

USO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA PURIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA VISANDO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

USE OF NATURAL ADSORVENTS FOR PURIFICATION OF FRYING OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION

Thais Caliman Catelan¹, Ana Nery Furlan Mendes²

¹ Universidade Federal do Espírito Santo;

² graduada em Química Industrial e Bacharelado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutorado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com período sanduíche na Universitat Autònoma de Barcelona. Atualmente docente na Universidade Federal do Espírito Santo e membro do corpo docente permanente do Programa de Pós Graduação em Ensino na Educação Básica (PPGEEB).

Recebido em: 02/02/2018 - Aprovado em: 13/04/2018 - Disponibilizado em: 15/08/2018

RESUMO: A preocupação com o meio ambiente e a necessidade de redução dos níveis de poluição são fatores que têm contribuído para a busca de combustíveis alternativos aos derivados de petróleo. Entre as alternativas encontradas, destaca-se o biodiesel como fonte de energia. A reciclagem de resíduos surge como um meio de reutilização de matéria-prima barata, utilizando o óleo de fritura para a produção de biodiesel e um bioadsorvente no processo de tratamento desse óleo. Neste trabalho, estudou-se a eficiência do bagaço da cana de açúcar (BC) e da casca de café (CC) no tratamento do óleo de fritura para a produção do biodiesel por meio da reação de transesterificação básica.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de fritura, casca de café, bagaço da cana de açúcar, transesterificação, biodiesel.

ABSTRACT: Concern about the environment and the need to reduce pollution levels are factors that contribute to the search for alternative fuels to petroleum products. Among the alternatives found, biodiesel stands out as an energy source. Waste recycling appears as a means of reusing cheap raw material, use-frying oil for a biodiesel production and a bio-adsorbent in the oil treatment process. In this work, the efficiency of sugarcane bagasse (BC) and coffee husk (CC) in the treatment of frying oil for the production of biodiesel by means of the basic transesterification reaction.

KEYWORDS: Frying oil, coffee husk, sugarcane bagasse, transesterification, biodiesel.

INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados sobre os aspectos tecnológicos da produção de biodiesel, utilizando-se óleos vegetais novos ou residuais, diferentes tipos de processo (catálise

enzimática, álcoois supercríticos, metais complexos, reações de transesterificação com catálise ácida e básica) e diferentes tipos de álcoois. (COSTA NETO et al., 2000).

A reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam “matérias-primas” de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes (COSTA NETO et al, 2000). Assim, a utilização do óleo de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel tem sido bastante estudada visando a reutilização do mesmo.

O biodiesel é considerado uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras, compostos em grande parte de triacilglicerídeos (MEHER, 2006). Devido às reações de hidrólise e oxidação que ocorrem a altas temperaturas, o óleo de fritura sofre alteração em sua coloração e viscosidade, além de apresentar um alto teor de ácidos graxos livres e ácidos carboxílicos de cadeia curta, mostrando assim, um alto índice de acidez. Este aumento do índice de acidez no óleo de fritura diminui a eficiência do processo de produção de biodiesel obtido via transesterificação, pois pode levar à formação de sabão e reduzir o rendimento da reação devido ao consumo do catalisador básico (por exemplo, KOH) (MANIQUE, 2011; SILVA et al, 2013; BOTTON et al, 2012).

Existem diferentes maneiras de reduzir a coloração e a acidez do óleo de fritura. Dentre elas destacam-se o craqueamento térmico para a redução da acidez (BOTTON et al., 2012) e o uso de adsorventes para a redução tanto da coloração como da acidez (COSTA NETO e FREITAS, 1996; TOSE e SOARES, 2011).

O café, produto agrícola de maior relevância para a economia do Brasil, gera, em sua cadeia produtiva e industrial, quantidades apreciáveis de resíduos. Dependendo do tipo de beneficiamento a que o café é submetido (processo a seco ou a úmido), o material carbonáceo remanescente (polpa e casca da fruta, película prateada e pergaminho) é separado em várias categorias de subprodutos que, atualmente, são de pouca ou nenhuma utilização rentável (OLIVEIRA, 2009).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e o crescimento do setor sucroalcooleiro tem potencializado a geração de grandes quantidades de resíduos. O bagaço de cana é considerado o maior resíduo da agricultura brasileira, tendo como principal utilização a cogeração de energia. No entanto, ainda sobram toneladas de bagaço de cana de

açúcar que são descartadas inadequadamente fato que tem incentivado a pesquisa de novas alternativas para sua aplicação (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

Neste trabalho apresentam-se os resultados obtidos no tratamento do óleo de fritura utilizando a CC e o BC como material bioadsorvente, visando diminuir o índice de acidez e clarificar este óleo residual para sua posterior utilização na produção de biodiesel.

METODOLOGIA

As atividades experimentais deste trabalho foram desenvolvidas nos laboratórios de pesquisa localizados no CEUNES em São Mateus – ES.

1 TRATAMENTO DA CASCA DE CAFÉ E DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

A casca de café (CC) foi doada por agricultores da região de São Mateus – ES. Primeiramente a CC foi lavada cerca de 20 vezes com água quente e 20 vezes com água fria, alternando a água quente e fria, até que a CC não liberasse mais tinta na água fria, e por último, 2 vezes com água destilada quente e mais 2 vezes com água destilada fria. A CC lavada foi seca em estufa à 100°C até massa constante. Em seguida, o material foi triturado e peneirado usando-se três peneiras granulométricas com aberturas de malhas de 28, 35 e 42 mesh.

