

DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA ULTRASSÔNICA PARA AVALIAR TEORES DE ÓLEO E GRAXA EM EFLUENTES DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Luciano Segné F. Silva, Douglas S. Bibiano, Monique Kort-Kamp Figueiredo e Rodrigo P. B. Costa-Félix*

Laboratório de Ultrassom, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), 25250-000 Duque de Caxias – RJ, Brasil

Recebido em 09/03/2015; aceito em 12/08/2015; publicado na web em 30/09/2015

DEVELOPMENT OF AN ULTRASONIC TECHNIQUE TO ASSESS OIL AND GREASE CONTENTS IN BIOFUEL WASTEWATER. Ultrasound as a metrology tool has many applications in health care, industrial, and chemical analyses. Ultrasonic techniques are rapid, low-cost, non-invasive, and highly repeatable. Although ultrasound can be used to measure emulsions, no effort had been made thus far to optimize its sensitivity for metrological analysis. In this work, a technique for analyzing oil in water was validated. The wave velocity and attenuation were chosen as the ultrasonic parameters. The technique was implemented in the boundary region established by law for effluents from industrial plants involved with biofuel manufacturing. A technical effort of this study was to establish stable emulsions in concentrations close to the desired limit of study. The phase behaviours of pseudo-ternary oil, sodium chloride, and sodium lauryl sulphate were studied. The composition in the widest region of the diagram allowed for the formation of a stable emulsion, from which the ultrasound measurement was carried out. An analytical curve was obtained using ultrasonic attenuation to determine the content of oils and greases in wastewater ranging 15–240 ppm. The speed of sound did not appear to be an applicable parameter for this application. The technique was demonstrated to be an important alternative solution for the continuous monitoring of wastewater with regard to oil concentrations.

Keywords: ultrasound; biofuel wastewater; oil-in-water emulsion; metrology.

INTRODUÇÃO

Setores de combustíveis geram grande quantidade de água oleosa como rejeito de seus processos de extração ou beneficiamento de óleos para produção de biocombustíveis. Segundo o relatório da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, em 2011, a capacidade nominal de produção de biodiesel no Brasil foi de 2,7 bilhões de metros cúbicos com um volume estimado de efluente bruto de 540 milhões de litros.¹

Paralelamente ao aumento da produção de biocombustíveis, observa-se, também, a crescente preocupação com os rejeitos dos processamentos de bio-óleos que podem ser dispensados no meio ambiente. Estima-se que na produção de biodiesel pelo processo de transesterificação seja gerado um volume aproximado de 20% de efluentes. Alguns métodos de extração e lavagem podem gerar cerca de 100 L de efluentes para cada 300 L de biodiesel.²

O descarte de efluentes em corpos receptores naturais precisa atender aos níveis adequados de teor de óleos e graxas em água (TOG), definidos por resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, Resolução n.º. 430 de 2011. Nesta, os limites diários permitidos para o lançamento de água contendo óleos vegetais não deve ultrapassar 50 ppm.³

A maioria das plantas industriais de biodiesel é projetada com reatores em batelada, onde a reação de transesterificação de triacilglicerídeos ocorre pela adição de quantidades estequiométricas de óleo, metanol (ou etanol) e catalizador em um tanque, sob aquecimento, no tempo mínimo de uma hora. Quando a reação se completa, a mistura reacional é colocada em repouso para que haja a separação entre uma camada de biodiesel e uma camada de glicerol, que é drenada. A camada de biodiesel segue para purificação em um processo de lavagem.^{4,5} A água utilizada na purificação do biodiesel pode conter resíduos do óleo, como triacilglicerídeos e diacilglicerídeos, álcool

que não reagiu, ácidos graxos, glicerina, sabão, sais de potássio ou de sódio, carotenóides e outras substâncias residuais específicas da biomassa utilizada.^{6,7}

Dependendo da especificidade do processo uma quantidade relevante de ácidos graxos pode estar presente na água produzida. No óleo de soja, por exemplo, estão presentes frações expressivas do ácido linolênico (13%), ácido linoleico (45%), ácido oleico (21%) e ácidos saturados (17%).⁸ A estrutura dessas substâncias merece atenção quanto ao estudo do comportamento de fases de emulsões de óleo de soja em água e quanto à determinação do teor de óleos e graxas em água (TOG). Ácidos graxos e alguns carotenóides presentes nos óleos vegetais possuem estrutura com propriedades anfifílicas,⁹ como representado na Figura 1, tendo estruturas semelhantes às dos surfactantes (uma cabeça polar e uma cadeia hidrocarbônica apolar).

