização de equipamentos contribuem para a **busca constante** da qualidade de nossos serviços.



## POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DE ÍONS DE TERRAS RARAS EM COMPLEXOS DE $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ E $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ EM SOLUÇÃO

Francisco José Santos Lima<sup>(1)</sup>, Afranio Gabriel da Silva<sup>(2)</sup> e Vandeci Dias dos Santos<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET). Universidade Federal do Rio Grande do Norte CEP: 59072-970 e-mail: limafjs@yahoo.com

<sup>(2)</sup>Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) Universidade Federal da Paraíba CEP: 58051-900. e-mail: agasil@yahoo.com

<sup>(3)</sup>Centro de Ciências e Tecnologia (CCT). Universidade Estadual da Paraíba. CEP: 58109-790

Received 12 December 2007; received in revised form 3 January 2008; accepted 10 January 2008

### RESUMO

Polarizabilidades eletrônicas dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foram avaliadas para as espécies em diferentes ambientes químicos (perclorato- $\text{H}_2\text{O}$  e perclorato-MMNO) e relacionadas com os parâmetros ópticos de ligação e força do oscilador, a partir dos espectros eletrônicos de absorção dos compostos em solução metanólica.

**Palavras-chave** – polarizabilidade, perclorato, terras-raras.

### ABSTRACT

Electronic Polarizabilidades of the ions  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  were appraised for the species in different environments chemical (perchlorate- $\text{H}_2\text{O}$  and perchlorate-MMNO) and related with the optical parameters of bond and oscillator strength, starting from the electronic spectra of absorption of the compositions in solution methanolic.

**Keyword** – polarizability, perchlorate, rare-earth.

### INTRODUÇÃO

A interação da radiação eletromagnética com a matéria causa vários fenômenos, entre eles, alterações nos níveis de energia dos orbitais e deformação de nuvens eletrônicas

[LIMA, SILVA and ASSIS, 1998]. O mecanismo de reorganização eletrônica dos íons quando há interação da radiação eletromagnética com um composto, é um processo bastante complicado e depende de suas energias de estabilização determinadas pelo campo ligante. O estudo da deformação de sua nuvem eletrônica em um

determinado ambiente químico, quando interage com a radiação, pode ser útil na escolha dos grupos ligantes na síntese de um determinado complexo, objetivando uma maximização de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

A polarizabilidade eletrônica avalia a deformação causada na nuvem eletrônica de uma espécie, quando ocorre uma transição, geralmente devido à interação da radiação eletromagnética com uma substância. É definida originalmente como a razão do momento de dipolo induzido à espécie pela radiação e a magnitude do campo elétrico da perturbação.

$$\alpha = \mu_{ok} / |\epsilon_0|$$

Na prática, a polarizabilidade eletrônica pode ser avaliada espectroscopicamente a partir das intensidades espectrais e das energias das transições, envolvendo o modelo quântico da força do oscilador [LIMA, SILVA and ASSIS, 1998; LIMA, SILVA, SILVA, BRITO, LIMA, BRAGA e CARDOSO, 1996], através da expressão:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{ok}(v_{ok}^2 - v^2)}{(v_{ok}^2 - v^2)^2 + 4v^2 v^2}$$

A carga e a massa do elétron são  $e$  e  $M_e$  respectivamente.  $P_{ok}$  a força do oscilador da transição de frequência  $v_{ok}$  e  $v$  e  $v_{\infty}$  são, respectivamente, as radiações incidentes e dissipativas inerentes do sistema.

Os compostos utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de percloratos hidratados de lantanídeos com o ligante 4-metilmorfolina-N-Óxido [SANTOS, 1997]. Esses complexos foram inicialmente caracterizados por complexometria com EDTA, microanálise de CHN, espectros infravermelhos, análise térmica e a coordenação dos íons propostas foram posteriormente comprovadas por condutância eletrolítica molar, usando-se metanol e acetonitrila. Os resultados evidenciaram presença de eletrólito do tipo 1:3 em acetonitrila e a estequiometria proposta foi a seguinte:  $[Ln(MMNO)_6](ClO_4)_3$ , Ln = Nd e Er. Através da espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman), foi possível identificar os modos de coordenação, bem como a variação de simetria do ânion ( $ClO_4^-$ ) não coordenado comparado com a do ânion coordenado. A presença dos modos vibracionais  $v_3$  e  $v_4$  (IV e R) indicaram a não coordenação dos ânions [NAKAMOTO, 1982].

Com base na análise dos espectros de absorção na região do visível em solução metanólica, foram avaliados a força do oscilador ( $P_{ok}$ ) e os parâmetros de ligação  $\beta$ ,  $\delta$  e  $b^{1/2}$ . Com esses parâmetros, pode-se observar que quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes neutros (4-metilmorfolina-N-Óxido) o complexo de íon  $Nd^{3+}$  tornou-se menos iônico. Para o complexo do íon  $Er^{3+}$ , os valores de  $\delta$  e  $b^{1/2}$  mostraram que a natureza das ligações químicas não foi modificada, apesar da considerável perturbação do ambiente químico na intensidade da transição, avaliada pela força do oscilador [SANTOS, 1997].

## EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram estudadas as polarizabilidades eletrônicas dos sais e compostos de percloratos de neodímio com a metilmorfolina-N-óxido [SANTOS, 1997], a partir de seus espectros eletrônicos de absorção nas regiões das transições hipersensíveis  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  do  $Nd^{3+}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  do  $Er^{3+}$  e de um programa POLAZ-F, que simula o efeito perturbacional da radiação incidente. As Figuras 01 e 02 mostram os perfis das polarizabilidades eletrônicas dos íons  $Nd^{3+}$  e  $Er^{3+}$  nos ambientes químicos  $ClO_4^- \cdot H_2O$  e  $ClO_4^- \cdot MMNO$  em solução metanólica. A Tabela 01 mostra as polarizabilidades estática e dinâmicas. A Tabela 02 relaciona os parâmetros espectroscópicos obtidos por Santos [SANTOS, 1997], com as polarizabilidades estáticas obtidas neste trabalho e as Figuras 03-05 mostram as correlações gráficas destes parâmetros com as polarizabilidades estáticas dos compostos.

## CONCLUSÕES

Observamos (Figuras 01 e 02) que os compostos com o ligante MMNO apresentam maiores valores de deformação de configuração do que seus sais hidratados. Este comportamento é evidentemente causado pelo aumento do NC do metal nos complexos, proveniente do efeito doador do ligante neutro e da natureza dos cátions metálicos envolvidos, em cada sistema estudado. O efeito do potencial iônico, uma característica química muito importante nos íons de terras-raras [THOMPSON, 1979; MOELLER, 1975], é marcante no par  $Nd^{3+}/Er^{3+}$ , apresentando os sais e complexos de neodímio, magnitudes da ordem de 300-400 % maiores que os respectivos de érbio, um fato já citado e discutido na literatura

[LIMA, SILVA and ASSIS, 1998; LIMA, SILVA, SILVA, BRITO, LIMA, BRAGA e CARDOSO, 1996].

Observamos na Figura 03 que há um aumento proporcional na polarizabilidade estática, quando ocorre um aumento no parâmetro de Sinha, que quantifica o caráter covalente das ligações, para o íon neodímio, envolvendo os ligantes  $\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  e  $\text{ClO}_4\text{-MMNO}$ . Entretanto, para o íon érbio e os mesmo ligantes, há um pequeno aumento na polarizabilidade para o complexo com o ligante MMNO, sem que haja aumento significativo no caráter covalente das ligações para os dois sistemas de ligantes envolvendo este íon.

A correlação da força do oscilador com a polarizabilidade estática mostrada na Figura 04, indica que em ambos os sistemas ( $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ), a polarizabilidade cresce proporcionalmente com a magnitude da força do oscilador e a taxa de variação entre as duas propriedades, é dependente do potencial iônico do metal.

A Figura 05 mostra a correlação das polarizabilidades estáticas com o fator  $(1-b)^{1/2}$ , que está associado ao montante dos orbitais f do metal que não se encontram envolvidos em uma ligação do tipo covalente [CHOPIN; HENRIE and BUIJIS, 1966] e revela que para o íon neodímio, o maior valor deste parâmetro está associado com a menor polarizabilidade. Para os compostos de érbio, tem-se uma participação dos orbitais 4f do metal mais pronunciada do que a participação dos ligantes na formação da ligação, o que mostra ser estas ligações mais iônicas, o que causa uma diminuição no efeito da polarizabilidade.

Isto evidencia que o fator que mais influi, nestes sistemas, para a expansão da nuvem eletrônica, é a perturbação causada no ambiente químico, responsável pela maior intensificação das transições (maiores probabilidades), enquanto que os efeitos de sobreposição orbital que aumentam o caráter

covalente das ligações, também contribuem, porém em uma menor extensão.

#### Agradecimentos

Ao CNPq pelos investimentos na área de química fundamental.

#### BIBLIOGRAFIA

- CHOPIN, G. R.; HENRIE, D. E. AND BUIJIS, K. 1966. - Environmental Effects on f-f Transitions. I. Neodymium(III) - Inorg. Chem., 5, 1743-48.
- LIMA, F. J. S., DA SILVA, A. G AND ASSIS, E. F., 1998 - Static and Dynamic Polarizabilities in Hypersensitives Transitions on the Compounds  $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Ln}(\text{pic})_3(2\text{-picNO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ;  $[\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_y]$  - Ann. Assoc. Bras. Quím. 47; (2); 164-169.
- LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRITO, H. F.; LIMA, A. J. P.; BRAGA, C. C. M. AND CARDOSO, M. C. C. 1996 – A Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais - Anais da Associação Brasileira de Química, 45(1), 31-35.
- MOELLER, T., 1975 - The Chemistry of The Lanthanides - Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Vol.4, Ch. 44, 1-101.
- NAKAMOTO, K; " Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" , John Wiley, New York (1982).
- SANTOS, V. D., 1997 - Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, sob orientação da Profa. Dra. Léa Barbieri Zinner.
- THOMPSON, L. C. 1979 - Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth's, V.3, Ch. 25, 209-97.