O bagaço da cana foi submetido a uma lavagem com água destilada abundante para completa retirada de resíduos e sacarose, posteriormente, o mesmo foi seco em estufa à 100°C até massa constante. Em seguida o BC foi triturado e peneirado usando-se três peneiras granulométricas com aberturas de malhas de 28, 35 e 42 mesh.

2 TRATAMENTO DA CC E DO BC COM SOLUÇÃO ÁCIDA E ALCALINA

As granulometrias da CC e do BC utilizadas para os tratamentos ácido e alcalino foram as que apresentaram os melhores resultados na purificação do óleo de fritura segundo o planejamento de experimentos. Os tratamentos foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Melo (2008), na qual os adsorventes foram submetidos a um processo de lavagem à temperatura ambiente com uma solução de NaOH 5% e com uma solução de HCl 5% por 48 horas, seguida de uma lavagem com água corrente e água destilada. Posteriormente, as biomassas foram secas em estufa à 100°C até massa constante.

3 TEOR DE CINZAS

O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma TAPPI T211 om-85 de acordo com a metodologia de Melo (2008). Primeiramente os cadinhos de porcelana foram aquecidos a

600°C por uma hora e resfriados em dessecador, até massa constante. Foram pesados, em triplicata, cerca de 1,0 g e procedeu-se a combustão a 600°C por 4 horas. As amostras calcinadas foram resfriadas em dessecador até massa constante. O teor de cinzas foi determinado através da equação 1:

$$\% \text{ de cinzas} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que, m_1 = massa de cinzas e m_2 = massa de CC seca.

4 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAFÉ E DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

4.1 MÉTODO DE BOEHM

O método de Boehm foi realizado de acordo com a metodologia de Gonsalves (2014) para estimar a quantidade de sítios ácidos totais (grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas) e básicos totais (grupos aminos) nas superfícies da CC e do BC. Para estimar a quantidade de sítios ácidos totais, 50 mg do adsorvente permaneceram em contato por 24 h, em recipiente fechado, com 20,0 mL de uma solução padrão de NaOH 0,050 mol.L⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado usando 20,0 mL de uma solução padrão de HCl 0,050 mol.L⁻¹ para estimar a quantidade de sítios básicos totais. Os frascos foram agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, 10,0 mL do sobrenadante de cada solução foi titulado com HCl padronizado 0,030 mol.L⁻¹ e com NaOH padronizado 0,030 mol.L⁻¹, respectivamente, para se obter quanto de base ou ácido foi neutralizado pelos grupos funcionais presentes no adsorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo o resultado expresso em mmol.g⁻¹.

4.2 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO NO PONTO DE CARGA ZERO

Utilizou-se a metodologia de Gonsalves (2014) para determinar os potenciais hidrogeniônicos no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das superfícies da CC e do BC, este foi estimado misturando-se 50 mg do adsorvente com 25,0 mL de soluções aquosas com os seguintes valores de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. O pH inicial em cada solução foi devidamente ajustado usando-se soluções diluídas de HCl e NaOH e com auxílio de um medidor de pH Tecnopon mPA - 210. Os frascos foram fechados e agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, o pH de cada solução foi novamente medido para obtenção do valor de pH final. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A análise foi realizada com as cinzas da CC e do BC utilizando o Difratorômetro Rigaku Agilent Technologies – Cary 630 FTIR variando o ângulo (2θ) de 5 à 100°.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Utilizou-se o equipamento Espectrofotômetro Agilent Technologies – Cary 630 FTIR, para caracterizar as superfícies das amostras sólidas de CC e de BC *in natura*, variando o comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} para realizar a espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier.

5 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO

O óleo de fritura utilizado foi obtido por doação de estabelecimentos comerciais de São Mateus – ES. Primeiramente o óleo de fritura passou por um processo de filtração, para eliminar restos de alimentos. Em seguida, realizou-se a secagem com sulfato de sódio de acordo com Portela (2010), e por fim filtrou-se a vácuo. Posteriormente, o óleo foi armazenado a baixas temperaturas e em frasco âmbar.

6 TRATAMENTO DO ÓLEO ATRAVÉS DA ADSORÇÃO

Utilizou-se o software Statistica para construir um planejamento experimental do tipo 3^k , totalizando 27 experimentos, para determinar as melhores condições do tratamento do óleo com os adsorventes. Para isso, foram realizados testes de adsorção utilizando as condições apresentadas na Tabela 1. Em um Erlenmeyer foram adicionados 30 g de óleo de fritura juntamente com o adsorvente. Foram testadas as frações mássicas de 1,0%, 2,0 % ou 3,0% de adsorvente com relação ao óleo que correspondem a 0,30, 0,60 ou 0,90 gramas, respectivamente. A mistura permaneceu sob agitação magnética em uma mesa agitadora do tipo Shaker (marca Solab, Modelo SL222) à temperatura ambiente por 30, 60 ou 90 minutos. Foi avaliado ainda o tamanho da partícula para adsorção (28, 35 ou 42 mesh).