Em regime de escoamento turbulento, como ocorre nos processos de lavagem do biodiesel, os surfactantes diminuem a tensão

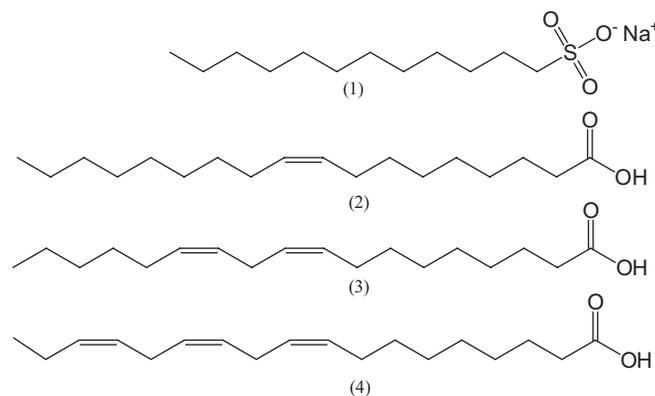


Figura 1. Substâncias anfifílicas: (1) surfactante lauril sulfato de sódio; principais ácidos graxos presentes no óleo de soja: (2) ácido oleico, (3) ácido linoleico e (4) ácido linolênico

*e-mail: rpfelix@inmetro.gov.br

superficial ou interfacial e promovem a formação de emulsões ou microemulsões.¹⁰

Dentre as técnicas de determinação de TOG,¹¹⁻¹⁵ a técnica de espectroscopia na região de infravermelho é bastante utilizada, porém, apresenta limitações como a necessidade de extração com solvente específico, o tetracloroetileno. Segundo Kaloudis,¹⁶ a extração de óleos e graxas consome 90 mL de solvente para 1 L de amostra e a preparação para análises consome 100 mL de solvente para 1 mL de material extraído. O uso do solvente onera o processo e eleva os teores de resíduos. Kaloudis ressalta, ainda, que métodos ópticos são ineficientes para amostras turvas devido ao espalhamento da radiação.

Por outro lado, a técnica de ultrassom apresenta vantagens em relação à espectroscopia na região de infravermelho e possibilita a análise direta das amostras, incluindo amostras turvas, sendo uma técnica amigavelmente ecológica, pois não há necessidade de extração e preparação.¹⁷⁻²² Além disso, dispensa o uso de solventes orgânicos, reduzindo os resíduos do processo de medição. O uso de apenas alguns parâmetros de ultrassom, tais como velocidade de propagação ou atenuação de ondas que podem fornecer informações sobre o TOG em água nos efluentes de processos.

Neste trabalho, foi realizado um estudo de viabilidade de uma técnica ultrassônica para avaliar a concentração de óleo vegetal em água na região próxima do limite inferior demandado por lei. A técnica poderá ser utilizada em efluentes de plantas industriais para fabricação de biocombustíveis, particularmente biodiesel.

Tensão superficial e estabilização de emulsões

A estabilidade de emulsões depende fortemente da atividade dos surfactantes na interface. A interface é uma região na qual as propriedades físico-químicas são particularmente diferentes daquelas mesmas propriedades presentes nos dois meios, separadamente.

A convenção de Gibbs para uma interface possibilitou introduzir o conceito de tensão superficial ou interfacial, desenvolvida a partir da Equação 1, conhecida como equação de Gibbs-Duhem.¹⁷

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad (1)$$

em que dG^σ é um elemento infinitesimal de energia livre na superfície; S^σ é a entropia da superfície; dT é um elemento infinitesimal de temperatura; A é a área da superfície; $d\gamma$ é um elemento infinitesimal de tensão superficial e n_i é o número de moles do componente i com potencial químico infinitesimal $d\mu_i$.

A tensão superficial (γ) pode ser descrita como a quantidade de energia livre por unidade de área a uma data temperatura, pressão e composição constantes, como representado pela Equação 2.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{P, T, n_i} \quad (2)$$

O aumento da tensão ocorre em resposta à diminuição da área da interface. Naturalmente, o decréscimo da área é resultado de um arranjo das moléculas para minimizar as forças repulsivas na interface. Dessa forma, a interface atua como se fosse um filme elástico esticado.²³

A adsorção de surfactantes em uma monocamada superficial promove a elevação da energia livre da superfície, pois a área superficial aumenta como resultado de um novo arranjo para minimizar as interações repulsivas entre as moléculas polares de um líquido e a cadeia lipofílica do surfactante.

A redução da tensão superficial possibilita que uma fase molhe a outra e melhore a difusão entre elas. Entretanto, o acúmulo de surfactantes na superfície ocorre apenas até que todos os sítios de adsorção disponíveis sejam ocupados, atingindo uma concentração micelar crítica (CMC).²⁴

Nas emulsões de óleo em água (O/A) a fase oleosa fica dispersa na fase aquosa, de tal modo que o óleo fica retido em estruturas globulares ou pseudoglobulares, chamadas de micelas, formadas e estabilizadas devido à atividade tensoativa que algumas substâncias apresentam. Isto ocorre a partir da CMC, nível de concentração no qual as moléculas de surfactantes não se acumulam mais na superfície e migram para a parte mais interna do líquido formando micelas,²⁵ como representado na Figura 2.