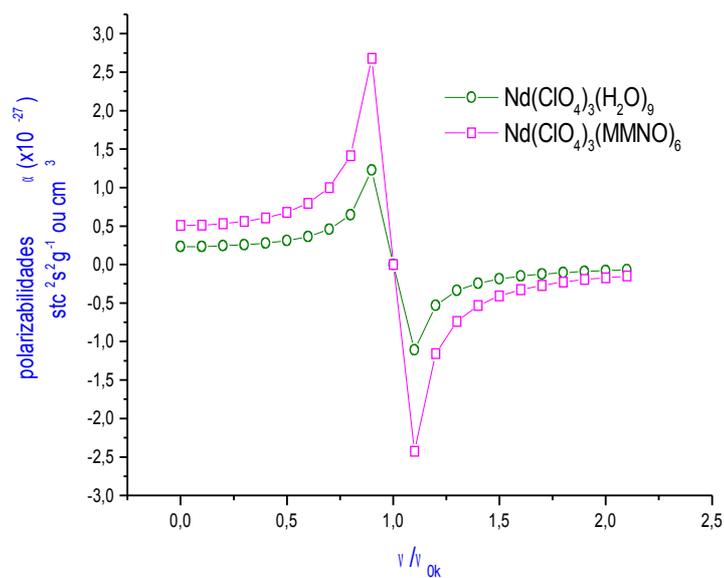


Figura 01 - Polarizabilidades eletrônicas das transições hipersensíveis do Nd<sup>3+</sup> no ambiente dos ligantes ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MMNO em solução metanólica.

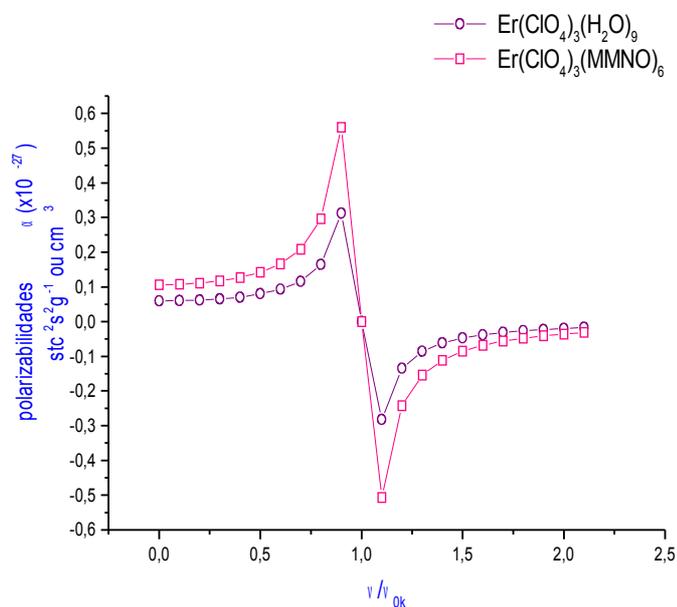


Figura 02 - Polarizabilidades eletrônicas das transições hipersensíveis do Er<sup>3+</sup>, no ambiente dos ligantes ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MMNO em solução metanólica.

**Tabela 01 - Polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas dos íons Nd<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> nos compostos estudados.**

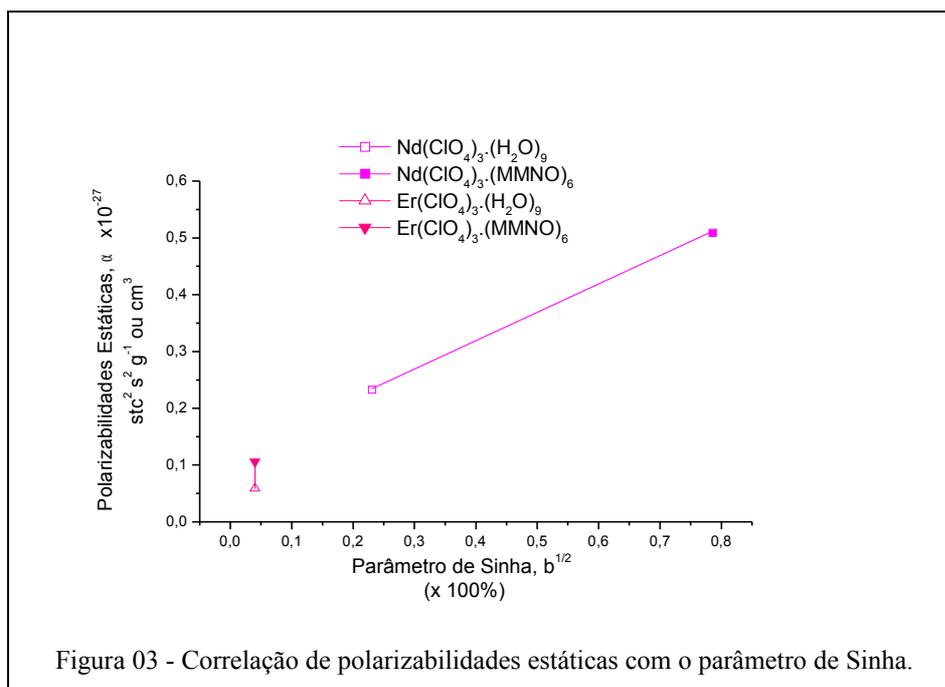
Composto	$V_{ok}$ $\times 10^{14}$ Hz	$P_{ok}$ $\times 10^{-6}$	$\alpha_{est}$ $\times 10^{-27}$	$\alpha_{máx}$ $\times 10^{-20}$	$\alpha_{mín}$ $\times 10^{-20}$	$\alpha'$ $\times 10^{-20}$
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	5,174	9,713	0,233	0,571	-0,570	1,142
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (MMNO) <sub>6</sub>	5,146	20,995	0,509	1,254	-1,252	2,508
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	5,739	3,038	0,059	0,131	-0,131	0,262
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (MMNO) <sub>6</sub>	5,739	5,461	0,106	0,235	-0,235	0,470