Após determinar as condições ótimas do planejamento, estas foram empregadas na adsorção utilizando os adsorventes com tratamento ácido e básico (item 3.3) para verificar se o pH influenciava nos experimentos.

Tabela 1 – Planejamento de Experimentos para adsorção em óleo de fritura.

| Ensaio | Massa (g) | Tempo (minutos) | Mesh |
|--------|-----------|-----------------|------|
| 1 | 0,3 | 30 | 28 |
| 2 | 0,3 | 30 | 35 |
| 3 | 0,3 | 30 | 42 |
| 4 | 0,3 | 60 | 28 |
| 5 | 0,3 | 60 | 35 |
| 6 | 0,3 | 60 | 42 |
| 7 | 0,3 | 90 | 28 |
| 8 | 0,3 | 90 | 35 |
| 9 | 0,3 | 90 | 42 |
| 10 | 0,6 | 30 | 28 |
| 11 | 0,6 | 30 | 35 |
| 12 | 0,6 | 30 | 42 |
| 13 | 0,6 | 60 | 28 |
| 14 | 0,6 | 60 | 35 |
| 15 | 0,6 | 60 | 42 |
| 16 | 0,6 | 90 | 28 |
| 17 | 0,6 | 90 | 35 |
| 18 | 0,6 | 90 | 42 |
| 19 | 0,9 | 30 | 28 |
| 20 | 0,9 | 30 | 35 |
| 21 | 0,9 | 30 | 42 |
| 22 | 0,9 | 60 | 28 |
| 23 | 0,9 | 60 | 35 |
| 24 | 0,9 | 60 | 42 |
| 25 | 0,9 | 90 | 28 |
| 26 | 0,9 | 90 | 35 |
| 27 | 0,9 | 90 | 42 |

7 ANÁLISE DO ÓLEO DE FRITURA

Para cada ensaio do planejamento de experimentos, foram realizadas algumas análises para avaliar a degradação do óleo de fritura. A principal análise utilizada foi o índice de acidez, uma vez que a elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel.

7.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

A análise do índice de acidez do óleo de fritura foi realizada de acordo com a metodologia oficial da AOCS (Norma Ca 5a-40), como descrito por Tanamati (2008). A um erlenmeyer foram adicionados cerca de 2 g de óleo de fritura, 25 mL da solução de éter etílico-álcool etílico (2:1 v/v) e 2 gotas de indicador fenolftaleína. Em seguida, a mistura foi titulada com

solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L. O índice de acidez (IA) foi calculado através da relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama de amostra analisada, conforme mostrado na Equação (2).

$$IA\left(\frac{mgKOH}{g}\right) = \frac{V \cdot C \cdot f_c \cdot 5,61}{m} \quad (2)$$

Em que, V é o volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL); f_c é o fator de correção da solução de NaOH ($f_c = C_{real}/C_{suposta}$); C é a concentração da solução de NaOH (mol/L); m é a massa da amostra de óleo de fritura (g).

7.2 GRAU DE CLARIFICAÇÃO

De acordo com Tose e Soares (2012) o espectro visível do óleo está na faixa de 400 nm. Assim utilizou-se o equipamento thermo Scientific GENESYS 10S UV/Vis Spectrophotometer na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 900 nm para encontrar o comprimento de onda no qual a luz obteve maior absorção. Este método foi utilizado após as diferentes condições de adsorção no óleo de fritura, obtendo-se assim, as absorbâncias do óleo após tratamento. Por meio desses valores, calculou-se o grau de clarificação (GC), pela Equação (3), do óleo clarificado com relação ao óleo não clarificado (óleo bruto), verificando assim a eficiência da CC na redução da coloração do óleo de fritura.

$$GC(\%) = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100 \quad (3)$$

Em que, A_o é a absorbância do óleo bruto (não clarificado) e A é a absorbância do óleo clarificado.

8 OBTENÇÃO DO BIODIESEL COM ÓLEO DE FRITURA TRATADO

Foram produzidas 3 diferentes amostras de biodiesel, cada uma produzida com um óleo diferente, os quais foram, óleo de fritura tratado com casca de café, óleo de fritura tratado com bagaço da cana e óleo de fritura bruto sem tratamento. O biodiesel foi obtido empregando-se a reação de transesterificação utilizando-se como matérias-primas óleo de fritura, etanol absoluto e KOH como catalisador. As condições reacionais empregadas foram as mesmas descritas por Vargas (2013). Para efeito de cálculo, considerou-se a massa molar do óleo de fritura igual a 875 g/mol.

Em um Erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 100 g de óleo que foi aquecido até a temperatura de 50 °C. Posteriormente, foram adicionados, aproximadamente, 32 g de etanol anidro (razão molar álcool/óleo 6:1) e 3 g de KOH (3% m/m catalisador com relação ao óleo). Em seguida, o Erlenmeyer contendo a mistura reacional foi levado a uma Incubadora Shaker (marca Solab, Modelo SL222) a 50 °C e agitação de 200 rpm, pelo período de 12 horas.

Finalizado este tempo, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação para permitir a decantação e separação das fases: superior contendo biodiesel e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Em seguida, a mistura foi lavada com água destilada e com solução saturada de NaCl. Após separação da fase aquosa, a mistura foi levada ao evaporador rotatório para retirar eventuais traços de álcool presentes no produto final. Em seguida, o biodiesel obtido foi tratado com sulfato de sódio anidro e filtrado a vácuo.