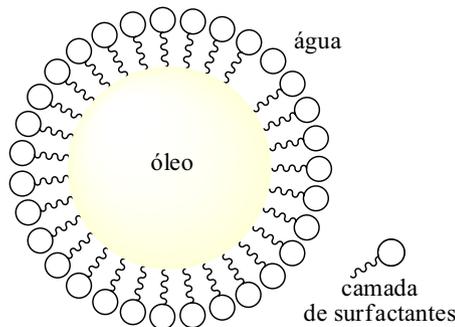


Figura 2. Representação de uma micela globular

A configuração micelar em uma fase aquosa consiste na interação entre a parte polar das moléculas surfactantes com as moléculas de água e a parte apolar entre as cadeias hidrocarbônicas dos surfactantes formando partículas esféricas ou elipsoidais, que podem possuir diâmetros de 100 μm a 10 μm nas emulsões e menores de 0,1 μm nas microemulsões. Essas partículas conferem ao líquido características de uma suspensão coloidal.²⁶

Nos estudos de sistemas emulsionados é necessário otimizar a composição química que confere maior estabilidade, a fim de se evitar a coalescência das micelas e possibilitar que os ensaios sejam feitos em condições de repetibilidade. Isto pode ser feito por meio do estudo de diagramas de fases ternário²⁷ água, óleo e surfactante ou pelo estudo de comportamento de fases de diagramas pseudoternários,²⁸ a fim de se definir uma composição na qual as micelas permaneçam estáveis durante todo o experimento. Nos métodos de análise de emulsões por ultrassom, este sistema atua como obstáculo à onda ultrassônica, alterando os parâmetros monitorados.²⁹

Medições por ultrassom

O ultrassom compreende um tipo de onda acústica capaz de transportar energia vibracional com frequências superiores a 20 kHz, isto é, fora dos limites da audição humana (20 Hz a 20 KHz). São ondas mecânicas e podem ser produzidas em virtude das propriedades piezelétricas que alguns materiais exibem ao gerar uma deformação como resposta a uma diferença de potencial aplicada. Quando a onda ultrassônica atravessa um meio, o deslocamento de partículas ou moléculas de suas configurações normais promove o aparecimento de uma força elástica interna restauradora, que numa sinergia à inércia do sistema torna o material capaz de entrar em movimento oscilatório, transmitindo energia e alterando a magnitude de parâmetros ultrassônicos.³⁰

Atualmente, existe uma ampla literatura de técnicas de ultrassom utilizadas em ensaios não destrutivos em líquidos e suspensões. A utilização de ensaios não destrutivos para medir a concentração de partículas é altamente visada na indústria por ser não intrusiva e não invasiva, não interferindo na produção durante o processo no qual o material está inserido.^{31,32} Por esse motivo, o ultrassom representa uma grande vantagem em relação às técnicas tradicionais para medir o TOG nas águas oriundas de processos de extração de óleos e biocombustíveis.

Ultrassom na medição de TOG

Ultrassom como ferramenta metrológica tem diversas aplicações na área da saúde,¹⁷ industrial,¹⁸ e mesmo em análises químicas específicas.¹⁹ As vantagens são as mesmas nas diversas aplicações, a saber: rapidez, baixo custo, não invasão do meio analisado e grande repetibilidade. Embora seja possível usar ultrassom para medir emulsões,²⁰ incluindo teores de óleos e graxas em água, até o momento não havia sido feito um esforço para se estabelecer em bases metrológicas a sensibilidade da técnica. O presente trabalho pretende preencher esta lacuna. Para tanto, foram escolhidos como parâmetros ultrassônicos a velocidade de propagação e atenuação ultrassônica.

Velocidade de propagação e atenuação de ondas de ultrassom

A onda de ultrassom se propaga de forma semelhante à propagação da onda eletromagnética, em um caminho retilíneo a partir de uma fonte. Em um meio homogêneo ocorrem perdas de energia por absorção sonora que são ainda mais pronunciadas nos meios heterogêneos, como emulsões ou suspensões. O deslocamento dos parâmetros de tempo de voo e amplitude possibilitam inferir a velocidade e a atenuação da onda de ultrassom ao percorrer um meio.^{33,34} A velocidade de propagação pode ser expressa pela Equação 3.

$$v = \frac{c_{H_2O} \cdot \Gamma_{H_2O}}{\Gamma_{OA}} \quad [\text{m s}^{-1}] \quad (3)$$

em que c_{H_2O} é a velocidade de propagação da água em m/s, Γ_{H_2O} é o intervalo de tempo em que a onda percorre a célula contendo água, e Γ_{OA} é o intervalo de tempo em que a onda percorre a amostra. Mas a velocidade de propagação na água, c_{H_2O} , é descrita na Equação 4 como uma função de temperatura²⁰

$$c_{H_2O} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (4)$$

em que A, B e C são constantes. E a atenuação de ultrassom pode ser expressa pela Equação 5

$$AT_E = \frac{20 \cdot \log\left(\frac{V_{H_2O}}{V_{OA}}\right)}{X_E} \quad [\text{dB cm}^{-1}] \quad (5)$$

em que $\frac{V_{H_2O}}{V_{OA}}$ é a razão dos sinais de amplitude entre a água e a amostra, respectivamente, e X_E é a espessura da amostra.