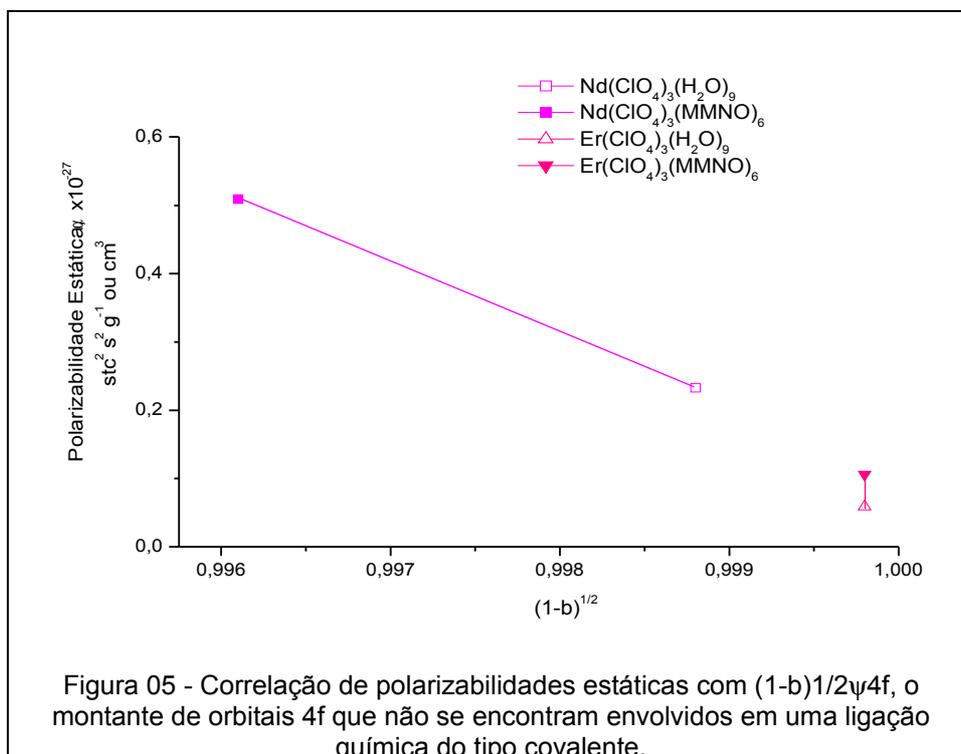
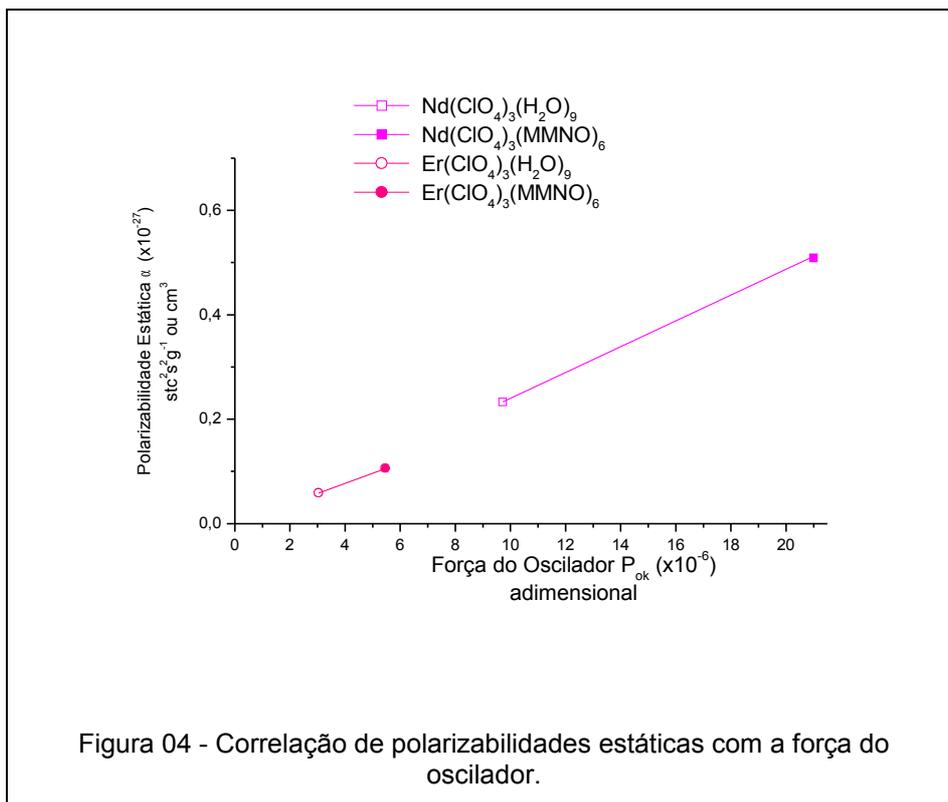
$\alpha$  (stc<sup>2</sup> s<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ou (lcm<sup>3</sup>)

