



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE GURUPI
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL

JEFFERSON DOS SANTOS ARAUJO

O USO DE BIOADSORVENTE DE BARU (*Dipteryx alata*) NA
PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

GURUPI - TO
2019

JEFFERSON DOS SANTOS ARAUJO

**O USO DE BIOADSORVENTE DE BARU (*Dipteryx alata*) NA
PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Tocantins – Campus de
Gurupi, para obtenção do título de Bacharel em
Química Ambiental, sob orientação da Prof.^a Dr.^a
Carolina Porto Prados.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carolina Porto Prados

GURUPI - TO
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

- A663u Araujo, Jefferson dos Santos.
O USO DE BIOADSORVENTE DE BARU (*Dipteryx alata*) NA
PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL. / Jefferson dos Santos Araujo. – Gurupi, TO,
2019.
54 f.
Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus
Universitário de Gurupi - Curso de Química Ambiental, 2019.
Orientadora : Carolina Porto Prados
1. Bioadsorvente. 2. Biocombustível. 3. Absorbância no UV-Vis. 4. Óleos
e gorduras residuais. I. Título

CDD 577.14

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JEFFERSON DOS SANTOS ARAUJO

O USO DE BIOADSORVENTE DE BARU (*Dipteryx alata*) NA
PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

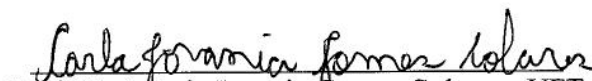
Trabalho de Conclusão de Curso foi avaliado e apresentado à UFT - Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Gurupi, curso de Química Ambiental para a obtenção do título de Bacharel em Química Ambiental e aprovado em sua forma final pela orientadora e pela banca examinadora.

Data de Aprovação: 17 / 06 / 2019

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a Carolina Porto Prados - UFT
Orientadora



Prof.^a Dr.^a Carla Jovania Gomes Colares - UFT
Examinadora



Prof.^a Dr.^a Michelle da Cunha Abreu Xavier - UFT
Examinadora

Dedico...

Ao meu pai Antonio Luis Araujo (in memoriam), que infelizmente não pode estar presente neste momento tão importante da minha vida. Sei que, de algum lugar, ele olha por mim. Te amo eternamente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por todas as bênçãos concedidas, sabedoria e discernimento, por estar sempre guiando meus passos e me ajudando a superar meus limites e enfrentar obstáculos. Ele quem agradeço nas horas alegres e a quem recorro nos momentos de dificuldades.

Terminado mais uma etapa da minha vida, vejo que tenho que agradecer a muitas pessoas, que de uma forma ou de outra colaboraram para o meu sucesso e me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço a minha família, principalmente meus pais, Girlene dos Santos Araujo e Antonio Luis Araujo (*in memoriam*), meus pilares e a quem eu sou imensamente grato por tudo que sempre fizeram por mim em todos os momentos em vida, por toda a compreensão, por todo amor e carinho. Minha irmã Geissy Kelle e ao meu irmão Guilherme pelo carinho e pela motivação constante.

À minha orientadora Profa. Dra. Carolina Porto Prados. Obrigado pela confiança, pela excelente orientação e toda a dedicação nesses anos, devo a você grande parte do meu amadurecimento e aprendizado.

À minha namorada Amanda Carine Bispo Veloso, pelo carinho, pela motivação, pelo apoio irrestrito e por todo o amor. Obrigado por estar sempre ao meu lado.

Este trabalho não seria possível sem a colaboração de várias pessoas ao longo desses anos de projeto. Foram muitas parcerias e contribuições que agregaram conhecimento, mas com certeza devo agradecer em especial a aquelas que me ajudaram diretamente e foram parceiras de trabalho no laboratório, Sâmilla Gabriella e Samara Cardoso. Obrigado pela ajuda e companheirismo.

A todos os colegas do complexo laboratorial por toda e qualquer ajuda que tenham prestado, além dos momentos de coleguismo e harmonia.

Aos amigos de longas datas que de alguma forma contribuíram para a minha formação agradeço pela compreensão e suporte sempre que precisei.

À Universidade Federal do Tocantins (UFT) por fornecer suporte e instalações para o trabalho experimental.

*“Estudem, pois o conhecimento e o clubismo são as únicas duas coisas que ninguém nunca poderá tirar de vocês”
(Carter Batista)*

RESUMO

O biodiesel se destaca por apresentar muitas vantagens ambientais e econômicas, quando comparado às energias de fontes não renováveis, que podem ser potencializadas pela diversificação da matéria prima, principalmente usar óleos e gorduras residuais. No entanto, esse tipo de material necessita de refino para que se tenha um óleo em condições adequadas para a síntese do biodiesel. O refino pode incluir reações químicas como a esterificação e/ou lavagens com diferentes soluções aquosas. O trabalho teve o objetivo de desenvolver um bioadsorvente a partir do Baru (*Dipteryx alata*) capaz de extrair contaminantes como compostos polares, ácidos graxos livres, água residual e compostos oxidados, presentes nos óleos e gorduras residuais, tornando-o matéria prima de qualidade para a síntese do biodiesel. Para isso, o bioadsorvente foi preparado e testado em amostras de óleo usado de fritura, gordura de frango, de carneiro e bovino. A remoção dos contaminantes foi acompanhada através das análises de cor, aspecto, índice de acidez e saponificação. Os melhores resultados foram alcançados empregando o uso do bioadsorvente de Baru ativado termicamente na filtração em coluna de 3 gramas, apresentando os melhores resultados para purificação de matérias-primas especialmente na remoção de ácidos graxos livres, sais e água.

Palavras-chave: Bioadsorvente; Biocombustível; Absorbância no UV-Vis; Óleos e Gorduras Residuais.

ABSTRACT

Biodiesel stands out as having many environmental and economic advantages when compared to non-renewable energy sources, which can be boosted by the diversification of the raw material, mainly using residual oils and fats. However, this type of material needs refining in order to have an oil in conditions suitable for the synthesis of biodiesel. Refining may include chemical reactions such as esterification and / or washes with different aqueous solutions. The objective of this work was to develop a bioadhesive from Baru (*Dipteryx alata*) capable of extracting contaminants such as polar compounds, free fatty acids, residual water and oxidized compounds present in waste oils and fats, making it a quality raw material for the synthesis of biodiesel. For this, the bioadsorbent was prepared and tested on samples of used frying oil, chicken fat, mutton and beef. The removal of the contaminants was accompanied by analyzes of color, appearance, acidity index and saponification. The best results were obtained using the thermally activated Baros bioadsorbent in column filtration of 3 grams, presenting the best results for purification of raw materials especially in the removal of free fatty acids, salts and water.

Keywords: Bioadsorbent; Biofuels; Absorbance in UV-Vis; Oils and Residual Fats.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação geral da transesterificação.....	20
Figura 2: Mecanismo da reação de transesterificação.....	21
Figura 3: Potencialidade de oleaginosas em cada região brasileira.....	23
Figura 4: Etapa de iniciação da auto-oxidação de um éster metílico de ácido graxo insaturado.	26
Figura 5: Etapa de propagação da auto-oxidação de um éster metílico de ácido graxo insaturado.	26
Figura 6: Etapa de finalização da reação radicalar de um éster metílico de ácido graxo insaturado.	27
Figura 7: Baru - Árvore e fruto	34
Figura 8: Coluna de purificação.	37
Figura 9: Biodiesel antes e pós repouso de 24h.	38
Figura 10: Solução em aquecimento em um agitador magnético.	38
Figura 11: Solução em um condensador de refluxo	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: pH do adsorvente.....	41
Tabela 2: Propriedades físico-químicas das matérias primas brutas.	43
Tabela 3: Absorbância UV-Vis	48

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemists' Society
BD	Biodiesel
BD1	Biodiesel Purificado Com Adsorvente
BD2	Biodiesel Sintetizado Com Óleo Sem Purificação
BD3	Biodiesel (BD2) Purificado Com Adsorvente
g	Gramas
mg	Miligramas
nm	Nanômetros
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
OR	Óleo Residual Bruto
OR2	Óleo Residual Purificado
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
UFT	Universidade Federal de Tocantins
UV	Radiação Ultravioleta
Vis	Radiação Visível

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVO	17
2.1.	Objetivo geral	17
2.2.	Objetivos específicos	17
3.	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1.	Biodiesel: visão geral	18
3.1.1.	Processo de transesterificação	18
3.1.2.	Síntese a partir de óleo e gorduras residuais (OGR).....	21
3.1.3.	Análises de biodiesel.....	22
3.2.	Matérias primas para combustíveis renováveis	22
3.2.1.	Óleos e gorduras residuais (OGR)	24
3.2.2.	Purificação de OGR	25
3.3.	Adsorventes	29
3.3.1.	Bioadsorvente	31
3.3.2.	Adsorventes na produção de biodiesel	31
3.3.3.	Baru	32
4.	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1.	Fluxograma de todo o processo	33
4.2.	Coleta do OGR	34
4.3.	Coleta e preparação dos adsorventes	34
4.4.	Estudos do adsorvente	35
4.4.1.	Análise de pH	35
4.4.2.	Testes de adsorção	35
4.5.	Tratamento térmico do adsorvente	36
4.6.	Purificação do óleo residual e biodiesel	36
4.7.	Síntese do biodiesel	37
4.8.	Caracterização do OGR e do biodiesel	38
4.8.1.	Determinação do Índice de acidez (IA)	38
4.8.2.	Determinação do Índice de saponificação (IS).....	39

4.8.3.	Caracterização por espectroscopia UV-Vis.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1.	Análise de pH	41
5.2.	Testes de adsorção	41
5.2.1.	Adição de óleo e agitação.....	41
5.2.2.	Ativação térmica	42
5.2.3.	Purificação de OGR em coluna	43
5.3.	Purificação de óleo residual e biodiesel	48
6.	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de escassez e os impostos ambientais gerados pelo uso de combustíveis derivados do petróleo incentivou a procura por alternativas, como combustíveis provenientes de fontes renováveis menos poluentes. O biodiesel se destacou pela possibilidade de substituir o diesel total ou parcialmente sem a necessidade de adaptações nos motores a combustão interna, sendo constituído de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos, obtido principalmente a partir da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador básico ou ácido (PARENTE, 2003).