PARTE EXPERIMENTAL

Comportamento de fases

Construção de diagramas de fases

Para estudar o comportamento de fases de sistemas pseudoternários, foram preparados os seguintes componentes: A uma emulsão contendo óleo de soja: glicerol: água deionizada na proporção de 1:3:6, respectivamente, B uma solução aquosa com 0,05% de cloreto de sódio (NaCl) e C três soluções aquosas do surfactante lauril sulfato de sódio (SLS) em três níveis de concentração (0,10%; 0,05% e 0,0025%). A emulsão A foi preparada usando um agitador tipo vórtex com velocidade de rotação de 2 800 rpm, no tempo de cinco minutos. Em seguida, foram preparadas 10 frações analíticas dos componentes A e B. Cada fração foi titulada pela solução C em um nível de concentração. O ponto final da titulação foi anotado no momento do aparecimento de turbidez. Todos os pontos titulados foram plotados em diagramas pseudoternários.

Medição da atenuação de ultrassom

Preparação de amostras para a curva analítica

Foi preparada uma emulsão com 3000 ppm de óleo de soja, 500 ppm de SLS e 250 ppm de NaCl utilizando um agitador tipo vórtex, com velocidade de 2800 rpm, por cinco minutos e diluída para seis níveis de TOG: 240, 180, 160, 120, 60, 30 e 15 ppm. As frações de TOG foram deixadas em repouso pelo tempo mínimo de 24 h. Uma amostra de água deionizada foi usada como líquido de referência.

Configuração experimental

As amostras de TOG foram analisadas pelo método de emissão e recepção de ultrassom. Neste procedimento, dois transdutores de ultrassom de frequência nominal de 15 MHz e diâmetro 12,5 mm (Panametrics-NDT - Olympus Corporation, Japan) são alinhados, verticalmente, entre a célula que contém a amostra, cuja configuração está representada na Figura 3. O Gerador de funções A (Agilent 33250A/80 MHz) emite o sinal elétrico para o transdutor emissor B, que converte o sinal elétrico em ondas mecânicas, as quais atravessam a amostra C e atingem o transdutor receptor D, sendo novamente convertidas em sinal elétrico que é digitalizado pelo osciloscópio E (Agilent DSO-X 3012A/100MHz). A temperatura é monitorada pelo termopar ligado a um modo de aquisição de dados F (Agilent 34970A).

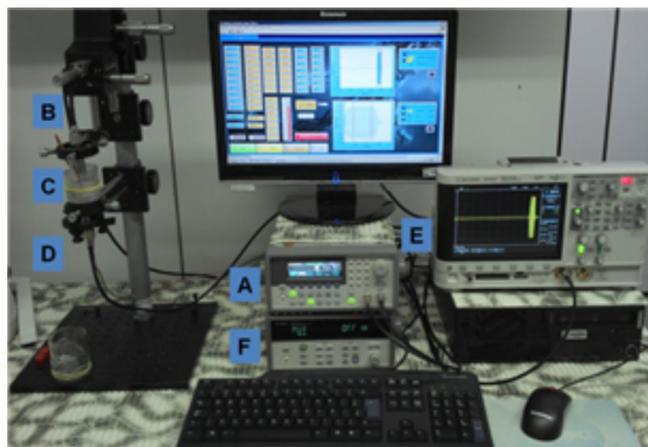


Figura 3. Configuração experimental do método de emissão e recepção de ultrassom

Aquisição dos dados

A aquisição dos parâmetros tempo de voo e amplitude da onda ultrassônica foi realizada por um software desenvolvido no Laboratório de Ultrassom do Inmetro, na plataforma LABVIEW®. Os dados foram utilizados para cálculo da velocidade e atenuação de ultrassom em cinco replicatas com incerteza de medição associada em cada nível de concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento de fases dos pseudoternários

A construção de diagramas de fases possibilitou aperfeiçoar uma composição química, na qual foi observada uma região monofásica maior e mais estável, fixando-se a composição da emulsão de óleo de soja e da solução de NaCl. Conforme observado na Figura 4, apenas a composição inicial do surfactante SLS foi modificada a cada diagrama, gerando regiões monofásicas representadas pelas áreas escuras (em vermelho).

A maior região de emulsão na área escura do diagrama com 0,025% de SLS pode ser atribuída a uma melhor estabilização