9 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL PRODUZIDO

9.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

A conversão qualitativa do biodiesel foi analisada através da técnica de cromatografia em camada delgada (CCD), para comprovar se o óleo foi totalmente convertido em ésteres metílicos segundo a metodologia de Vargas (2013). O biodiesel foi dissolvido em éter de petróleo e aplicado em uma placa cromatográfica de sílica (fase estacionária). O padrão empregado foi o óleo tratado, também dissolvido em éter de petróleo. A fase móvel utilizada foi uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1, respectivamente. A placa cromatográfica, após eluição, foi revelada com vapor de iodo e o R_f (fator de retenção) das manchas dos padrões e dos componentes das amostras foi determinado. A Figura 1 apresenta o esquema utilizado para CCD e o método de como calcular o R_f.

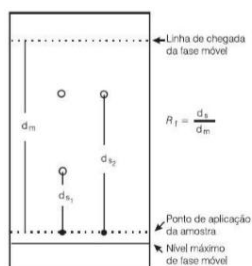


Figura 1 - Esquema de uma placa para CCD.

Fonte: VARGAS (2013).

9.2 DENSIDADE

A densidade tanto do óleo como do biodiesel formado foi obtida por meio de um picnômetro de 25 mL, previamente calibrado. O procedimento foi realizado à temperatura de 20°C controlada por banho ultratermostático (VARGAS, 2013).

9.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi analisado para o biodiesel assim como para o óleo através da metodologia oficial da AOCS (Norma Ca 5a-40), como descrito no item 7.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

1.1 CASCA DE CAFÉ

A CC foi caracterizada através de diferentes métodos com o objetivo de definir algumas de suas características superficiais. Analisando-se o gráfico da Figura 2 verifica-se que o pH_{PCZ} para a CC é de 6,6, e que os grupos ácidos têm uma maior predominância que os grupos básicos. Este valor caracteriza o efeito tampão da superfície, onde a mesma possui carga neutra. Este dado indica que em sua superfície existem majoritariamente grupos ácidos, no qual, para valores de pH inferiores ao (pH_{PCZ}), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{PCZ}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (CARPINÉ, 2011).

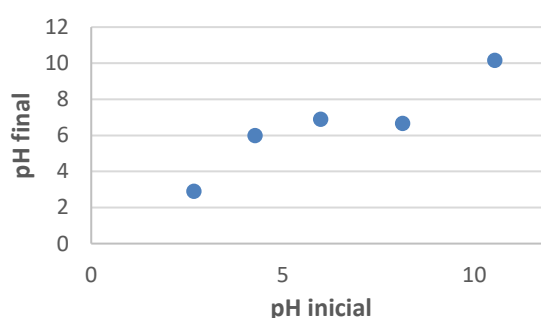


Figura 2 - pH inicial *versus* pH final para a determinação do pH_{PCZ} da casca de café.

A caracterização ácido-base da casca pelo método de Boehm confirmou o estudo de pH_{PCZ} , visto que esta titulação revelou uma quantidade ligeiramente maior de sítios ácidos ($1,1 \pm 0,2$) $\times 10^{-3}$ mmol/mg em relação aos básicos ($1,0 \pm 0,1$) $\times 10^{-3}$ mmol/mg disponíveis na superfície do adsorvente.

O gráfico da Figura 3 apresenta o difratograma da amostra de CC. Este método é o mais utilizado para caracterização de amostras através da determinação das fases cristalinas presentes nos materiais. Baseando-se no difratograma de raio X das cinzas da CC apresentado por DULTRA (2010) o método indica a presença de potássio, óxido de potássio, carbonato de cálcio e silicato de cálcio. A presença de carbonato de cálcio indica que a temperatura no interior da mufla não foi suficiente para que ocorresse sua decomposição, a qual ocorre acima de 850°C.

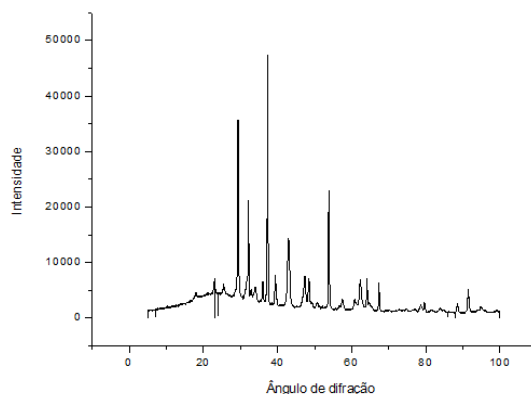


Figura 3 - Difratograma da amostra de casca de café.

Outro método utilizado para caracterizar a amostra foi a espectroscopia na região do infravermelho (IV), cujo espectro está apresentado na Figura 4. O gráfico da Figura 4 foi analisado para determinar as principais bandas constituintes da CC e, conseqüentemente, os grupos funcionais que a caracterizam, que são:

- I - Na região de número de onda 3292 cm^{-1} , o grupo representado é o de O-H. A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a oxigênio (O-H).
- II - As bandas em 1508, 1584 e 1643 cm^{-1} , indicam a presença do grupo C=C de compostos aromáticos, caracterizando-se por vibrações de núcleos aromáticos.
- III - As bandas 1217, 1265, 1420 cm^{-1} correspondem a diversos tipos de vibrações como, deformações axiais e angulares de ligações C-O e C-C. Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
- IV - Em 1020 cm^{-1} característica de estiramento vibracional de C-O de alcoóis em carboidratos.