No Brasil, particularmente, devido à crise mundial do petróleo na década de 70, originou um expressivo interesse por energias renováveis, alavancando os estudos que proporcionaram projetos de estruturação para pesquisa na linha de biocombustíveis. Fruto desse movimento, surgiu a idéia de um substituto para o óleo diesel do petróleo, denominado “projeto prodiesel”, chegando a ser executado no país e ser um sucesso por ser considerado um combustível biodegradável e ambientalmente correto. Contudo, logo esse cenário mudou, resultado do desinteresse e a diminuição do preço do petróleo, o que levou a paralisação das atividades do prodiesel (PINTO et al. 2005; PARENTE, 2003).

Seguindo o movimento mundial, após anos de interrupção o Brasil voltou sua atenção novamente para pesquisa do biodiesel, mas apenas avançou após o Governo Federal lançar o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que entrou em vigor em 2005. O programa ficou conhecido por ter em seus principais objetivos, a incrementação da produção e utilização do biodiesel, garantindo preços competitivos, qualidade e promover uma inclusão social. De modo geral, instalando a participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira, através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, ficou determinado a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território brasileiro (ANP, 2019).

Assim, a diversificação de fontes para produção de biodiesel é fundamental para a sustentabilidade e, para tal, pode-se empregar os óleos triacilglicerídeos provenientes de soja, dendê, amendoim, pequi, buriti, palma e óleos e gorduras residuais. Destaca-se óleo resultante de processos domésticos e industriais, que representa um potencial de oferta. Além do princípio econômico e de ordem energética, há grande necessidade ambiental na reutilização desses resíduos e a diminuição do descarte inadequado (PARENTE, 2003).

Devido às diferentes características que essa matéria prima apresenta, é necessário estabelecer padrões de qualidade. Os problemas encontrados na utilização dos óleos de fritura são o grau de acidez, teor de umidade e presença de certos contaminantes, mas algumas medidas podem ser tomadas para a correção, como submeter o óleo ao processo de neutralização e purificação através de lavagens com soluções aquosas ou reações prévias de esterificação. Esse tipo de procedimento apresenta a desvantagem de consumir reagentes como ácido sulfúrico e geração significativa de resíduo químico, o que compromete a sustentabilidade ambiental e econômica do processo. A alternativa para isso é usar a purificação a seco empregando adsorventes como já é feito usualmente na purificação após a síntese (FACCINI, 2008; PINTO, 2005).

Na literatura, há informações limitadas sobre a utilização do mesocarpo de Baru (*Dipteryx alata*) como adsorvente, logo a presente pesquisa investigou o emprego de um adsorvente proveniente de fonte renovável obtido a partir do resíduo do Baru para viabilizar a diversificação da matéria-prima para produção de biodiesel.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

- Obter um adsorvente proveniente de biomassa que seja capaz de extrair compostos polares como ácidos graxos livres, água residual, compostos oxidados na purificação de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel.

2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver um adsorvente derivado do mesocarpo do Baru (*Dipteryx alata*);
- Obter um carvão ativado derivado da biomassa do Baru (*Dipteryx alata*) e testá-la como adsorvente;
- Demonstrar a importância dos resíduos de frutos endêmicos de Gurupi e região;
- Viabilizar a produção de biodiesel a partir de óleo usado de fritura, sebo bovino, sebo de carneiro e sebo de frango, empregando o adsorvente desenvolvido;
- Sintetizar o biodiesel a partir dos óleos e gorduras residuais purificados com bioadsorvente;
- Acompanhar a purificação através dos índices de acidez e saponificação, aspecto e absorção na região do UV-Vis;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Biodiesel: visão geral

O biodiesel é definido quimicamente como combustível proveniente de uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e animais. Como combustível, apresenta uma série de vantagens em relação a combustíveis derivados do petróleo, dentre elas podemos citar ser um combustível livre de enxofre e compostos aromáticos; alto número de cetano, responsável pela propriedade ignitora; médio teor de oxigênio; maior ponto de fulgor, temperatura na qual o combustível libera vapor suficiente para se tornar inflamável; menor emissão de partículas; menor toxicidade, em comparação ao diesel de origem fóssil e além de ser biodegradável (GEORGOGIANNI et al, 2008). Como desvantagens do biodiesel, apresenta o fato de ter um menor poder calorífico, se comparado ao diesel, essa diferença é de 5%, em baixas temperaturas forma cristais, aumentando a viscosidade, prejudicando o bom funcionamento do motor. Alguns autores destacam ainda a menor estabilidade oxidativa, porque o biodiesel é constituído de ésteres de ácidos graxos que são mais suscetíveis à degradação química que os hidrocarbonetos que compõem o diesel (CANDEIA, 2008).

No Brasil, o órgão regulador responsável pelo setor é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que define o biodiesel, através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, como: *“biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”*

3.1.1. Processo de transesterificação

Os óleos apresentam elevadas viscosidade e por isso não podem ser usados diretamente nos motores de combustão interna e a transesterificação constitui uma alternativa interessante para obter a viscosidade adequada. Essa reação que é o caminho mais usado para produzir biodiesel consiste na quebra dos triacilglicerídeos quando reagem com um álcool de cadeia curta empregando um ácido, base ou enzimas como catalisador. Os dois produtos principais são os ésteres alquílicos de ácidos graxos e o glicerol em razão de 3:1. Vários aspectos, como o

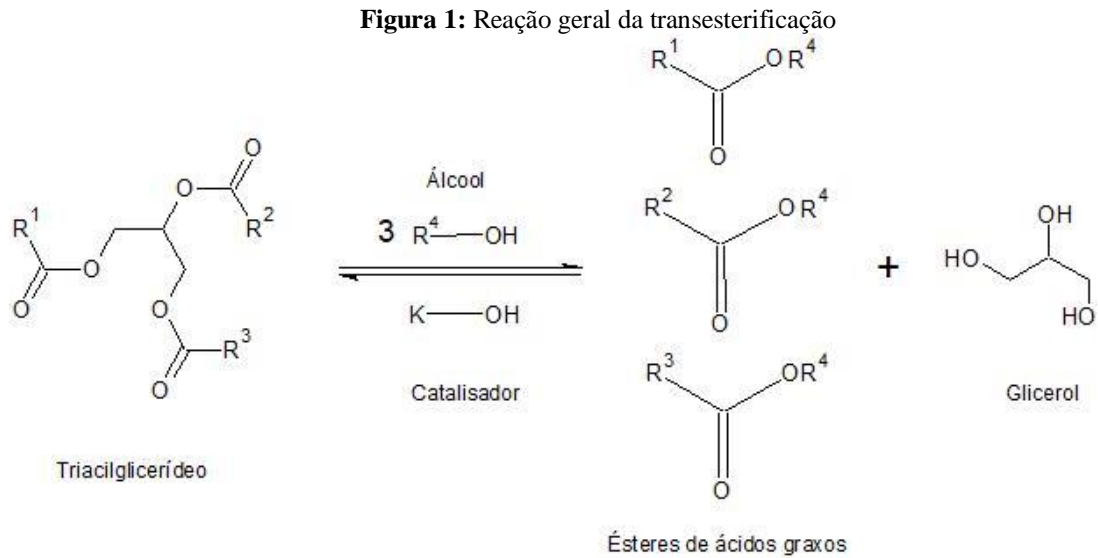
catalisador, tipo de álcool, temperatura e características intrínsecas da matéria-prima tem influência no andamento da transesterificação (SCHUCHARDT, 1998; URIOSTE, 2008).

Nesse processo, o álcool predominantemente utilizado em diversos países é o metanol. No Brasil também utilizam a via metânica para a produção de biodiesel, porém trata-se de um álcool tóxico e de origem fóssil, o que torna uma desvantagem no processo. Uma alternativa renovável seria a via etânica, obtendo o etanol da cana-de-açúcar, que é produzido no Brasil (URIOSTE, 2008).

Segundo PINTO (2005), a transesterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos ou básicos, utilizando um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. SCHUCHARDT (1998) afirma que o processo catalisado por bases prossegue mais rapidamente do que a reação catalisada por ácido, isso se deve aos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos do que compostos ácidos. FACCINI (2008) observa que a catálise alcalina é a rota predominante, sendo que os mais usados no setor industrial são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH), com uma leve vantagem do KOH, apesar de ser mais caro, porque facilita a separação do éster e da glicerina.