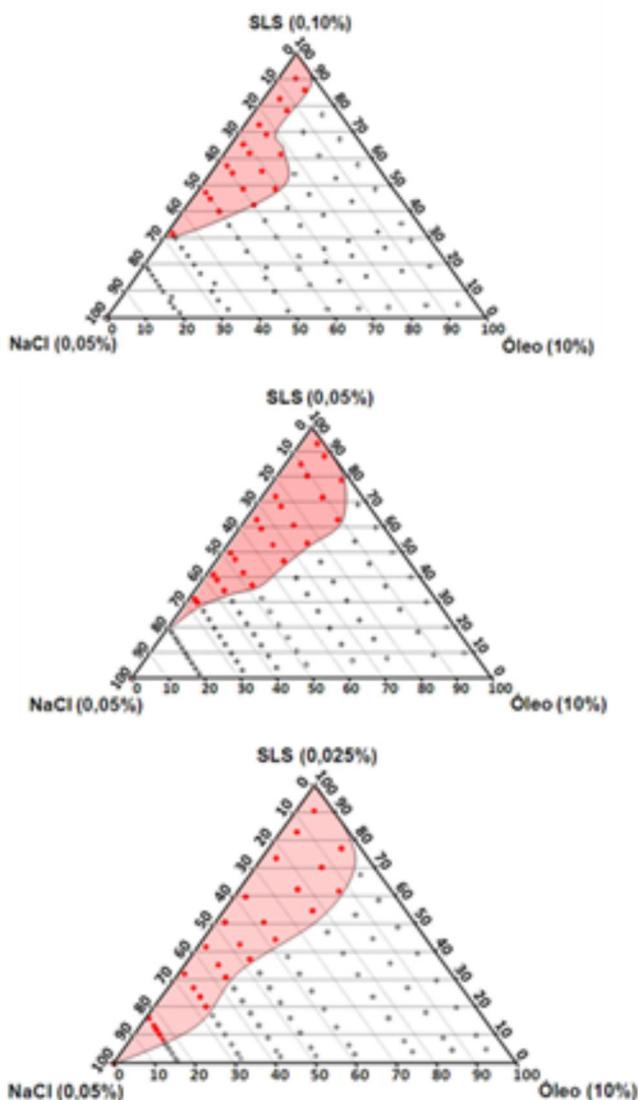


Figura 4. Diagramas pseudoternários de óleo de soja/SLS/NaCl

em função da contribuição de ácidos graxos na redução da tensão superficial e pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas de glicerol e água. A presença desses ácidos graxos pode afetar a esfericidade na formação das micelas, pois as insaturações *cis*, comum nos óleos vegetais, dificultam a sobreposição das cadeias hidrocarbônicas e podem alterar a estrutura organizacional dos agregados surfactantes, que é muito dependente da camada que separa as fases.³⁵

O efeito da adição do eletrólito cloreto de sódio é um fator importante para o aumento da estabilidade da emulsão, já que os cátions de sódio estabilizam as cargas aniônicas do SLS, favorecendo o equilíbrio de forças coulombianas,³⁶ bem como o aumento da força iônica. Desta forma, é possível estabelecer um melhor equilíbrio intermicelar nos sistemas emulsionados ou microemulsionados.³⁷

Velocidade de propagação

A faixa de concentração das amostras de TOG entre 15 a 240 ppm apresentou sensibilidade muito baixa ao tempo de vôo da onda ultrassônica, sendo ineficiente para gerar respostas metrologicamente confiáveis. A velocidade de propagação depende fortemente da elasticidade e da densidade do meio.³⁸ Como os níveis de concentração estudados são muito pequenos, não há modificações relevantes na

elasticidade ou na densidade entre as amostras de TOG e o líquido de referência (água deionizada).

Atenuação

A atenuação de ondas ultrassônicas depende da distância percorrida pela onda. A fim de otimizar um espaçamento entre os transdutores, capaz de gerar uma resposta metrologicamente confiável, foi realizada uma varredura da amplitude e da distância vertical entre os transdutores. A atenuação é uma função logarítmica da razão entre a amplitude da água e a amplitude da amostra. Ao percorrer grandes deslocamentos, a atenuação mais acentuada faz com que os valores medidos sejam muito pequenos. Observou-se empiricamente que distâncias inferiores a 3 cm resultam em sinais com melhor relação sinal/ruído, portanto mais facilmente detectáveis e mensuráveis. Para os experimentos deste trabalho foi escolhido o afastamento de 2,7 cm para a construção de uma curva analítica.

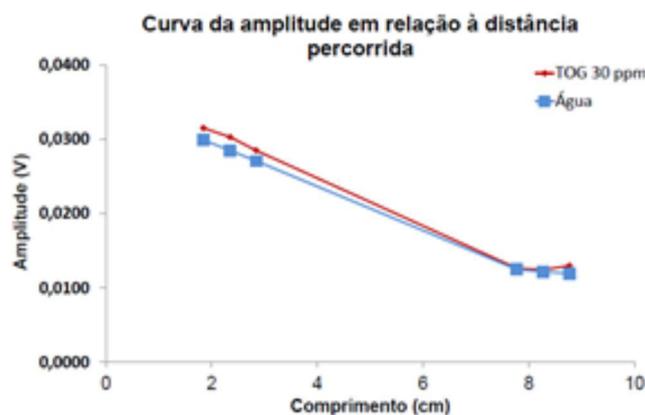


Figura 5. Dependência das amplitudes em relação a distância entre os transdutores

Os deslocamentos dos valores de amplitude da onda ultrassônica entre os seis níveis de concentração estudados propiciaram a construção de uma curva analítica, representada na Figura 6, na qual é possível observar que a atenuação depende linearmente do TOG em água, tendo suas incertezas de medição associadas, em cada nível, pelas barras verticais.