**Tabela 02 - Parâmetros ópticos de ligação obtidos por Santos [Santos, 1997] e polarizabilidades estáticas dos compostos estudados neste trabalho.**

Composto	$P_{ok}$ $\times 10^{-6}$	$\delta$ (%)	$b^{1/2}$	$(1-b)^{1/2}$	$\alpha_{est}$ $\times 10^{-27}$
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	9,713	0,2305	0,0339	0,9988	0,233
Nd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (MMNO) <sub>6</sub>	20,995	0,7861	0,0624	0,9961	0,509
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	3,038	0,0400	0,0141	0,9998	0,059
Er(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (MMNO) <sub>6</sub>	5,461	0,0400	0,0141	0,9998	0,106

$\alpha$  (stc<sup>2</sup> s<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ou (lcm<sup>3</sup>);  $\langle \Phi_{4f} \rangle = (1-b)^{1/2} \psi_{4f} - b^{1/2} \langle \Phi_{Ligs.} \rangle$







## APROVEITAMENTO DE BIODIESEL RESIDUAL A PARTIR DA GLICERINA BRUTA ORIUNDA DA PRODUÇÃO COMERCIAL DE BIODIESEL

DE BONI, Luis Alcides Brandini<sup>1,2</sup>; PROCHNOW, Tânia Renata<sup>2</sup>; OCÁCIA, Gilnei Carvalho<sup>2</sup>;

<sup>1</sup> Grupo Tché Química, Centro de Pesquisas em Biocombustíveis. Rua Vicente da Fontoura, 2638/303. CEP 90640-002, Porto Alegre – RS, Brasil  
\* e-mail: deboni@tchequimica.com

<sup>2</sup> Universidade Luterana do Brasil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais · ULBRA. Av. Farroupilha, nº 8001, Prédio 29/203. CEP 92425-900, Canoas – RS, Brasil.

Received 5 December 2007; received in revised form 5 January 2008; accepted 15 January 2008

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a remoção de subprodutos, como ácidos graxos livres e glicerídeos, presentes na glicerina bruta obtida através da reação de transesterificação do sebo bovino em uma usina produtora de biodiesel. Os ácidos graxos livres e glicerídeos foram quimicamente separados da glicerina bruta através de uma reação de hidrólise com ácido fosfórico e posteriormente fisicamente separados da glicerina com o auxílio de um funil. Os produtos separados da glicerina foram esterificados com uma solução alcoólica de dimetilsulfato e posteriormente transesterificados com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio para a produção de biodiesel (monoalquil-ésteres). O biodiesel foi purificado com argila Montmorilonita. A qualidade do biodiesel foi analisada através do teste do índice de acidez e da solubilidade do produto em metanol. O volume de biodiesel obtido, por volume de glicerina bruta deste lote, variou entre 60% e 80% do volume inicial de glicerina bruta. Finalmente o biodiesel (4 litros) foi utilizado como combustível em uma caminhonete.

**Palavras-chave:** *Glicerina bruta, biodiesel, transesterificação, esterificação.*

### ABSTRACT

The purpose of this work was the removal of byproducts such as free fatty acids and glycerides present in the crude glycerol. The free fatty acids and the glycerides were separated chemically by hydrolysis with phosphoric acid and mechanically with a separatory funnel. The products separated from the crude glycerol were esterified with an alcoholic solution of dimethyl sulfate and subsequently transesterified with an alcoholic solution of potassium hydroxide to obtain the biodiesel (monoalkyl ester). The biodiesel was purified with Montmorillonite clay. It was analyzed by the acid value test and by solubility in methanol. The volume percent of biodiesel varied between 60% and 80% of the original crude glycerol. Finally the biodiesel (4 liters) was tested as a fuel in a pickup truck.

**Keywords:** Crude glycerol, biodiesel, transesterification, esterification.

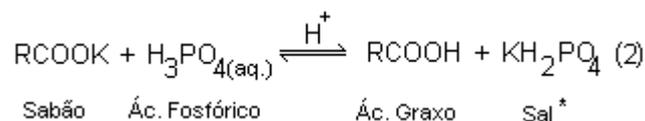
## Introdução

A produção de biodiesel através da reação de transesterificação é um processo bem descrito na literatura (RAMOS *at al.*, 2006; Stragevitch *at al.*, 2006; RABELO *at al.*, 2004), como demonstrado na Figura 1 (2003). Após a matéria-prima ser transesterificada com uma solução alcoólica alcalina, a glicerina, subproduto característico desta reação e seus constituintes, é separada do biodiesel por decantação ou centrifugação.