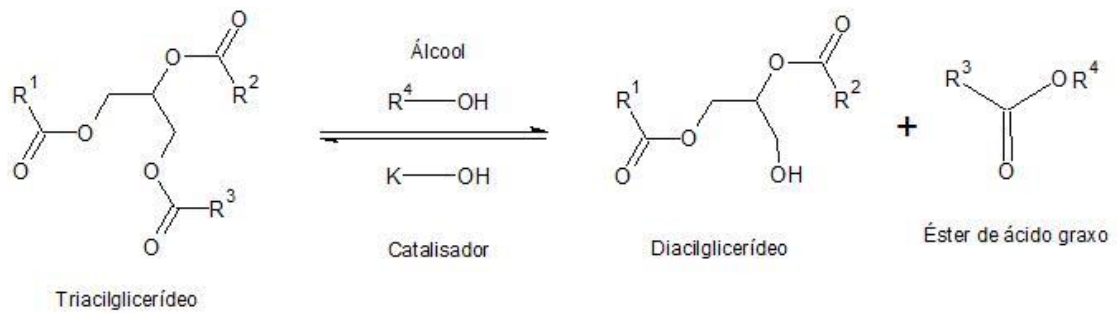
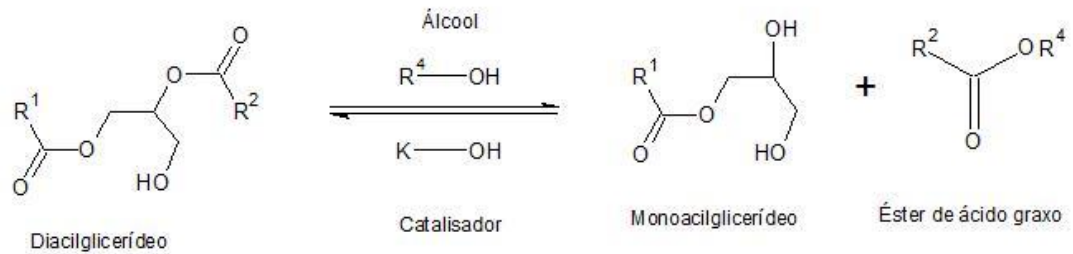
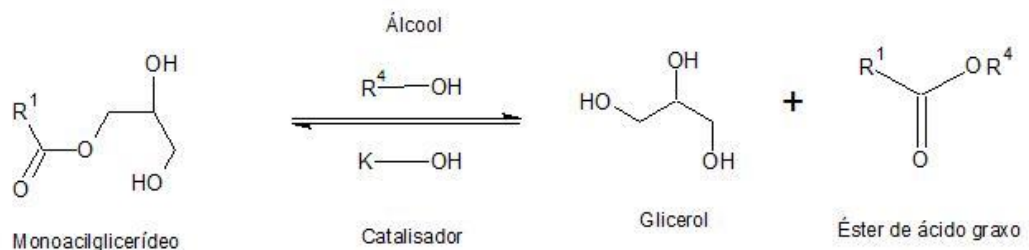
PINTO (2005) realizou um levantamento de dados, e apontou que a enzima é o catalisador mais estudado nos últimos anos para a transesterificação, seguido dos catalisadores alcalinos e ácidos, respectivamente. Ainda existem muitos estudos para a criação de condições mais favoráveis para as enzimas, a fim de estabelecer as características adequadas para aplicação industrial (SCHUCHARDT, 1998).

Na parte final do processo de transesterificação, na camada superior, o biodiesel é separado a partir da glicerina bruta por decantação ou por centrifugação. Na parte inferior, além da glicerina bruta, contém parte do álcool que pode ser recuperado e reutilizado no processo (SCHUCHARDT, 1998). Na figura 1 está representada a reação geral da transesterificação.



Fonte: Adaptado de CANDEIA, 2008.

Na reação de transesterificação é necessário a presença de 3 mols de álcool para 1 mol de triacilglicerídeos, geralmente, o álcool é usado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido da reação direta e aumentar o rendimento, além de facilitar a retirada da glicerina. A reação acontece com três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários, conforme apresentado na figura 2 (CANDEIA, 2008).

Figura 2: Mecanismo da reação de transesterificação.**1ª ETAPA****2ª ETAPA****3ª ETAPA**

Fonte: Adaptado de CANDEIA, 2008

Na etapa 1 ocorre a formação de diacilglicerídeos e um mol de éster através do ataque do álcool ao triacilglicerídeos, a etapa 2 ocorre a formação de monoacilglicerídeos e mais um mol de éster através do ataque do álcool ao diacilglicerídeos e, por fim, na reação 3 a formação de mais um mol de éster e o subproduto da reação é o glicerol (SUAREZ, 2007).

3.1.2. Síntese a partir de óleo e gorduras residuais (OGR)

A produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais OGR, aproveitando esses óleos e gorduras saturados e oxidados pela ação das altas temperaturas da fritura, evita que

esse material seja disposto incorretamente no meio ambiente. Além disso, a empregabilidade de OGR promove a produção de biocombustíveis sem que ocorra a competição de matéria prima da natureza alimentícia (PRADOS et al, 2015).

COSTA NETO et al (2000) investigaram a peculiaridade do biodiesel de OGR em motores do ciclo diesel, ponderando os mais variados autores e constataram que o biodiesel de OGR tem bons resultados se comparado ao diesel convencional, apresentando muita similaridade nas características de biodiesel proveniente de matéria prima vegetal. Porém, ficou claro que os OGR carregam muitas impurezas devido a sua exposição a alimentos no processo de fritura.

O processo de produção de biodiesel necessita de um produto com a máxima redução da quantidade de contaminantes, com isso uma etapa de purificação desse biodiesel se faz necessário, com o propósito que se alcance os padrões de qualidade exigidos pela ANP, a fim de que esse biocombustível chegue ao motor automotivo (FACCINI, 2008)

3.1.3. Análises de biodiesel

Com a pretensão de se estabelecer como um biocombustível de ótima credibilidade no consumo, é essencial o seu controle de qualidade sustentado por uma política fiscalizadora, uma vez que o não cumprimento das normas de qualidade podem trazer sérios danos aos motores. Então, sua análise é de extrema importância para prevenir problemas (PARENTE, 2003).

O índice de acidez é um parâmetro importante devido a atuação direta da integridade e conservação do motor, além disso, uma elevada acidez pode acarretar na formação de gomas, levando ao entupimento de filtros do combustível. O índice de saponificação é o parâmetro que monitora a quantidade de produção de sabões se seu valor estiver elevado, e o baixo valor indica o baixo teor de ésteres, nos dois casos, impactando diretamente nos motores. O aspecto e cor são análises preliminares, nas quais pode identificar visualmente a existência de impurezas, em que esses traços podem estar elencados ao processo de degradação devido a estocagem ou características moleculares do biodiesel (LÔBO et al, 2009).

3.2. Matérias primas para combustíveis renováveis

Biomassa é todo material orgânico que tenha energia química em sua essência desde que este material não seja fóssil, isto é, vegetações, lixo orgânico e resíduos industriais. Por se

apresentar como uma energia renovável e não acarretar malefícios ao meio ambiente, esses materiais se tornaram muito procurados e pesquisados nas últimas décadas. São inúmeras as biomassas que tem sua utilização apropriada para a produção de biocombustíveis renováveis, como a cana-de-açúcar para o etanol e óleos vegetais para biodiesel e bioquerosene. Para a produção de biodiesel as matérias primas utilizadas são óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais (CANDEIA, 2008; PARENTE, 2003). Os óleos vegetais são produtos naturais compostos por uma mistura de triacilglicerídeos, no qual os ácidos graxos podem ter cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, com distintas insaturações (COSTA NETO et al, 2000).

A figura 3 apresenta as principais matérias-primas potenciais para distintas regiões do Brasil. Pode-se observar o grande potencial de diversificação desses materiais, mas sendo a cultura da soja predominante em praticamente todo o território brasileiro esta é a principal fonte de produção de biodiesel.

Figura 3: Potencialidade de oleaginosas em cada região brasileira.



Fonte: ENCARNAÇÃO, 2008

Para aproveitar o vasto conjunto de oleaginosas brasileiras, a partir das quais se pode produzir biodiesel de qualidade é necessário o estudo da matéria-prima, de etapas de pré-tratamentos do óleo e controle de qualidade do produto final (CANDEIA, 2008; PRADOS, 2011).

3.2.1. Óleos e gorduras residuais (OGR)

A utilização de óleo residuais como óleo usado de fritura, sebos bovinos, sebo de frango entre outros, para a produção de biodiesel possibilita que qualquer região do país, independente do desempenho na agricultura se torne produtora de biodiesel. O emprego de matérias primas residuais agrega valor a resíduos que, na verdade, representam um problema ambiental em relação à sua destinação final (ZHANG et al, 2003).

Nas últimas décadas, a utilização de óleos vegetais como combustível vem sendo alvo de variados estudos (NAG et al., 1995; PIYAPORN et al.,1996). Para PINTO (2005), onde o óleo de soja é a fonte de melhor rendimento devido à viscosidade, volatilidade e a alta produção de soja que se encontra no país. No entanto, várias outras fontes vêm indicando potencial promissor, como óleo de girassol, de amendoim, de algodão, de babaçu, de dendê, microalgas e de leveduras, variando sua utilização de acordo com a região do Brasil que se encontra a produção.

Na produção de carnes bovinas e de frango, materiais não utilizáveis são produzidos como óleo de vísceras de frango e gordura bovina, retirado das carcaças, e apresentam potencial para a produção de biodiesel. Dentre as gorduras animais para obtenção de ésteres alquílicos, o sebo bovino é muito utilizado, pois é uma gordura de fácil obtenção e apresenta um baixo custo, se for procurado na indústria alimentícia (CUNHA, 2008).

Quimicamente, gorduras animais assemelham-se aos óleos vegetais e, de acordo com PARENTE (2003), a única diferença está nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com glicerol. Por outro lado, CUNHA (2008) destaca que a gordura de animal se difere de alguns óleos vegetais nas propriedades químicas pois, os óleos vegetais tem em sua composição maior quantidade de ácidos graxos insaturados, enquanto nas gorduras animais há uma grande quantidade de ácidos graxos saturados. Dessa forma a viscosidade e o ponto de congelamento das gorduras são mais altos que dos óleos vegetais e, por isso, emprega-se misturas dessas matérias-primas. Vale ressaltar ainda que o maior grau de saturação das gorduras resulta em biocombustível de maior estabilidade oxidativa.

Os óleos residuais são resultantes da extração da nata sobrenadante de esgotos municipais, ricos em matéria graxa e também de processos de frituras por imersão em cozinhas domésticas e comerciais, onde ocorre a transferência de calor, para a fritura de alimentos. Os mesmos representam um resíduo inutilizável nas residências e restaurantes com grave impacto

ambiental, se descartado de forma indevida. Seu uso na produção de biocombustível não só ajuda na proteção do ambiente, como também gera uma fonte de energia limpa que contribui para a economia mundial (CANDEIA, 2008; MANIQUE et al. 2012).

Assim, a reutilização destes resíduos é de extrema importância, uma vez que estaria oferecendo um destino totalmente adequado para esses óleos e gorduras, diminuindo a quantidade de resíduos lançados indevidamente no meio ambiente. Os problemas encontrados na utilização dos óleos de fritura são o grau de acidez, teor de umidade e presença de certos contaminantes, mas assim como qualquer óleo vegetal *in natura*, algumas medidas devem ser tomadas para a correção, fazendo-se necessário o processo de pré-tratamento, como submeter o óleo a uma neutralização e também a uma purificação (FACCINI, 2008; PARENTE, 2003).