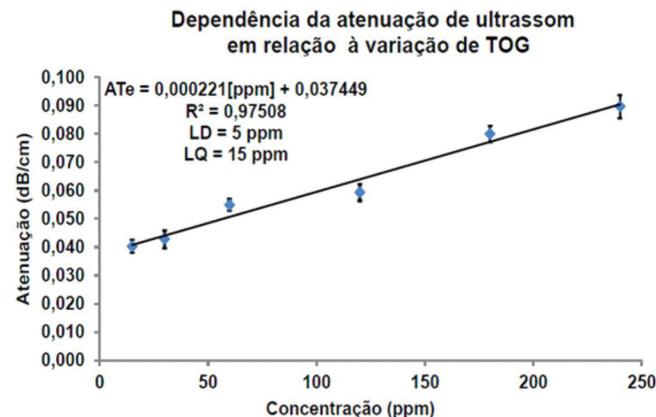


Figura 6. Curva analítica da atenuação ultrassônica

Incerteza de medição

A incerteza de medição é um parâmetro positivo que fornece características da dispersão dos valores de um mensurando.³⁹ No presente trabalho, a incerteza foi calculada em conformidade com o Guia de Expressão para a Incerteza de Medição– GUM,⁴⁰ que

recomenda uma estimativa pela avaliação da incerteza de medição dos Tipo A e B. Especificamente, a incerteza Tipo A é estimada por uma distribuição estatística de uma série de medições, caracterizadas por desvios-padrão. Na avaliação do Tipo B foram levadas em consideração as informações de precisão dos manuais dos instrumentos, tendo sido estimadas como uma da incerteza de medição. A declaração da incerteza de medição é feita com a combinação das variâncias Tipo A e B conforme as expressões do GUM.

Cálculo de incerteza de medição

O cálculo da incerteza de medição é realizado a partir da Equação 6 do mensurando atenuação (ATe)

$$ATE = \frac{20 \cdot \log\left(\frac{v_{H_2O}}{v_{TOG}}\right)}{x} \quad (6)$$

em que ATE é a atenuação de ultrassom, v_{H_2O} é a amplitude média de 10 ciclos homogêneos da onda de ultrassom na água, v_{TOG} é a amplitude média de 10 ciclos homogêneos da onda de ultrassom na amostra. A incerteza combinada da atenuação pode ser calculada pela Equação 7

$$ucATE = \sqrt{\left(\frac{\partial AT_E}{\partial v_{H_2O}} \cdot u_{v_{H_2O}}\right)^2 + \left(\frac{\partial AT_E}{\partial v_{TOG}} \cdot u_{v_{TOG}}\right)^2 + \left(\frac{\partial AT_E}{\partial x} \cdot u_x\right)^2 + \left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right)^2} \quad (7)$$

em que $u_{v_{H_2O}}$, $u_{v_{TOG}}$, $u_{T_{H_2O}}$ e $u_{T_{TOG}}$ representam as estimativas Tipo B de incerteza de medição da amplitude de onda de ultrassom na água, da amplitude de onda de ultrassom na amostra e do espaço percorrido pela onda de ultrassom, respectivamente; e o quarto termo da Equação 7 é uma estimativa Tipo A da incerteza de medição, em que s representa o desvio padrão da amplitude de ultrassom na amostra de um conjunto N de 5 replicatas.

A incerteza de medição precisa ser ponderada por um fator multiplicador k , levando-se em consideração uma distribuição- t com $\nu = \nu_{eff}$ graus de liberdade efetivos $\nu = \nu_{eff}$ e probabilidade p de 0,95.

Os graus de liberdade efetivos, ν_{eff} , são obtidos pela Equação 8

$$\nu_{eff} = \frac{ucATE^4}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u_i(x)^4}{N-1}\right)} \quad (8)$$

em que $ucATE$ é a incerteza combinada da atenuação, $u_i(x)$ é a estimativa tipo A de incerteza de medição do componente i . Isto nos permite calcular a incerteza de medição expandida, $UATE$, definida pela Equação 9.

$$UV = k \cdot ucATE \quad (9)$$

Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ)^{41,42} foram calculados a partir de um conjunto de 5 medições do branco de amostras (amplitude da água), considerando uma distribuição- t em um intervalo de confiança de 97,5% para o LD e 99,5% para o LQ, de acordo com as Equações 10 e 11

$$LD = \frac{(\bar{x} + t_{(0,975;4)} \cdot s)}{Sm} \quad (10)$$

$$LQ = \frac{(\bar{x} + t_{(0,995;4)} \cdot s)}{Sm} \quad (11)$$

em que \bar{x} é a amplitude média de uma série de 5 medições do branco

de amostra, s é o desvio padrão, e Sm é o coeficiente angular da curva analítica que representa a sensibilidade do método; O menor valor do TOG que pode ser distinguido em uma amostra de água, LD, é de 41 ppm e o menor valor que pode ser quantificado pelo método, LQ, é de 67 ppm.