Neste trabalho, a glicerina bruta residual foi obtida a partir da reação de transesterificação do sebo bovino, conforme a Equação 1. A constituição química da glicerina bruta é descrita na literatura (SALVADOR *at al.*, 2006; Ferrari *at al.*, 2004), sendo rica em sabões, alcoóis (metanol ou etanol e glicerol), metais alcalinos, e também contendo monoglicerídeos, diglicerídeos, pigmentos e água, emulsionados à glicerina pela ação dos sabões. Embora vários trabalhos relatando a composição química da glicerina bruta sejam encontrados na literatura, geralmente são encontrados trabalhos voltados a purificação da glicerina para a obtenção de glicerina com pureza superior a 99%, apresentando poucas opções a respeito do que pode ser feito com as frações não constituídas por alcoóis. O presente trabalho relata a conversão dos sabões, monoglicerídeos e diglicerídeos, presentes na glicerina bruta em biodiesel, visando o aumento da produtividade industrial através da não geração de resíduos e sem a incorporação de novos volumes de matéria-prima (sebo bovino).

## Parte Experimental

A glicerina bruta (1kg) resultante da reação de transesterificação do sebo bovino foi hidrolisada com ácido fosfórico 85% ( $H_3PO_4$ ) a temperatura de 60°C e sem efetuar a remoção do metanol residual presente na mesma, de acordo com o recomendado por Swearingen (2006). A reação de hidrólise causou a ruptura dos sabões, presentes na glicerina bruta, produzindo sais e ácidos graxos imiscíveis na glicerina, conforme a Equação 2.



\* Dihidrogenofosfato de potássio.

A fase rica em ácidos graxos, formada após a reação de hidrólise, foi separada dos demais produtos com o auxílio de um funil de bromo. Esta fase foi esterificada de acordo com o recomendado por Van Gerpen *at al.* (2004) e Querini (2005) com uma solução alcoólica de dimetilsulfato ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ), produzida no laboratório conforme a Equação 3.



A reação de esterificação prosseguiu por cerca de 3 horas, quando foi interrompido o aquecimento e a agitação, permitindo que a água formada durante a esterificação fosse removida do meio, conforme a Equação 4. De acordo com BETTELHEIM (2000), a formação do éster é um processo de equilíbrio químico. Em geral esta reação propicia rendimento máximo entre 60 e 70% antes de atingir o equilíbrio.

Após a remoção da água a esterificação foi reiniciada com nova adição de solução alcoólica de dimetilsulfato. Este procedimento foi repetido, quatro vezes, até o que percentual de ácidos graxos livres (%AGL) tornou-se menor que 0,5%. A determinação do % de AGL foi feita de acordo com Van Gerpen et al. (2004) que afirma que o % de AGL é aproximadamente igual a  $\frac{1}{2}$  do índice de acidez (%AGL  $\approx \frac{1}{2} \cdot (\text{IA})$ ). O IA foi determinado através do recomendado por Dantas, 2006, Albuquerque, 2006 e Costa, 2006.

Para completar a reação de produção do biodiesel foi efetuada uma etapa de transesterificação, para converter resíduos de diglicerídeos e monoglicerídeos à monoalquil-ésteres (biodiesel). Após uma hora e meia de reação de transesterificação o sistema foi colocado em repouso permitindo a separação de aproximadamente 2% de glicerina bruta (v/v).

A fração majoritária composta por monoalquil-ésteres foi aquecida, sob agitação, à 68°C para a remoção do excesso de metanol e posteriormente à 110°C para a remoção da água residual, produzida na Equação 1a.

A purificação do biodiesel foi efetuada

com com argila Montmorilonita, ao invés de água, similar ao experimento de Garcia e Tookini (2005). A argila foi adicionada ao biodiesel à 110°C, sob agitação por uma hora, sendo posteriormente removida por decantação seguida de filtração em funil de Büchner.

A qualidade final do produto foi testada através da medida do índice de acidez e da análise da solubilidade frente ao metanol (1:9).

## Resultados e Discussões

O biodiesel produzido através da reação de esterificação, procedida por uma reação de transesterificação da fração rica em ácidos graxos, separada da glicerina bruta apresentou índice de acidez igual 0,60 mg KOH/g. Este valor se adequa ao determinado pela norma NBR 14448 (0,80 mg KOH/g). O teste de solubilidade em metanol produziu uma mistura homogênea e transparente, indicando que o produto é solúvel em metanol (na proporção de 1:9).

A purificação do biodiesel com argila foi uma operação rápida e eficiente por não propiciar a formação de emulsões ou reações de hidrólise do biodiesel (éster). Estas reações provocam perda de produtividade, e redução do período de armazenagem do produto, conforme a Equação 5.



O volume de biodiesel obtido, por volume de glicerina bruta deste lote, variou entre 60% e 80% do volume inicial de glicerina bruta.