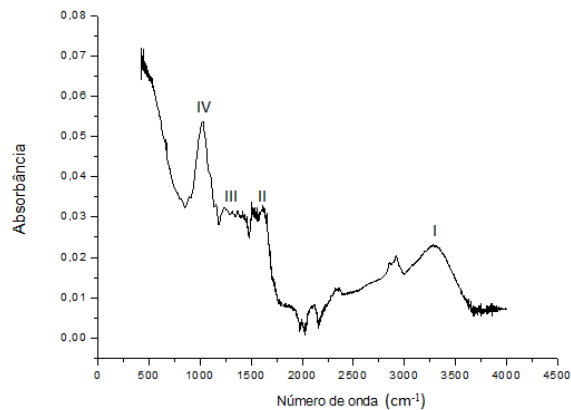


Figura 4 - Espectro de IV da amostra de casca de café.

O teor de cinzas obtido da amostra de CC foi de 0,83%, na qual, segundo Dultra (2010), é rica em metais alcalinos (K_2O) e alcalinos-terrosos (CaO e MgO).

1.2 BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

O potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do bagaço de cana de açúcar (BC) foi obtido através de uma análise do gráfico apresentado na Figura 5. O pH_{PCZ} obtido experimentalmente para o BC foi de aproximadamente 6,5, conforme a Figura 5, indicando que na superfície do BC existem majoritariamente grupos ácidos. Este valor representa o patamar que caracteriza o efeito tampão da superfície, onde a mesma possui carga neutra.

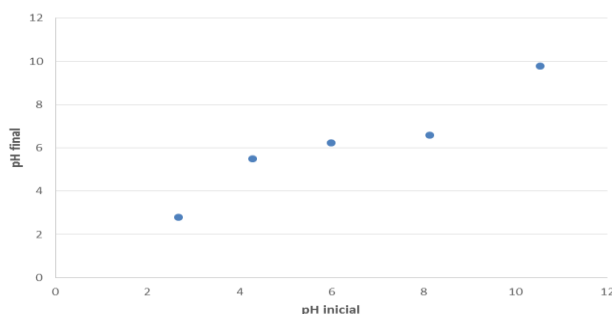


Figura 5 - pH inicial *versus* pH final para a determinação do pH_{PCZ} do bagaço da cana.

A caracterização ácido-base da BC pelo método de Boehm confirmou o estudo de pH_{PCZ} , visto que esta titulação revelou uma quantidade ligeiramente maior de sítios ácidos ($1,1 \pm 0,2 \times 10^{-3}$ mmol/mg) em relação aos básicos ($1,0 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ mmol/mg) disponíveis na superfície do adsorvente.

O padrão de difração para o BC pode ser visualizado na Figura 6. O perfil do gráfico permite concluir que o material é substancialmente amorfo (ocorrência de difrações aleatórias), por

apresentar baixa cristalinidade. Os componentes do BC em estudo são: celulose, Lignina e hemicelulose ou xilana. Verificou-se que a celulose é o único componente, dentre os três principais da biomassa, que apresentou estrutura parcialmente cristalina, proveniente de estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias, com picos característicos localizados entre 13° e 35° (SOARES, 2014). Os demais constituintes da amostra são estruturalmente amorfos.

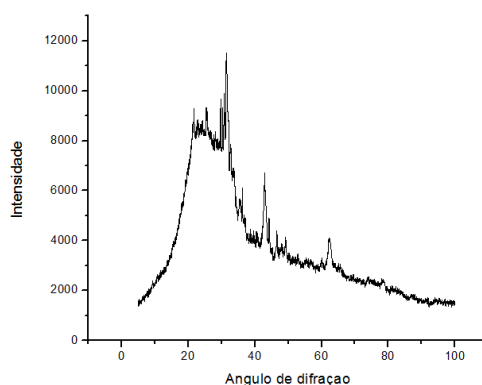


Figura 6 - Padrão de difração para uma amostra de bagaço de cana de açúcar (BC).

O BC foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, cujo espectro obtido está apresentado na Figura 7. As bandas relativas a estrutura do bagaço foram:

- A banda característica do grupo O-H aparece na região de 3420 cm^{-1} (1) devido às vibrações de estiramento OH de álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos e por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares;
- As bandas em 1740 (2), 1620 (3) e 1510 cm^{-1} (4), correspondem ao estiramento que pode ser atribuído a C=C do esqueleto aromático da estrutura da lignina presente no bagaço;
- 1328 (5) e 1228 cm^{-1} (6) observam-se a presença de bandas referentes a vibrações do anel de unidades de siringil e guaiacil;
- 1166 cm^{-1} (7) a vibração C–H no plano é também devido às unidades guaiacil e siringil, respectivamente.