Linearidade

Conforme a Figura 7 mostra, a dispersão dos resíduos do modelo linear não apresenta uma tendência (linear, polinomial, exponencial, dentre outros). Isto significa que a variância residual é realmente aleatória e que o modelo linear consegue fornecer dados metrologicamente confiáveis entre as suas variáveis.⁴³

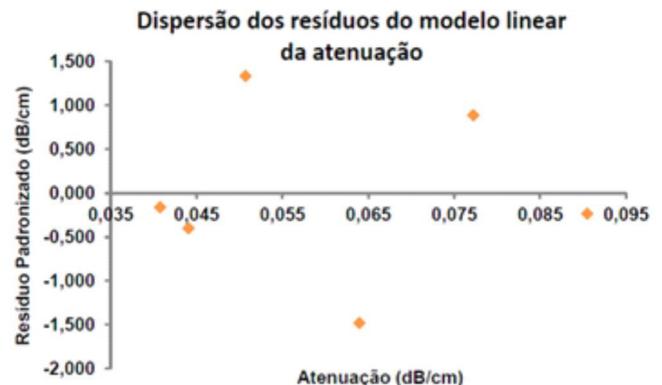


Figura 7. Avaliação dos resíduos da equação linear

CONCLUSÃO

Foi desenvolvida e validada uma técnica para analisar teores de óleo e graxa em água utilizando-se os parâmetros ultrassônicos Velocidade de Propagação e Atenuação. A técnica foi estudada na região limite estabelecido por lei para os efluentes de plantas industriais de fabricação de biocombustíveis.³ O uso de ultrassom em aplicações metrológicas não é recente, inclusive para medir emulsões.²⁰ Entretanto, não está disponível na literatura um estudo dos parâmetros metrológicos fundamentais, tais como incerteza de medição, limite de detecção, limite de quantificação e linearidade do emprego do ultrassom para esta finalidade.

Uma dificuldade técnica deste estudo foi estabelecer emulsões estáveis em concentrações próximas ao limite estabelecido por lei. Para tanto, foi estudado de forma sistemática o comportamento de fases dos pseudoternários de óleo de soja, cloreto de sódio e lauril sulfato de sódio. Estes estudos possibilitaram a formulação de uma amostra de emulsão cuja composição otimizada com 10% do óleo, 500 ppm do eletrólito e 250 ppm do surfactante demonstrou maior estabilidade. Dessa forma, os ensaios puderam ser realizados em condições de repetibilidade com diluições da amostra dentro da região monofásica do diagrama. Os resultados demonstraram que a velocidade de propagação não produz respostas satisfatórias com a variação dos níveis de concentração por causa da semelhança das propriedades elásticas entre os líquidos. Entretanto, a atenuação de ultrassom mostrou-se um bom parâmetro para avaliar o teor de óleos e graxas (TOG) em efluentes de processos industriais. A justificativa é dada pela atenuação que responde linearmente à variação de TOG, com sensibilidade de $2,2 \times 10^3$ dB cm¹ ppm⁻¹, bem como pela linearidade verificada pela dispersão dos resíduos do modelo linear, demonstrando que a variância residual é, de fato, aleatória, sendo considerado um modelo adequado. A incerteza de medição foi estimada em cada um dos seis níveis de concentração estudados, tornando possível a construção de uma curva analítica capaz de fornecer respostas com

qualidade metrológica para determinar a concentração de TOG em água na faixa de 15 a 240 ppm, tendo em vista o LD definido em 41 ppm e o LQ em 67 ppm. Desta forma, o método desenvolvido está sendo indicado para a determinação de TOG em efluentes do biodiesel e como triagem de métodos químicos com maior sensibilidade para determinar esse parâmetro nas proximidades do seu limite previsto por resolução do Conama³ (50 ppm para óleos vegetais).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq (Processo 310.392/2014-4) e à Faperj (Processo E-26/201.563/2014).