3.2.2. Purificação de OGR

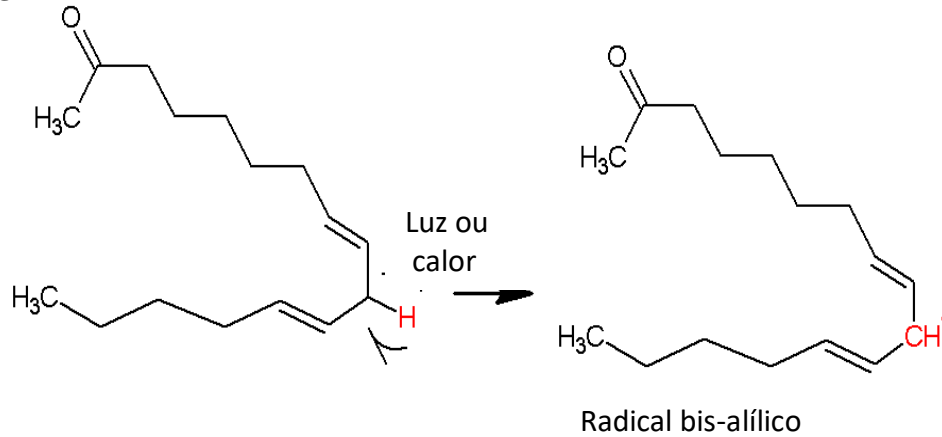
A utilização de óleo e gorduras residuais enfrentam um entrave, em sua consolidação como matéria prima: o seu grau de degradação e quantidade de compostos polares que atrapalham a reação de transesterificação – principal via de obtenção de biodiesel. O óleo usado de fritura é submetido a aquecimento em altas temperaturas e fica em contato direto com os alimentos (KNOTHE, 2006).

Esse processo resulta na quebra das cadeias de triacilglicerídeos levando à formação de ácidos graxos de cadeias curtas e compostos altamente oxidados, além da polimerização em reações em cadeias conforme ficou explícito anteriormente na figura 2.

De acordo com Gunstone (1984), o mecanismo da auto-oxidação é conhecido e pode se dividir em etapas, como ilustrado nas figuras 4, 5 e 6.

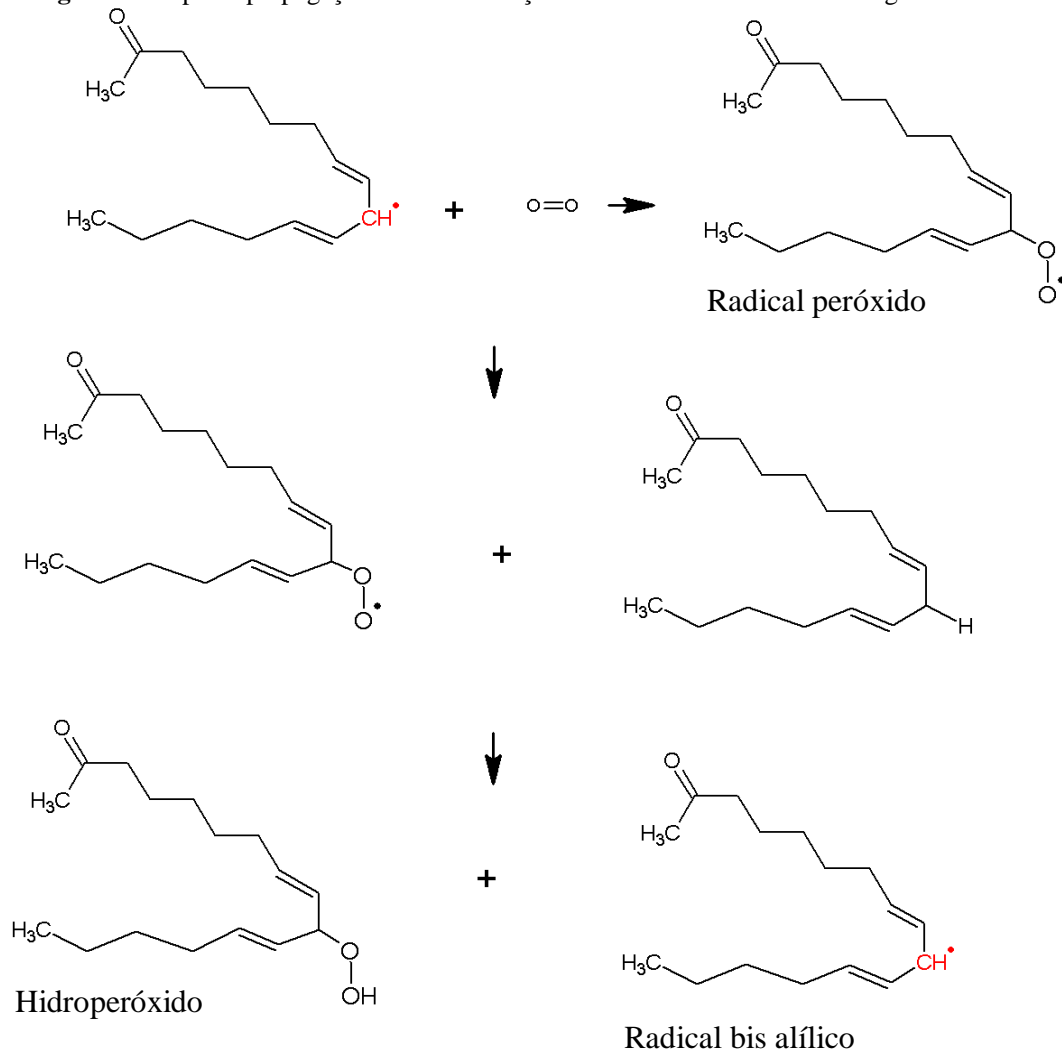
1) Iniciação: ocorre a formação de radicais livres após a desprotonação do carbono alílico, como ocorre na figura 4.

Figura 4: Etapa de iniciação da auto-oxidação de um éster metílico de ácido graxo insaturado.



2) Propagação: ataque do oxigênio atmosférico aos radicais livres formando os produtos secundários da reação – peróxidos e hidroperóxidos e conversão em outros radicais. Estes são propagadores da reação o que leva a um processo autocatalítico, como ocorre na figura 5.

Figura 5: Etapa de propagação da auto-oxidação de um éster metílico de ácido graxo insaturado.



3) Término: dois radicais livres combinam-se e há a formação dos produtos secundários da reação através de cisão e rearranjo dos peróxidos. O término pode ocorrer por diversas combinações, a figura 6 mostra a combinação do radical peróxido com o radical bis alílico formados na segunda etapa.

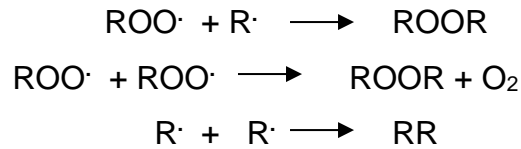
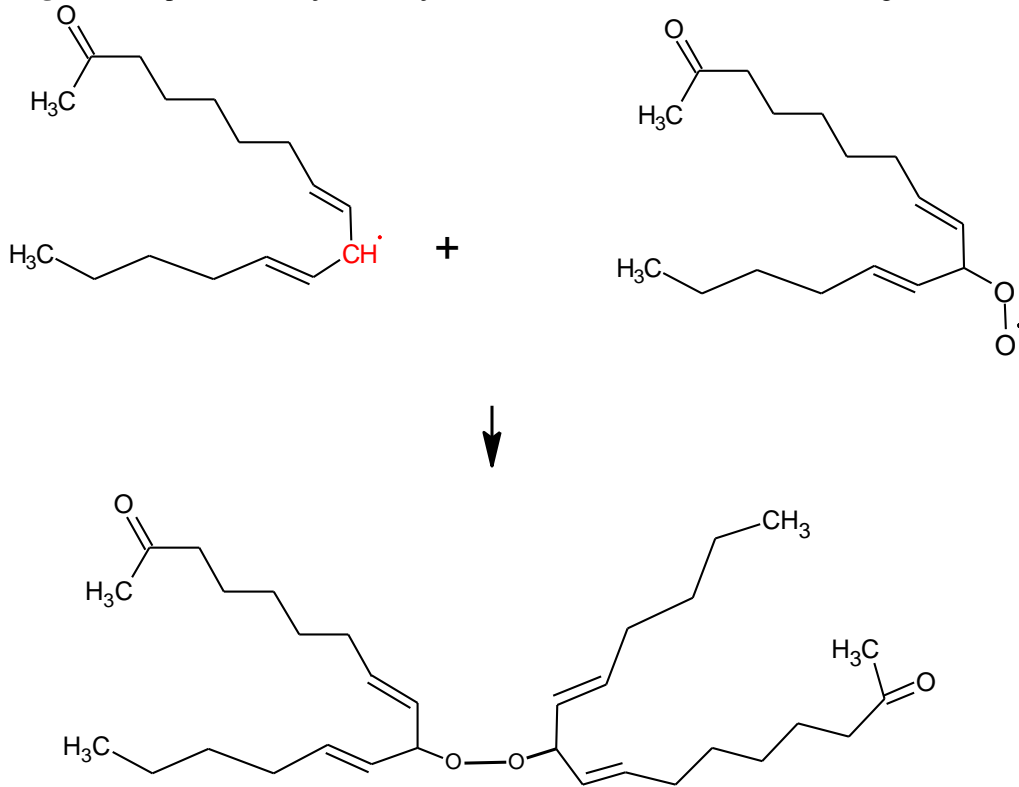


Figura 6: Etapa de finalização da reação radicalar de um éster metílico de ácido graxo insaturado.



Além disso, no processo de fritura também são extraídos compostos polares, água e sais dos alimentos. A presença desses contaminantes compromete o rendimento da transesterificação devido à formação de emulsões entre a fase de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Por outro lado, a permanência dos mesmos no produto final pode catalisar a degradação do biodiesel – em mecanismo semelhante ao verificado na fritura – levar à formação de gomas e desenvolvimento de microrganismos.