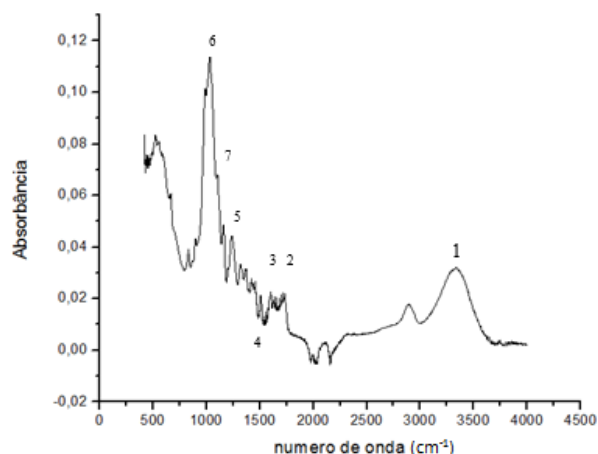


Figura 7 - Espectro na região do infravermelho para uma amostra de bagaço de cana de açúcar (BC).

O teor de cinzas do BC foi de 0,24%. Este valor refere-se ao resíduo inorgânico, ou resíduo mineral fixo (sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, fósforo, cobre, cloreto, alumínio, zinco, manganês e outros compostos minerais) remanescente da queima da matéria orgânica em mufla a altas temperaturas.

2 RESULTADOS OBTIDOS DO ÓLEO DE FRITURA TRATADO COM OS ADSORVENTES.

2.1 CASCA DE CAFÉ

Para averiguar se os testes de adsorção estavam sendo eficazes ou não no tratamento do óleo de fritura foram utilizados como parâmetro os resultados obtidos principalmente nas análises de índice de acidez, uma vez que a acidez exerce forte influência no processo de obtenção do biodiesel (LEITE, 2008).

Os resultados do índice de acidez (IA) e do grau de clarificação (GC) obtidos da adsorção do óleo de fritura com a casca de café estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados dos Índices de acidez (IA) e do grau de clarificação (GC) do óleo de fritura tratado com a casca de café. IA do óleo bruto era 1,64 mg KOH/g.

| Massa | Tempo | Tamanho | IA (Mg KOH/g) | GC (%) |
|-------|-------|---------|---------------|--------|
| 0,3 | 30 | 28 | 1,35 | 5,48 |
| 0,3 | 30 | 35 | 1,38 | 19,55 |
| 0,3 | 30 | 42 | 1,50 | 2,82 |
| 0,3 | 60 | 28 | 1,65 | 10,49 |
| 0,3 | 60 | 35 | 1,64 | 11,76 |
| 0,3 | 60 | 42 | 1,78 | 17,59 |
| 0,3 | 90 | 28 | 1,65 | 19,13 |
| 0,3 | 90 | 35 | 1,52 | 12,07 |

| | | | | |
|-----|----|----|------|-------|
| 0,3 | 90 | 42 | 1,65 | 14,10 |
| 0,6 | 30 | 28 | 1,64 | 14,64 |
| 0,6 | 30 | 35 | 1,36 | 20,00 |
| 0,6 | 30 | 42 | 1,58 | 12,98 |
| 0,6 | 60 | 28 | 1,65 | 9,09 |
| 0,6 | 60 | 35 | 1,65 | 4,16 |
| 0,6 | 60 | 42 | 1,64 | 11,89 |
| 0,6 | 90 | 28 | 1,64 | 7,77 |
| 0,6 | 90 | 35 | 1,51 | 10,57 |
| 0,6 | 90 | 42 | 1,65 | 10,47 |
| 0,9 | 30 | 28 | 1,34 | 15,44 |
| 0,9 | 30 | 35 | 1,38 | 8,68 |
| 0,9 | 30 | 42 | 1,35 | 16,47 |
| 0,9 | 60 | 28 | 1,66 | 18,52 |
| 0,9 | 60 | 35 | 1,65 | 14,48 |
| 0,9 | 60 | 42 | 1,65 | 12,50 |
| 0,9 | 90 | 28 | 1,65 | 9,68 |
| 0,9 | 90 | 35 | 1,65 | 9,86 |
| 0,9 | 90 | 42 | 1,64 | 18,88 |

O planejamento mostrou que as condições ótimas de redução do IA para a CC foram massa de 0,9 g, tempo de 30 minutos e mesh 28, o que resultou na redução de 18,50% do IA e 15,44% da coloração do óleo de fritura empregado. O resultado do tratamento do óleo com a biomassa alcalinizada e acidificada é apresentada na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do óleo de fritura tratado com CC acidificado e alcalinizado.

| Amostra | IA (Mg KOH/g) | GC (%) |
|---|------------------|-----------|
| Óleo Bruto | 8,05 | - |
| Óleo tratado com CC <i>in natura</i> | 4,64 | 1,69 |
| Óleo tratado com CC acidificado | 4,54 | 10,86 |
| Óleo tratado com CC alcalinizado | 4,72 | 11,65 |

Como as reduções do IA para os tratamentos foram similares, conclui-se que a melhor alternativa é utilizar o adsorvente *in natura* para tratamento do óleo de fritura e posterior produção do biodiesel.