REFERÊNCIAS

1. <http://www.anp.gov.br>. Acessada em Julho 2015.
2. Farmaki, E.; Dimitrou, K.; Kaloudis, T.; Thanasoulas, N.; Kousouris, L.; Tzoumerkas, F.; *Desalination*, **2007**, *210*, 52.
3. <http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>. Acessada em Julho 2015.
4. Boucher, M.; Parnas, R.; Weed, C.; *US pat 7,544,830* **2008**.
5. Meneses, J. M.; Vasconcelos, R. F.; Fernandes, T. F.; Araújo, G. T.; *Quim. Nova*, **2012**, *35*, 235.
6. Singh, S. P.; Dipti Singh, D.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 200.
7. Lima, S. O.; Viana, L. C.; Santana, F. R. T.; Zucoloto, S.; Albuquerque Jr., R. L.; Gomes, M. Z.; *Acta Cirúrgica Brasileira* **2012**, *27*, 71.
8. Kim, W. W.; Rho, H. S.; Hong, Y. D.; Yeom, M. H.; Shin, S. S.; Yi, J. G.; Lee, M.; Park, H. Y.; Cho, D. H.; *Molecules* (**2013**), doi:10.3390/molecules181114448.
9. Depoot, K. J. M.; Boutique, J-P.; *US pat 9,618,132* **1996**.
10. Ambrósio, C. L. B.; Campos, F. A. C. S.; Faro, Z. P.; *Revista Nutrição* **2006**, *19*, 233.
11. Pal, R.; *Colloids Surf., A* **1994**, *84*, 141.
12. Zhao, A.; Ningde, J.; Lusheng, Z.; Zhongke, G.; *Measurement* **2014**, *49*, 153.
13. Bruvik, E. M.; Hjertaker, B. T.; Folgerø, K.; Meyer, S. K.; *Meas. Sci. Technol.* (**2012**), doi: 10.1088/0957-0233/23/12/125303.
14. Abel, P. B.; Eppell, S. J.; Walker, A. M.; Zypman, F. R.; *Measurement* **2015**, *61*, 67.
15. Streck, L.; Santos, K. S. C. R.; Fernandes-Pedrosa, M. F.; Silva-Junior, A. A.; Oliveira, A. G.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1459.
16. Kaloudis, F. E.; *Desalination* **2007**, *210*, 52.
17. Petrella, L. I.; Maggi, L. E.; Souza, R. M.; Alvarenga, A. V.; Costa-Félix, R. P. B.; *Ultrasonics* **2014**, *54*, 1476. DOI:10.1016/j.ultras.2014.04.018.
18. Silva, C. E. R.; Alvarenga, A. V.; Costa-Felix, R. P. B.; *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **2012**, *59*, 2338.
19. Figueiredo, M. K-K; Costa-Felix, R. P. B.; Maggi, L. E.; Alvarenga, A. V.; Romeiro, G. A.; *Fuel* **2012**, *91*, 209.
20. Saggin, R.; Coupland, J. N.; *J. Food Eng.* **2004**, *65*, 49.
21. McClements, D. J.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37*, 33.
22. Mortimer, R. G.; *Physical chemistry*, 3rd ed, Elsevier Academic Press: Oxford, 2008.
23. Macedo, H.; *Um estudo dirigido sobre eletroquímica, cinética, átomos, moléculas e núcleo, fenômenos de transporte e superfície*. Editora da USP: São Paulo, 1975.
24. Tadros, F. T.; *Applied surfactants: principle and applications*, Wiley VCH: Wokinghan, 2005.
25. Castro Dantas, T. N.; Vale, T. Y. F.; Dantas Neto, A. A.; Scatena Jr., H.; Moura, M. C. P. A.; *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 81.
26. Curbelo, F. D. S.; Santanna, V. C.; Barros Neto, E. L.; Dutra Junior, T. V.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Garnica, A. I. C.; *Colloids Surf., A* **2007**, *293*, 1.
27. Graham, D. J.; Midgley, N. G.; *Earth Surf. Processes Landforms* **2000**, *25*, 1473.
28. Liu, L.; Tian, S.; Ning P.; *J. Environ. Sci.* **2010**, *22*, 271.
29. Weser, R.; Wöckel, S.; Wessely, B.; Hempel U.; *Ultrasonic* **2013**, *52*, 706.
30. Kinsler, L. E.; Frey, A. R.; Coppens, A. B.; Sanders, J. V.; *Fundamentals of acoustic*, 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 2000.
31. Figueiredo, M. K. K.; Romeiro, G. A.; Damasceno, R. N.; Davila, L. A.; Franco, A. P.; *Fuel (Guildford)* **2009**, *88*, 2193.
32. Figueiredo, M. K. K.; Costa-Félix, R. P. B.; Alvarenga, A. V.; Maggi, L. E.; Romeiro, G. A.; Portilho, M. F.; *Produto e Produção* **2010**, *11*, 55.
33. NPL (National Physical Laboratory); *Underwater Acoustics, Technical Guides – Speed of sound in pure water*, Middlesex, TW11 0LW, Teddington: 2000.
34. Babick, F.; Hinze, F.; Ripperger, S.; *Colloids Surf., A* **2000**, *172*, 33.
35. Rossi, C. G. F. T.; Scatena Jr., H.; Maciel, M. A. M.; Dantas, T. N. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1128.
36. Rozainil, M. Z. H.; *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (2012), doi: 10.1155/2012/839074.
37. Polizelli, M. A.; Santos, A. L.; Feitosa, E.; *Colloids Surf., A* **2008**, *315*, 130.
38. Awad, T. S.; Moharram, H. A.; Shaltout, O. E.; Asker, D.; Youssef, M. M.; *Food Res. Int.* **2012**, *48*, 410.
39. Inmetro; *Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012)*, 3^a ed., INMETRO: Duque de Caxias, 2012.
40. Inmetro; *Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição (GUM 2008)*, INMETRO/CICMA/SEPIN: Duque de Caxias, 2012.
41. Inmetro; *Orientações sobre validação de métodos analíticos*, 4^a revisão, DOQ-CGCRE-008, Duque de Caxias, 2011.
42. Burin, R.; Burin, V. M.; Taha, P.; Bordignon-Luiz, M. T.; *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2008**, *28*, 973.
43. Pereira Netto, A. D.; Krauss, T. M.; Cunha, I. F.; Rego, E. C. P.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, *176*, 57.