Já os resíduos animais gordurosos necessitam de purificação por serem ricos em compostos polares provenientes do próprio animal como fosfolipídios, água e sais minerais. Esses contaminantes acarretam as mesmas dificuldades destacadas anteriormente para o óleo usado de fritura.

Nesse sentido, para viabilizar a produção do biodiesel a partir de OGR pode-se recorrer a etapas de purificação, previamente à síntese. A purificação da matéria-prima pode ser realizada por extração líquido-líquido dos compostos polares empregando água, ou misturas de água/metanol. Pode-se ainda utilizar adsorventes sintéticos ou naturais que removam os compostos polares. Dentre esses, o método mais utilizado está a lavagem úmida, devido à capacidade de solubilizar a glicerina, o metanol e o catalisador, demonstrando a grande eficiência e o seu baixo custo (ATADASHI, AZIZ e AROUA, 2011).

Entretanto, essa técnica de purificação pode causar alguns problemas, como o grande volume de efluentes a serem tratados, devido à formação de emulsão, dificultando a separação dos ésteres e permitindo a formação de ácidos graxos livres. Então, é possível obter um biodiesel com boa qualidade, mas a desvantagem seria a geração de efluentes (MANIQUE et al. 2012).

MANUALE et al. (2014) destaca que este processo utilizado na purificação de biodiesel apresenta desvantagens, como o elevado custo, aumento de tempo de produção, devido as vários ciclos de lavagem e uma fase de secagem, perda de produto, porque parte do biodiesel é perdido juntamente com o efluente aquoso, e pôr fim a quantidade de água residual que é gerada com o processo efluente, água essa que deve ser tratada antes do descarte, fazendo assim que ocorra um custo adicional devido a processo de tratamento. Para cada 100 litros de biodiesel produzido cerca de 20 litros de água residual são produzidos na lavagem úmida.

Outro método alternativo seria o processo de purificação por via seca, utilizando adsorventes. Como no Brasil não existe legislação que determine o tempo de reutilização de óleo em fritura nas lanchonetes e restaurantes, são utilizados inúmeras vezes, ocasionando a degradação por reações tanto hidrolítica quanto oxidativa. Isso torna o óleo escuro, viscoso, de elevada acidez e odor desagradável (COSTA NETO et al. 2000).

Segundo FACCINI (2008) qualquer processo de purificação pelo uso de adsorventes apresenta a redução drástica de efluentes aquosos, tornando ecologicamente correto e solucionando o problema da purificação por via úmida. Apesar de que SCHUCHARDT et al. (1998) apontar dificuldades na eliminação de sabões.

O sucesso na purificação tem uma forte influência do tempo em que o óleo esteve em elevada temperatura. A remoção eficaz de compostos oxidados, água e sais formados no aquecimento é imprescindível para a obtenção de biocombustível dentro dos parâmetros da ANP. De acordo com MANIQUE et al. (2012), a presença dessas impurezas em biodiesel pode ocasionar três problemas principais ao motor: emissão de acroleína no decorrer da combustão, formação de goma durante o armazenamento e o entupimento do bico. A acroleína é muito perigosa para atmosfera por ser precursor de radicais livres e ozônio, que devido a sua reatividade, ocasiona reações de condensação, que levará ao aumento de depósitos de carbono no motor, causando efeitos nocivos sobre o desempenho do motor (COSTA, 2008).

3.3. Adsorventes

Sorção é o fenômeno em que deriva da interação de substâncias no interior ou superfície de outras. Normalmente esse termo faz menção a ocasião em que os fenômenos de absorção e adsorção ocorrem de forma simultânea, sendo absorção o processo em que a substância se introduz em alguma outra fase e adsorção onde ocorre a acumulação de substâncias, no qual o soluto é dominado adsorvato e a fase que adsorve são os adsorventes (BORGES, 2002).

As primeiras experiências e reconhecimento sobre a capacidade de certos materiais em adsorver grandes volumes de vapor se deram no século XVIII, realizadas por Scheele e Fontana, embora seja relativamente recente a realização prática dessa propriedade para a separação em larga escala e purificação. Alguns materiais sólidos têm a propriedade de reter moléculas em sua superfície e essa característica se demonstra de forma acentuada em sólidos porosos. A adsorção não é um processo estático, mas sim um equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas e as dessorvidas. Em razão da capacidade de adsorção variar de um material adsorvido para o outro, pode acontecer de um soluto ser adsorvido seletivamente. Basicamente o processo define as moléculas presentes na fase fluida, que são atraídas para a zona interfacial devido às forças atrativas presentes nos poros do adsorvente. O exemplo que se tem maior conhecimento talvez seja o uso de adsorvente como um secador para a remoção de umidade de gás ou correntes de líquido em certo meio (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno físico-químico muito importante devido às várias utilidades na indústria. Esse processo é resultado da presença de um excesso de energia na superfície do adsorvente em consequência do desbalanceamento das forças que atua em suas moléculas. Pode acontecer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (BORGES, 2002).

Para MEZZARI (2002), adsorção física ocorre devido às forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido serem maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. MANIQUE et al. (2012) acrescentam que entre adsorvente e adsorvato as interações são do tipo Van der Waals, ocasionando forças intermoleculares de atração fraca entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Essa substância adsorvida não penetra no adsorvente, mas permanece em sua superfície. Sendo assim o equilíbrio é atingido rapidamente.

A fisissorção ocorre em baixas temperaturas, de forma rápida e é reversível. Se repete sem variações exotérmicas, fato que pode ser provado pela termodinâmica. No contexto molecular, pode-se explicar pelo fato de que a partir da atração da superfície é formada uma ligação intermolecular, fazendo com que libere a energia que ela tinha quando estava no meio e esse processo se caracteriza exotérmico. Nesta interação é possível ter várias camadas de moléculas do fluido (GUELFIS&SCHEER; 2007).

Outro mecanismo é a quimissorção, MANIQUE e MEZZARI (2012; 2002) descrevem a adsorção química como ligação covalente, que ocorre por interações químicas com transferências de elétrons entre adsorventes e adsorvato. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esse motivo, somente a adsorção física é adequada a um procedimento cíclico. Além disso, ao se comparar com a fisissorção, os materiais adsorvidos são ligados por forças moderadamente superiores, isso se deve à atração das moléculas exclusivamente para centros ativos da superfície do sólido. Nessa interação, que também é conhecida como adsorção ativa, as temperaturas são altas, porém deve ser controlada e conduzida em uma faixa considerável. Irreversível e pode até ser endotérmica, devido ao momento que a molécula se dissocia, causando valores positivos para entropia e entalpia (GUELFIS&SCHEER; 2007).

Segundo estudos, vários fatores afetam a capacidade de adsorção. Segundo BORGES (2002), esses fatores seriam a estrutura molecular, pois o tipo e a posição do grupo funcional responsável podem afetar a adsorbabilidade; solubilidade do soluto, devido à alta afinidade de grupos polares com água, ocasionando a diminuição da adsorção a partir de soluções aquosas; o pH do meio, que deve ser definido para cada circunstância, pois baixos valores favorecem a adsorção de ácidos orgânicos no mesmo tempo em que altos valores de pH favorecem adsorção de bases orgânicas; e a temperatura, sendo a variável que afeta a extensão da adsorção. Ainda em relação aos fatores, MANIQUE (2012) relata que a área superficial do adsorvente,

concentração inicial do adsorvato e tamanho das partículas são fatores que afetam diretamente a capacidade de adsorção e cinética.

Devido à alta demanda por novas tecnologias que seja mais econômica para ser utilizado no controle de impactos ambientais, o emprego de adsorventes em processos de purificação vem ajudando a desenvolver e tornar um processo mais aplicado. Atualmente materiais naturais vêm sendo explorados como adsorventes devido a sua alta eficiência (GUELF&SCHEER; 2007).

3.3.1. Bioadsorvente

Adsorvente natural é qualquer material com características de adsorção de espécies química de origem inorgânica ou orgânica, que não seja produzido sinteticamente. Geralmente considerados materiais de fácil acesso, e em alguns casos resíduos, podendo ser um material de difícil descarte (MATOS, 2014).

Segundo estudos de RODRIGUES et al. (2006) o fenômeno de adsorção dos bioadsorventes de biomassa natural se deve a variados grupos funcionais existentes na superfície celular vegetal, como celulose, lignina e proteínas.

Embora o bioadsorvente seja uma alternativa mais barata e ambientalmente seguro para a utilização de adsorventes tradicionais, a adequação de uma dada biomassa para esta aplicação necessita de uma avaliação cuidadosa e pesquisas adicionais para otimizar a adsorção (SEOLATTO et al, 2012).

3.3.2. Adsorventes na produção de biodiesel

A utilização de adsorventes no processo de purificação do biodiesel vem sendo aceita devido a sua redução drástica de efluente aquoso e, além disso, em escala industrial, com o uso de adsorventes se tem uma redução significativa do tempo total de produção, devido a não necessidade de vários ciclos de purificação (FACCINI, 2008).

Atualmente, o adsorvente mais predominante na produção de biodiesel é o silicato de magnésio, comercializado como magnesol®. As matrizes inorgânicas do magnesol® lhe proporciona um desempenho superior a lavagens aquosas, na remoção de ácidos graxos livres, sódio e metanol.

Segundo estudos de MANIQUE (2012) a casca de arroz apesar de ter uma superfície menor do que o Magnesol®, apresenta grandes poros que permitem a fácil difusão de espécies a serem adsorvidas e destaca que a principal vantagem do uso da casca de arroz é a reutilização como corretivo de solo, devido ao seu grande teor de matéria orgânica (COSTA, 2010).

O uso de adsorventes na purificação evita a necessidade de se usar água no processo, não gerando efluente. O uso permite a reutilização, influenciando minimamente na purificação, dependendo da capacidade de adsorção. Essa substância retira produtos de decomposição não voláteis e não prejudica o óleo (COSTA NETO, 1996). O adsorvente vai cumprir a função de eliminar contaminantes como água, sabão e traços da glicerina, função baseada em suas polaridades químicas e propriedades ácidas e básicas (FACCINI, 2008).