2.2 BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

Os resultados do índice de acidez e do grau de clarificação obtidos da adsorção do óleo de fritura com o bagaço da cana de açúcar estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do Índices de acidez (IA) do óleo com tratamento com o Bagaço da Cana. IA do óleo bruto era 9,23 mg KOH/g.

| Massa | Tempo | Tamanho | IA (Mg KOH/ g) | GC (%) |
|-------|-------|---------|-------------------|-----------|
| 0,3 | 30 | 28 | 8,83 | 5,60 |
| 0,3 | 30 | 35 | 9,09 | 1,76 |
| 0,3 | 30 | 42 | 8,79 | 5,46 |
| 0,3 | 60 | 28 | 6,98 | 4,44 |
| 0,3 | 60 | 35 | 7,36 | 0,70 |
| 0,3 | 60 | 42 | 8,14 | 2,34 |
| 0,3 | 90 | 28 | 6,02 | 2,49 |
| 0,3 | 90 | 35 | 6,53 | 1,21 |
| 0,3 | 90 | 42 | 6,11 | 3,28 |
| 0,6 | 30 | 28 | 8,93 | 4,85 |
| 0,6 | 30 | 35 | 5,46 | 2,29 |
| 0,6 | 30 | 42 | 5,78 | 2,03 |
| 0,6 | 60 | 28 | 8,35 | 3,12 |
| 0,6 | 60 | 35 | 7,7 | 4,95 |
| 0,6 | 60 | 42 | 8,72 | 3,36 |
| 0,6 | 90 | 28 | 6,54 | 0,02 |
| 0,6 | 90 | 35 | 6,33 | 0,22 |
| 0,6 | 90 | 42 | 6,61 | 1,21 |
| 0,9 | 30 | 28 | 6,31 | 0,02 |
| 0,9 | 30 | 35 | 6,62 | 5,12 |
| 0,9 | 30 | 42 | 7,09 | 4,90 |
| 0,9 | 60 | 28 | 8,84 | 4,20 |
| 0,9 | 60 | 35 | 9,95 | 5,72 |
| 0,9 | 60 | 42 | 9,79 | 1,79 |
| 0,9 | 90 | 28 | 6,89 | 0,89 |
| 0,9 | 90 | 35 | 7,47 | 5,14 |
| 0,9 | 90 | 42 | 8,47 | 5,77 |

O planejamento mostrou que as condições ótimas de redução do IA para o BC foram massa de 0,6 g, tempo de 30 minutos e mesh 35, o que resultou na redução de 40,84% do IA e 2,29% da coloração do óleo de fritura empregado.

O resultado do tratamento do óleo com a biomassa alcalinizada e acidificada é apresentada na tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do óleo de fritura tratado com BC acidificado e alcalinizado.

| Amostra | IA (mg KOH/ g) | GC (%) |
|--------------------------------------|----------------|--------|
| Óleo Bruto | 8,05 | - |
| Óleo tratado com BC <i>in natura</i> | 5,26 | 1,69 |
| Óleo tratado com BC acidificado | 4,22 | 10,86 |
| Óleo tratado com BC alcalinizado | 4,44 | 11,65 |

Como a redução do IA para os tratamentos não foi muito significativa quando comparada com o BC *in natura*, conclui-se que a melhor alternativa é utilizar o adsorvente *in natura* para tratamento do óleo de fritura e posterior produção do biodiesel.

3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel foi produzido empregando-se a reação de transesterificação. Após o tempo reacional e da separação entre as fases obteve-se uma substância com características de acordo com a Figura 8. Para a produção de biodiesel é necessário ocorrer à reação entre a molécula de óleo (ácido graxo) e o álcool (etanol absoluto). Esta reação dá origem, após decantação, a duas novas fases: a fase inferior composta por glicerina; fase superior formada por ésteres (biodiesel). O biodiesel produzido foi analisado pela cromatografia em camada delgada, densidade e índice de acidez.



Figura 8 - Biodiesel obtido após a reação de transesterificação básica (lado esquerdo) e no momento da lavagem com NaCl (lado direito).

Para verificar se a reação de transesterificação foi completa e que houve completa transformação do óleo em biodiesel, foi utilizada a cromatografia em camada delgada (CCD), na qual o caminho percorrido pelo biodiesel foi maior do que o caminho percorrido pelo óleo em todas as amostras (Figura 9). O valor de R_f da mancha do biodiesel foi superior ao valor

de Rf da mancha do óleo. Os valores de Rf foram calculados conforme descrito no item 3.9.1 e são apresentados na Tabela 6.

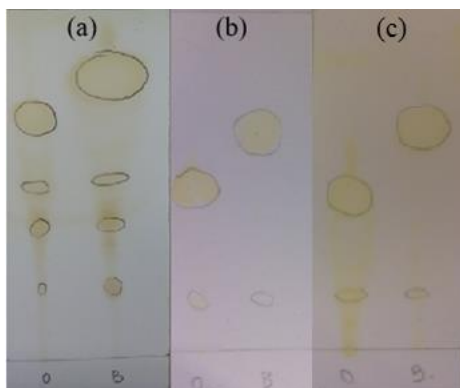


Figura 9 - Análise de CCD para o biodiesel produzido. Nas placas: (B) a corrida do biodiesel (direita) e (o) indica a corrida do óleo tratado (esquerda). (a) é o biodiesel produzido com óleo de fritura sem tratamento; (b) biodiesel produzido com óleo de fritura tratado com casca de café; (c) biodiesel produzido com óleo de fritura tratado com bagaço da cana.