É relevante analisar a viabilidade econômica deste processo, mesmo que através da extrapolação dos resultados do laboratório. Desta forma, supondo uma situação hipotética da reação de transesterificação de sebo bovino, onde foram gerados cerca de 14 mil quilogramas de glicerina bruta. E aceitando-se que esta glicerina contém cerca de 1% de KOH (catalisador utilizado na reação de transesterificação).

A massa molar do KOH é 56.1g/mol. O 1% de KOH presente na glicerina bruta equivale a cerca de 140,25kg de KOH, que por sua vez contém cerca de 2500 mols de KOH. Desta forma é possível deduzir que a equação 6 descreve bem o processo de neutralização do catalisador que ocorre durante a hidrólise da glicerina bruta

Os dados equação 6 permitem estimar a massa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que será consumida na reação de hidrólise da glicerina bruta. Desta forma temos que serão consumidos:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad (98.0 \text{ g/mol} \times 2500\text{mols}) = 245000\text{g} = 245\text{kg}$$

Além de ácidos graxos (60% à 80% dos 14 mil kg de glicerina bruta) e glicerina (>20% dos 14 mil kg de glicerina bruta). Isto é aproximadamente 11 mil kg de ácidos graxos e menos de 2800 kg de glicerina purificada. O ácido graxo pode gerar cerca de 12087 litros de biodiesel. Considerar 2500kg de glicerina purificada.

Convertendo as entradas e saídas de massas em valores monetários, utilizando cotações fornecidas por uma empresa distribuidora de produtos químicos (2006), localizada na região sul do Brasil, temos:

$$* \text{H}_3\text{PO}_4 - 245\text{kg} (4,88 \text{ R\$/kg}) = -\text{R\$ } 1195,50$$

$$* \text{Metanol } 1200 \text{ litros}(1,5 \text{ R\$/litro}) = -\text{R\$ } 1.800,00$$

$$* \text{H}_2\text{SO}_4 - 140\text{kg} (3 \text{ R\$/kg}) = -\text{R\$ } 420,00$$

$$* 12087 \text{ litros de biodiesel} (1,5 \text{ R\$/kg}) = +\text{R\$ } 18.130,50$$

$$* 2500\text{kg de glicerina purificada} (0,7 \text{ R\$/kg}) = +\text{R\$ } 1.750,00$$

$$\text{Total} = +\text{R\$ } 16.465,00$$

Supondo-se um custo de R\$ 6.465,00 para operar a planta, fretes diversos, aquecimento e taxas, ainda restam R\$ 10.000, demonstrando a possível viabilidade econômica, a nível de produção industrial, do método aqui empregado.

Observação: neste trabalho não foi efetuado o balanço energético do processo, que incide sobre os custos finais.

Em trabalhos futuros é relevante considerar a substituição do aquecimento do biodiesel à 110°C para efetuar a remoção da água, pela utilização de um processo de destilação à vácuo. Isto tende a reduzir os efeitos da degradação térmica do produto, podendo aumentar seu período de estocagem.

## Conclusões

A produção de biodiesel a partir da glicerina bruta demonstrou-se um processo com maior número de operações unitárias, quando comparado diretamente com a reação de transesterificação. Contudo, este processo é um

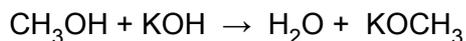
método eficiente para a redução do volume de resíduos ou subprodutos gerados na produção do biodiesel e para o aumento da produtividade industrial sem a adição de novas massas de matéria-prima (triglicerídeos). Este fato decorre por que a fração de matéria-prima, que era tratada como resíduo de produção e era descartada junto com a glicerina bruta, passa a ser recuperada e convertida em biodiesel.