3.3.3. Baru

O Baru (*Dipteryx alata*) pertence à família *Leguminosae*, encontrado predominantemente no cerrado brasileiro, é uma árvore alta, com caule reto e ramos lisos, possui fruto com polpa (mesocarpo) e amêndoas (semente), sendo a sua polpa carnosa, servindo de alimento para a fauna em épocas de seca. O epicarpo e o mesocarpo apresentam em sua composição alto teores de amido, fibras insolúveis e açúcares, além da grande quantidade de vitaminas e minerais como potássio, cobre, ferro, cálcio, fosforo e magnésio (ROCHA e SANTIAGO, 2009).

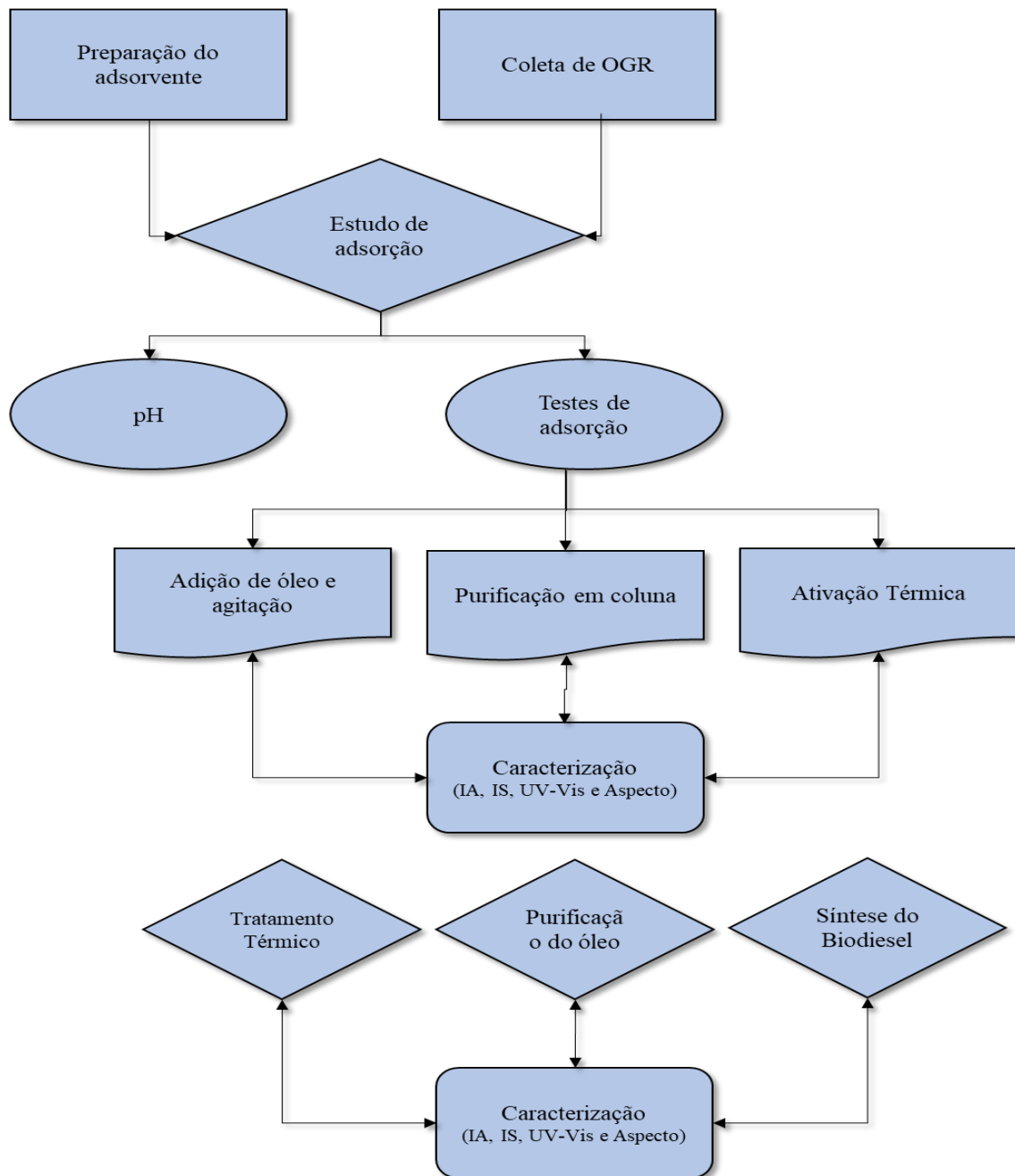
O fruto é explorado para complementar renda familiar nas regiões do cerrado brasileiro, fazendo uso da comercialização principalmente da amêndoa, parte do fruto com maior valor no mercado devido suas inúmeras utilizações alimentícias, seu sabor se assemelha ao do amendoim e é consumido em diversas receitas. A amêndoa apresenta um valor energético superior a polpa, composta em sua maioria por proteínas e lipídios. O óleo da amêndoa apresenta um elevado grau de insaturação, algo semelhante ao óleo de oliva. A polpa é mais utilizada para o consumo do gado, como ração complementar, assim como no cerrado serve de alimento para diversos mamíferos (SANO et al, 2004)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Fluxograma de todo o processo

A figura 7 ilustra os métodos em etapas, assim como foram realizados na pesquisa.

Figura 7: Fluxograma dos métodos



Fonte: Autor

4.2. Coleta do OGR

O óleo e as gorduras foram obtidos a partir de doações. O óleo residual de fritura foi doado por um comerciante de Gurupi e as gorduras de carneiro, bovino e frango foram obtidas na cidade de Aliança do Tocantins.

4.3. Coleta e preparação dos adsorventes

O Baru utilizado na pesquisa como matéria prima para o bioadsorvente, é um fruto de fácil acessibilidade por ser endêmico da região. Os frutos foram coletados dentro do próprio campus da Universidade Federal de Tocantins (UFT), em Gurupi.

Figura 8: Baru - Árvore e fruto



Fonte: Autor

A secagem dos frutos foi feita em ambiente aberto em exposição ao sol durante uma semana, em seguida, foi utilizado um ralador para raspar apenas o mesocarpo do baru e obter o material em um diâmetro adequado das partículas do material a ser utilizado como bioadsorvente.

4.4. Estudos do adsorvente

4.4.1. Análise de pH

Para a determinação do pH do adsorvente in natura e tratado termicamente, foi adicionado 1g da biomassa em um béquer e 10 ml de água destilada e fez-se a leitura dessas soluções utilizando-se o pHmetro mPa-210p do laboratório de química analítica da UFT – campus Gurupi, como pode ser observado na figura 9.

Figura 9: Análise de pH



Fonte: Autor

4.4.2. Testes de adsorção

4.4.2.1. Adição de óleo e agitação

Para a identificação de composto polares da oxidação, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis, no qual as amostras foram preparadas da seguinte maneira: Usou-se 70 mL de óleo refinado de soja em cada amostra, adicionou-se 2g de adsorvente e variou-se a massa do óleo residual para cada amostra utilizando 100, 250, 500 e 1000 ppm. As amostras foram submetidas

a uma agitação de 144~148 RPM utilizando a mesa agitadora orbital BIOFOCO BF2 MAOR 200 e tirou-se alíquotas em 2 horas, 4 horas e 14 horas de agitação. Logo após, procedeu-se a leitura da absorvância dessas alíquotas nos comprimentos de onda de 232nm e 268nm no espectrofotômetro T60 UV- Visible Spectrophotometer da marca PG INSTRUMENTS LTDA

4.4.2.2. *Purificação em coluna*

A purificação das gorduras e óleo residual foi feita em uma coluna com 4 gramas de adsorvente de Baru tratado termicamente. Separou-se 250 mL de gordura e submetemos a um aquecimento antes de passar na coluna, utilizou-se uma bomba a vácuo para facilitar a passagem da gordura pelo adsorvente, pois as gorduras solidificam em uma temperatura ambiente dificultando a purificação. Este procedimento realizou-se para todas as gorduras e para o óleo residual.

4.4.2.3. *Ativação térmica*

Para testar a adsorção no tratamento térmico, utilizou-se dois tratamentos: aquecimento por 12 horas à 80°C e aquecimento por 2 horas à 110°C. O adsorvente de baru foi submetido a uma separação, para obter uma granulometria padrão. Posteriormente o material foi aquecido, no forno mufla SPLABOR SP-1200.

4.5. Tratamento térmico do adsorvente

Os adsorventes foram submetidos a uma separação granulométrica, utilizando uma peneira comum, seguido de um processo de tratamento térmico, no qual o material foi aquecido no forno mufla SPLABOR SP-1200. O tratamento foi realizado com o melhor resultado obtido no teste de adsorção ativação térmica, sendo o aquecimento do material adsorvente, em forno mufla por 2 horas à temperatura de 110°C, assim obtendo um carvão ativado termicamente.

4.6. Purificação do óleo residual e biodiesel

Este procedimento realizou-se no óleo residual e na purificação pós-síntese, com intuito de substituir os métodos usuais de lavagens do biodiesel.

A purificação foi feita em uma coluna, desenvolvida com garrafa pet devidamente limpa, com auxílio de algodão para conter o adsorvente, acoplada a um kitasato. Utilizou-se uma coluna de 3 gramas de adsorvente de Baru tratado termicamente, para fazer a purificação do óleo residual. Utilizou-se uma bomba a vácuo para facilitar a passagem do óleo pelo adsorvente, como pode-se observar na figura 10.

Figura 10: Coluna de purificação.