Tabela 6 - Valores de Rfs para os óleos e os biodieseis produzidos.

| Amostra | Rf |
|-----------------------------------|------|
| Óleo sem tratamento | 0,69 |
| Óleo tratado com CC | 0,49 |
| Óleo tratado com BC | 0,46 |
| Biodiesel com óleo sem tratamento | 0,82 |
| Biodiesel com óleo tratado com CC | 0,65 |
| Biodiesel com óleo tratado com BC | 0,67 |

Com base nos valores apresentados na Tabela 6, percebe-se que o fator de retenção do biodiesel foi maior do que o do óleo em todas as amostras o que comprova que o mesmo percorreu um caminho maior na placa de sílica quando comparado com o caminho percorrido pelos óleos, constatando a produção do biodiesel.

A densidade e o índice de acidez das amostras de biodiesel estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Índice de acidez e Densidade Relativa a 20°C.

| Biodiesel | Índice de acidez (mg KOH/g) | Densidade (g/mL) |
|----------------|-----------------------------|------------------|
| Sem tratamento | 0,2675 | 0,8818 |
| Casca de café | 0,4114 | 0,8804 |
| Cana de Açúcar | 0,2376 | 0,8807 |

De acordo com a Resolução nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), de 19/03/2008, a densidade relativa do biodiesel a 20 °C deve estar na faixa de 0,85-0,90 e que o índice de acidez do biodiesel não deve exceder 0,5 mg KOH/g. Comparando os resultados obtidos com as normas da ANP, pode-se afirmar que todos os biodieseis se encontram dentro dos limites permitidos, concluindo então que a produção do biodiesel foi eficiente. Porém, o tratamento com os adsorventes não foi muito eficaz, já que o biodiesel do óleo sem tratamento também está dentro dos parâmetros da ANP.

CONCLUSÃO

As amostras de biodiesel obtidas obedeceram aos parâmetros determinados pela ANP, mostrando que a produção das mesmas foi eficiente. Porém, as amostras de biodiesel produzidas com os óleos de fritura tratados com os adsorventes tiveram resultados parecidos com o biodiesel obtido empregando-se o óleo de fritura sem nenhum tratamento, permitindo concluir que o uso dos adsorventes casca de café e bagaço de cana de açúcar não foi muito eficaz.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Centro Universitário Norte do Espírito Santo – CEUNES - e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES –pelo os laboratórios cedidos para as pesquisas e pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Brasil). Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 19 mar. 2008.

BOTTON, V.; *et al.*; Craqueamento termo-catalítico da mistura de óleo de fritura usado-lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. *Química Nova*, v. 35, n. 4, p. 677- 682, 2012.

CARPINÉ, D. *Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

COSTA NETO, P. R. da; FREITAS, R. J. S. de. *Purificação de óleo de fritura*. Boletim do CEPPA, v. 14, n. 2, p. 163-170, 1996.

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

DULTRA, E. J. V. *Incorporação de cinzas da casca de café na produção de placas cerâmicas para revestimento*. Dissertação submetida à Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Natal, 2010.

GONSALVES, A. A.; *et al.*; Casca do tamarindo: caracterização e estudos de adsorção de azul de metileno e cromo(VI) usando a técnica de banho finito de líquido. *Revista Virtual de Química*, v.6, n.5, p. 1466-1482, 2014.

LEITE, C. V. C. *Produção de biodiesel usando misturas de óleos virgens e residuais: purificação com adsorventes*. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MANIQUE, M. C. *Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura*. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n.10, p. 248-268, 2006.

MELO, B. N. de. *Compósitos obtidos a partir de matrizes poliuretônicas reforçadas com fibras de sisal, luffa e serragem modificadas*. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MOREIRA J. R.; GOLDEMBERG. The alcohol program. *Energy Policy*, v. 27, p. 229-245, 1999.

OLIVEIRA, L. K. *Desenvolvimento de materiais adsorventes de óleos a partir de resíduos da agroindústria e sua aplicação na ração de aves*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PORTELA, F. M.; *et al.*; *Estudo da secagem de óleos vegetais para a produção de biodiesel*. 3º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, K. M. D. da; *et al.*; Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. *Engevista*, v. 15, n. 1. p. 43-50, 2013.

SOARES, L. A. *et al.*; *Caracterização do bagaço de cana de açúcar visando a produção de carvão ativado*. In: Congresso Brasileiro de Química. Rio Grande do Norte, 2014. Disponível em <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/6241-19487.html>>. Acesso em: 11 de Novembro 2017.

TANAMATI, A. A. C. *Instabilidade oxidativa do óleo de soja submetido à fritura de alimentos congelados*. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

TOSE, L. V.; SOARES, A. B. *Estudo comparativo da clarificação do óleo residual de fritura pelo emprego do bagaço da cana-de-açúcar e das cascas de arroz in natura*. In: Encontro Capixaba de Química, 3., 2011, Vitória. Anais... Vitória: ENCAQUI, 2011. 1 CD-ROM.

TOSE, L. V.; SOARES, A. B. *Síntese e caracterização de biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura clarificado com cascas de arroz in natura*. VII Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ifes, Vitória, 2012.

VARGAS, T. V. *Tratamento do óleo de fritura utilizando fibra de coco para posterior aplicação na produção de biocombustíveis*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.