## Referências Bibliográficas

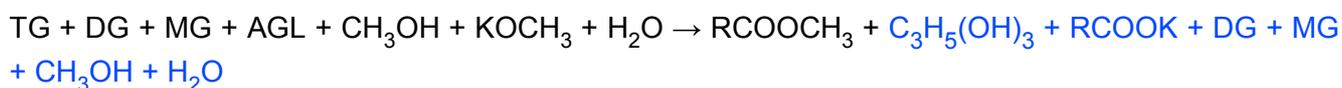
1. ALBUQUERQUE, Geuza Araujo de. **Obtenção e caracterização físico química do biodiesel**. João Pessoa: UFPB, 2006. Dissertação (mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.
2. Bettelheim, Frederick A.; Landesberg, Joseph M. **Laboratory Experiments for General, Organic and Biochemistry**. 4 Ed. Orlando: Saunder College Pub, 2000.
3. COSTA, Ticiana Leite. **Características físicas e físicoquímicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais. Campina Grande, 2006
4. DANTAS, Hérmesson Jales. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. João Pessoa: UFPB/CCEN, 2006. Dissertação (mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2006.
5. GARCIA, André Julião Monteiro; TOOKINI, João Paulo Minuzzi; NETO, Pedro Ramos da Costa. **Esteres alquílicos de ácidos graxos de gordura animal (biodiesel)**. Santa Catarina, nov. 2005. Disponível em: <[http://www.biodieselbr.com/index2.php?option=com\\_content&task=v](http://www.biodieselbr.com/index2.php?option=com_content&task=v)>. Acesso em mar. 2006.
6. Ferrari, Roseli Aparecida; Oliveira, Vanessa da Silva; Scabio, Ardalla. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23031.pdf>> Acesso em: nov.2007.
7. Van Gerpen, Jon; Shanks, Jacqueline V.; Pruszko, Rudy. **Biodiesel Production Technology**. U.S. Department of Energy. Jul. 2004. Disponível em: <[www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf)> Acesso em: Out 2006.
8. QUERINI, Carlos Alberto. **Biodiesel production from high acidity raw materials**. Ago. 2005. Disponível em: <[http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0238\\_238\\_enpromer\\_bio\\_05\\_corr.pdf](http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0238_238_enpromer_bio_05_corr.pdf)> Acesso em: abr. 2007.
9. SWEARINGEN, Todd. **Separating glycerine/FFAs: Journey to Forever**. Disponível em: <[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_glycsep.html](http://journeytoforever.org/biodiesel_glycsep.html)>. Acesso em: mar.2006.
10. Salvador, Ávila Filho; Machado, Alexandre dos Santos; Santos, Eduardo Pena. **Purificação da Glicerina Bruta Vegetal**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>> Acesso em: nov. 2007
11. RAMOS, Luiz Pereira; Knothe, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen. **Manual de Biodiesel**. 1 Ed. São Paulo: EDGARD BLUCHER, 2006.
12. STRAGEVITCH, Luiz; MELO, James C.; BRANDER, Walter; CAMPOS, Ronaldo J.A.; PACHECO, José G.A.; SCHULER, Alexandre R.P.. **Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/Preliminar20.pdf>>. Acesso em: nov.2007.
13. RABELO, Ivan Darwiche; HATAKEYAMA, Kazuo; CRUZ, Carlos Marcus Gomes da Silva. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Disponível em: <[http://www.ppgte.cefetpr.br/revista/vol8/artigos/rev08\\_artigo03.pdf](http://www.ppgte.cefetpr.br/revista/vol8/artigos/rev08_artigo03.pdf)>. Acesso em: nov. 2007.

### **Equação 1**

a) Formação do catalisador



b) Transesterificação de sebo bovino (considerando algumas de suas impurezas)

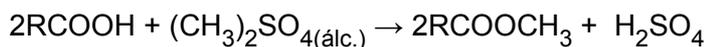


Onde: TG = Triglicerídeo, DG = Diglicerídeo, MG = Monoglicerídeo, AGL = Ácido graxo livre, RCOOCH<sub>3</sub> = Monoalquil-ésteres, RCOOK = Sabão.

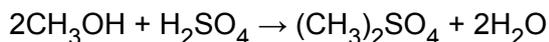
Os itens destacados em azul claro são produtos emulsionados à glicerina através da ação de sabões.

### **Equação 4**

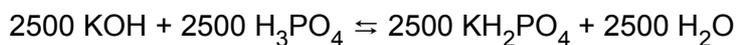
a) Esterificação dos AGL:

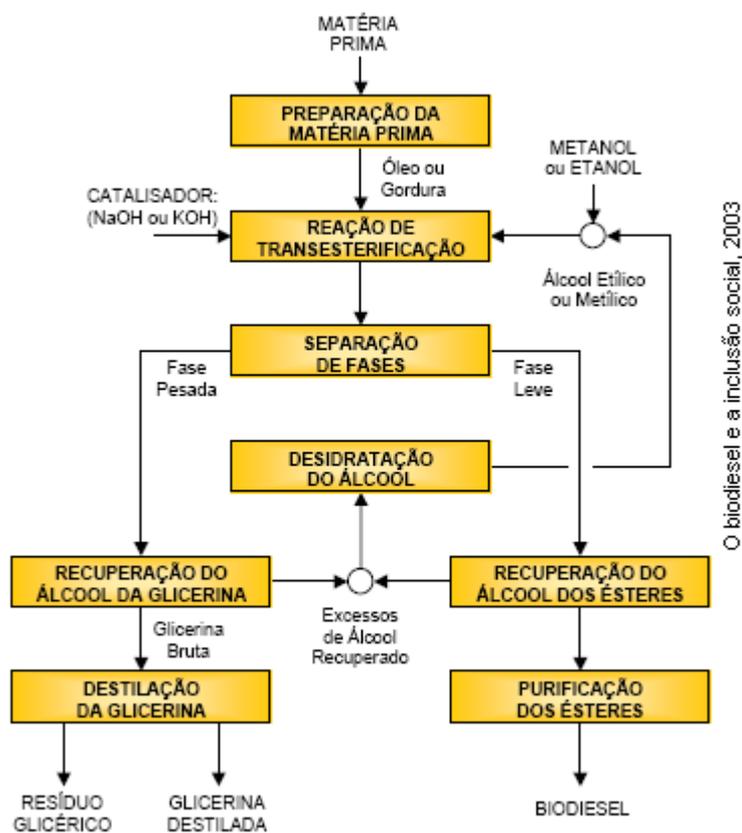


b) Regeneração do catalisador e formação de água:



### **Equação 6**





O biodiesel e a inclusão social, 2003

**Figura 1: Fluxograma da reação de transesterificação**