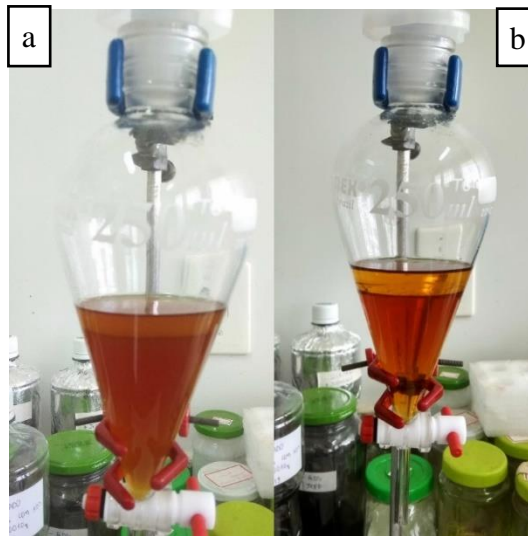
Fonte: Autor

4.7. Síntese do biodiesel

O biodiesel dos OGR foi produzido no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Tocantins (UFT - Gurupi), por transesterificação etílica, na presença de um catalisador básico, o KOH.

Pesaram-se 50g do OGR em Erlenmeyer de 250 ml, adicionou-se 2% ($m_{\text{KOH}}/m_{\text{sebo}}$) de KOH solubilizado em etanol, na qual as proporções utilizadas foram de uma razão molar de 1:9 (OGR/etanol), deixando sob agitação por um período de duas horas a 60°C. Em funil de separação, deixou de repouso por 24 horas e em seguida separou-se o glicerol do biodiesel, como ilustrado na figura 11.

Figura 11: Biodiesel antes (a) e pós repouso de 24h (b).



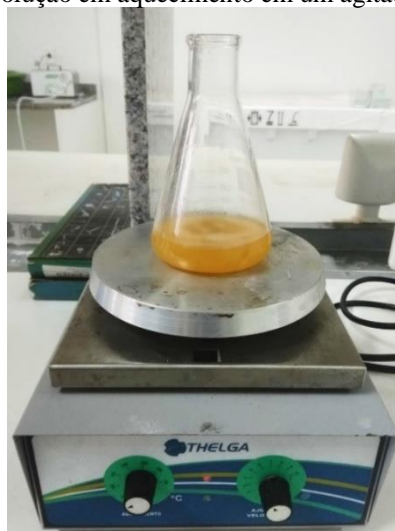
Fonte: Autor

4.8. Caracterização do OGR e do biodiesel

4.8.1. Determinação do Índice de acidez (IA)

O índice de acidez (IA) foi determinado de acordo com o método oficial AOCS (1997). Inicialmente, preparou-se uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ devidamente padronizada. Em erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 14,2g de óleo ao qual adicionou-se 50 mL de etanol anidro. Posteriormente, agitou-se fazendo uso de um agitador magnético com aquecimento abaixo de 100°C , buscando a máxima homogeneização, como na figura 12.

Figura 12: Solução em aquecimento em um agitador magnético.



Fonte: Autor

Adicionaram-se duas gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol . L⁻¹ devidamente padronizada, até atingir o ponto de viragem, coloração rósea permanente. Anotou-se o volume (V_{NaOH}) que foi aplicado juntamente com a massa do óleo (m_{óleo}) e a concentração da solução de NaOH (N) para a obtenção do índice de acidez (I.A) aplicada na equação 1.

$$IA = \frac{V_{NaOH} \times N \times 28,2}{m_{\text{óleo}}} \quad (\text{Equação 1})$$

4.8.2. Determinação do Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação (IS) foi determinado de acordo com o método oficial AOCS (1993). Previamente, preparou-se solução alcoólica de KOH 0,5 mol . L⁻¹, fazendo a dissolução de 30g de KOH P.A em 20mL de água e completando o volume para 1 L com etanol anidro. Deixou-se a solução em repouso por 24 h. Titulou-se alíquotas de 25 mL dessa solução com HCl 0,5 mol . L⁻¹ previamente padronizado, utilizando a fenolftaleína como indicador, anotou-se o volume da titulação, sendo esse o valor de “a” (Equação 2).

Pesou-se 2g do óleo em um balão de fundo redondo e adicionou-se 25 ml da solução alcoólica de KOH. Montou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se o balão em banho-maria por uma hora, como ilustrado na figura 13.

Figura 13: Solução em um condensador de refluxo.



Fonte: Autor

Com a solução ainda quente, adicionou-se o indicador fenolftaleína e titulou-se com KOH em excesso com HCl 0,5 mol . L⁻¹ e anotou-se o volume da viragem, sendo esse o valor de “b” (Equação 2).

$$IS = \frac{(a-b) \times 0,5 \times 56,1}{m_{\text{óleo}(g)}} \quad (\text{Equação 2})$$

4.8.3. Caracterização por espectroscopia UV-Vis

A absorbância das amostras foi obtida em espectrofotômetro T60 UV- Visible Spectrophotometer da marca PG INSTRUMENTS LTDA. Com a absorbância das amostras pode-se acompanhar a eficiência do processo de purificação com adsorventes para ésteres, ácidos carboxílicos, compostos primários de oxidação e compostos secundários de oxidação no qual foram obtidos nos comprimentos de onda: 205, 232, 268 nanômetros (nm) respectivamente. Foram analisadas alíquotas das amostras com diluição 1:1000 em diclorometano recuperado, preparadas em balões de 10 mL (ALMEIDA, 2007).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise de pH

A tabela 1 mostra os valores do pH do adsorvente usado na pesquisa, no qual apresentou um caráter ácido e após o tratamento térmico ocorreu um leve aumento na sua acidez. O que reflete nos resultados de índice de acidez e índice de saponificação.

Tabela 1: pH do adsorvente.

Material	pH
Adsorvente <i>in natura</i>	5,61
Adsorvente tratado termicamente	5,42

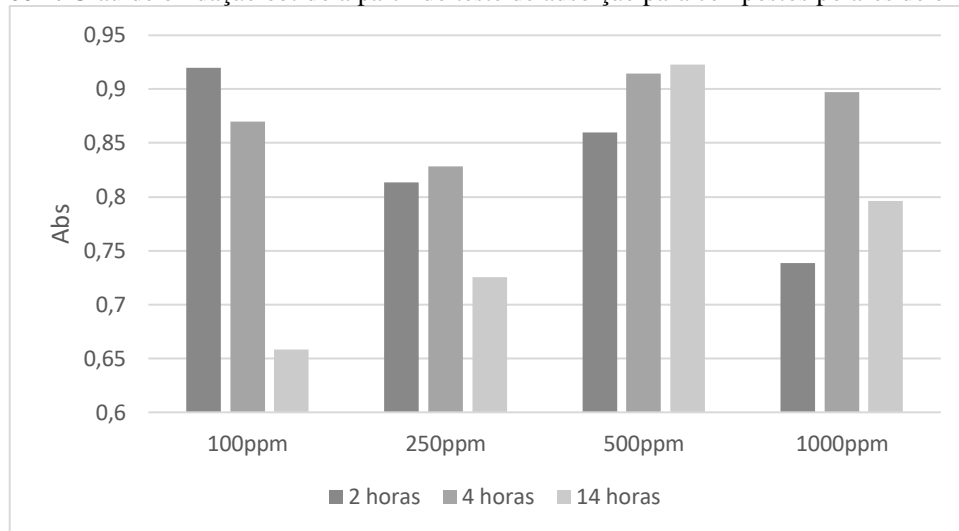
Fonte: Autor

5.2. Testes de adsorção

5.2.1. Adição de óleo e agitação

No teste de adsorção para compostos polares de oxidação não se realizou a leitura da absorvância no tempo 0 e sem adsorvente para efeito de comparação. No gráfico 1 observa-se que a capacidade de adsorção de compostos de oxidação mostrou que o Baru com 14 horas de agitação estava aumentando o grau de oxidação ao aumentar o número de partículas de óleo residual, mas em 1000 ppm conseguiu-se uma eficaz redução no grau de oxidação, se comparado ao de 500 ppm.

Gráfico 1: Grau de oxidação obtido a partir do teste de adsorção para compostos polares de oxidação.

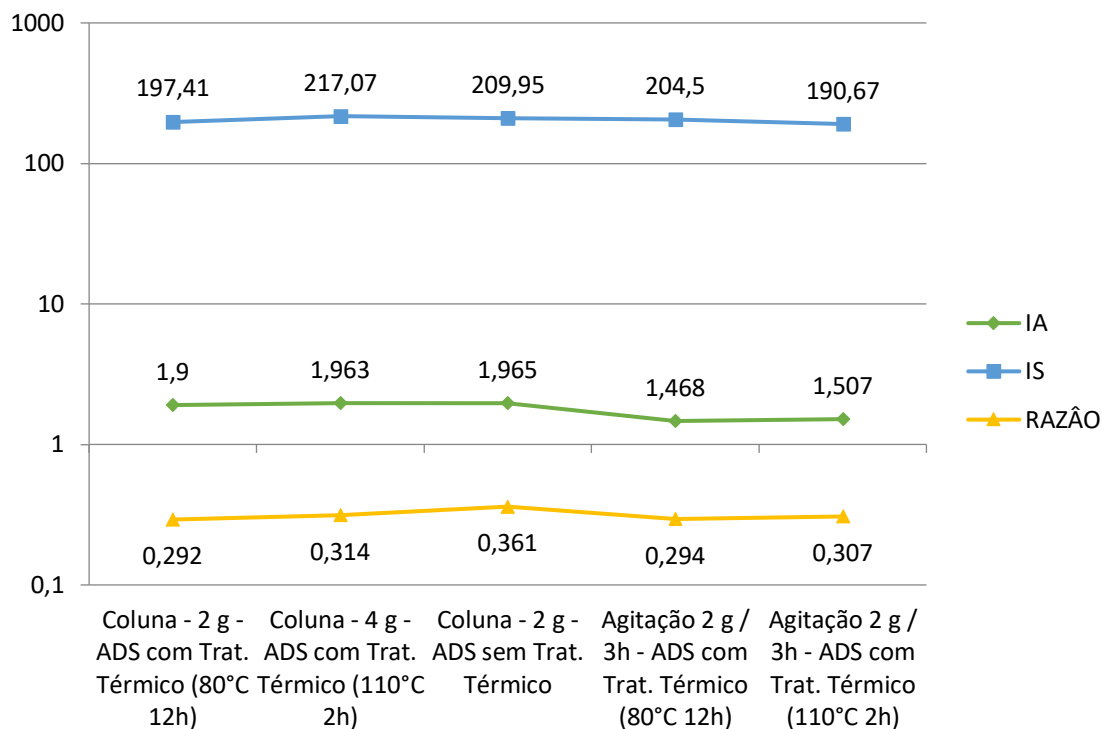


Fonte: Autor.

O grau de oxidação para esse óleo refinado de soja utilizado nessa etapa de adição de óleo e agitação foi dado pela razão $A_{268\text{nm}}/A_{232\text{nm}} = 0,502$. Utilizando esse número para comparação, pode-se notar que os resultados obtidos em 14 horas são os melhores.

5.2.2. Ativação térmica

Os valores apresentados no gráfico 2, são para adsorventes de Baru após serem submetidos ao tratamento térmico, quando em agitação por 3 horas obtemos um melhor resultado na redução de acidez e no índice de saponificação.

Gráfico 2: Ensaios de adsorção com adsorvente de Baru submetido a tratamento térmico.

Fonte: Autor.

5.2.3. Purificação de OGR em coluna

Na tabela 2 estão apresentados os valores das caracterizações físico-químicas referentes aos OGRs em fase bruta, ou seja, sem qualquer tipo de purificação.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas das matérias primas brutas.

OGR	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH g ⁻¹)	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (mg KOH g ⁻¹)
Óleo Residual	0,43	189,65
Sebo Bovino	11,61	210,20
Sebo de Carneiro	1,52	205,96
Sebo de Frango	1,29	62,67

Fonte: Autor

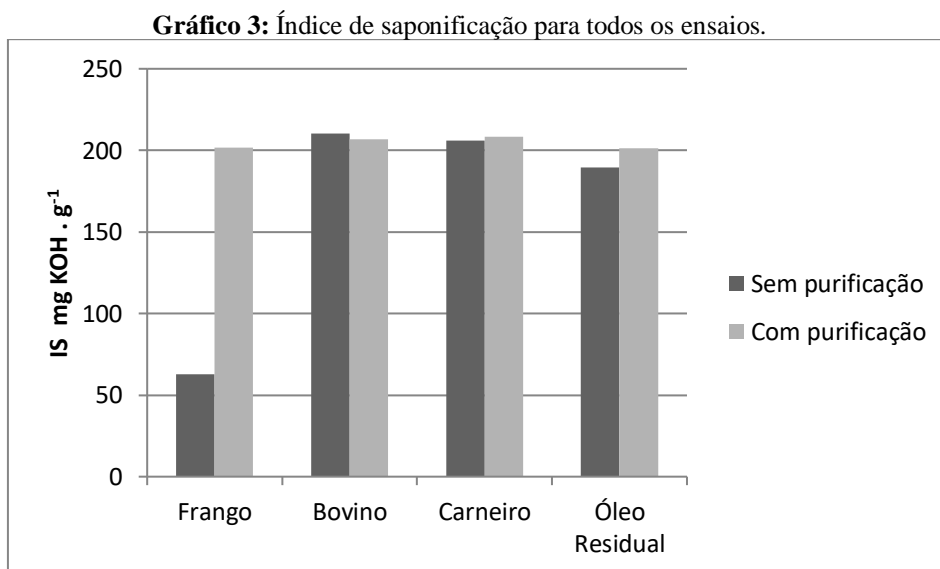
A partir dos dados da tabela 02 é possível considerar alguns pontos importantes. Primeiramente, a discrepância na acidez do sebo de carneiro e na saponificação do sebo de frango, enquanto os demais apresentam resultados próximos e equivalentes. O elevado índice

de acidez do sebo de carneiro favorece a formação de sabões, comprometendo o rendimento da síntese do biodiesel. Além disso, pode ser necessária a adição de catalisador básico para neutralizar os ácidos graxos ou a adição de etapas de purificação antes da síntese como a esterificação ácida que promove a conversão dos ácidos graxos livres a ésteres. De qualquer modo, esses ácidos graxos não podem permanecer no produto final pois diminuiria sua estabilidade oxidativa, tornaria o biodiesel ainda mais higroscópico e favoreceria a formação de gomas e proliferação de microrganismo.

Já o baixo índice de saponificação reflete a quantidade de matéria insaponificável, proveniente de compostos polares, água e outros materiais diferentes dos triacilglicerídeos. Neste caso, estes devem ser removidos. Nota-se então a necessidade da fase de purificação, para que posteriormente resulte em um biodiesel de qualidade ideal.

Ao executar a purificação dos OGR em coluna de 4 gramas com adsorvente de baru termicamente ativado a 110° C por 2 h, os dados apontam a influência do adsorvente nas matérias primas.

No gráfico 3 estão representadas as variações do índice de saponificação após a purificação.



Fonte: Autor.

Após a purificação foi possível visualizar no gráfico 3, que não ocorreu melhoras significantes no índice de saponificação para as gorduras bovinas, de carneiro e óleo residual, na gordura de frango, observa-se que com a purificação ocorreu a extração de contaminantes,

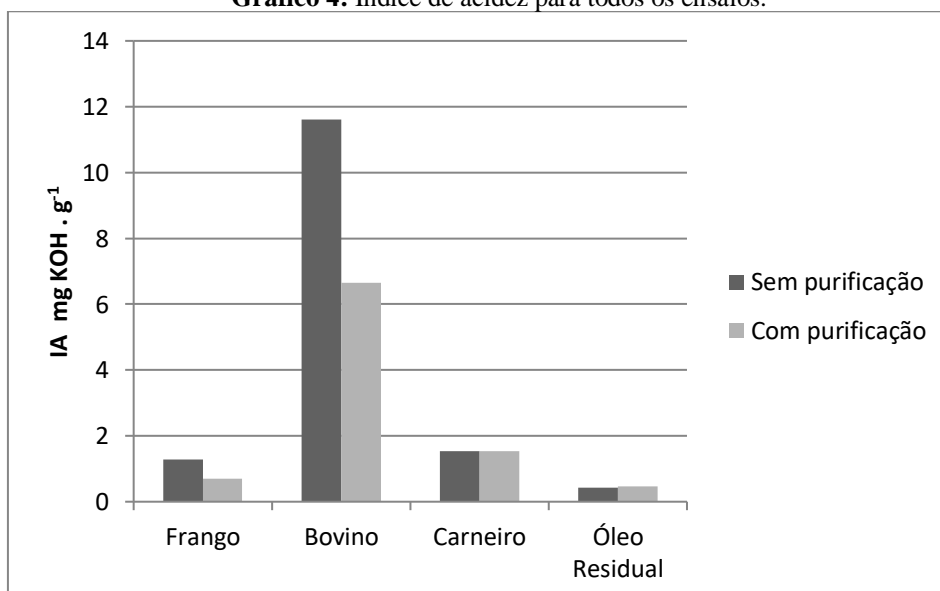
apresentando o valor de 201,61 mg KOH . g⁻¹, dado que sem a purificação o valor era 62,67 mg KOH . g⁻¹, muito abaixo.

A resolução da ANP não determina valores de limite para o índice de saponificação, mas levando em consideração o valor estipulado pela ANVISA (2019) para esse índice no óleo de soja de cozinha. Os valores para o óleo comercializado sem a degradação devido a fritura, variam de 189 a 195 mg KOH . g⁻¹.

Os dados do índice de saponificação também indicam que apesar de não apresentarem diferenças significativas após a purificação o óleo residual, sebo bovino e o sebo de carneiro, os mesmos possuíam contaminantes e o adsorvente foi relevante na extração, corrigindo o valor e deixando o mais próximo do valor do óleo de soja.

O valor do índice de saponificação não pode apresentar-se nem muito abaixo nem muito acima do valor estipulado pela ANVISA para o óleo refinado de soja, em razão que o baixo índice de saponificação se deve a presença de muitos compostos polares, o que pode levar a um baixo rendimento da síntese do biodiesel, formando uma quantidade emulsão. Já o valor alto do índice pode ser causado por grande quantidade de ácidos graxos, levando a formação de sabões. Circunstância essa que pode ficar evidenciada ao considerar os valores do índice de acidez apresentados no gráfico 4.

Gráfico 4: Índice de acidez para todos os ensaios.



Fonte: Autor.

Os valores apresentados no gráfico 4 mostram que após a purificação com adsorvente, os níveis de acidez ainda estão acima dos padrões exigidos pela Resolução da ANP N° 07/2008, de 0,50 mg KOH . g⁻¹ para o biodiesel. Entretanto, pôde-se observar que a purificação com

adsorvente reduziu o índice de acidez nas amostras de sebo de frango e bovino e após a transesterificação espera-se uma diminuição desse teor. Destacando-se a gordura de frango que apresentou diminuição na acidez, para $0,69 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, valor muito próximo ao exigido pela ANP. Na gordura bovina pode-se notar uma grande eficiência do adsorvente em reduzir a acidez, ocasionada pela remoção de contaminantes como água e ácidos graxos livres, logo concluiu-se que o adsorvente atua capturando íons H^+ , possivelmente resultado de uma interação de atração do tipo eletrostática, com os compostos oxigenados que causam aumento da absorbância em 268 nm verificado posteriormente.

A caracterização a partir da espectroscopia na região UV-Vis foi empregada com o objetivo de obter-se informações qualitativas dos compostos orgânicos presentes no OGR principalmente os compostos relacionados à degradação dos triacilglicerídeos, os resultados estão demonstrados nos gráficos 5 e 6. Conforme os mecanismos estudados de degradação dos triacilglicerídeos, as reações em cadeia levam à formação de vários compostos oxidados como ácidos graxos de cadeia curta, cetonas, aldeídos e dienos conjugados. Para monitorar a capacidade do adsorvente de remoção destes compostos foram feitas leituras em 205 nm, na qual observou-se os ácidos graxos livres e ésteres, em 232 nm na qual observou-se os produtos primários de oxidação e em 268 nm os compostos secundários. A relação entre as absorbâncias nesses últimos dois comprimentos de onda refletem o grau de oxidação do óleo ou do biodiesel, como pode ser observado no gráfico 6.

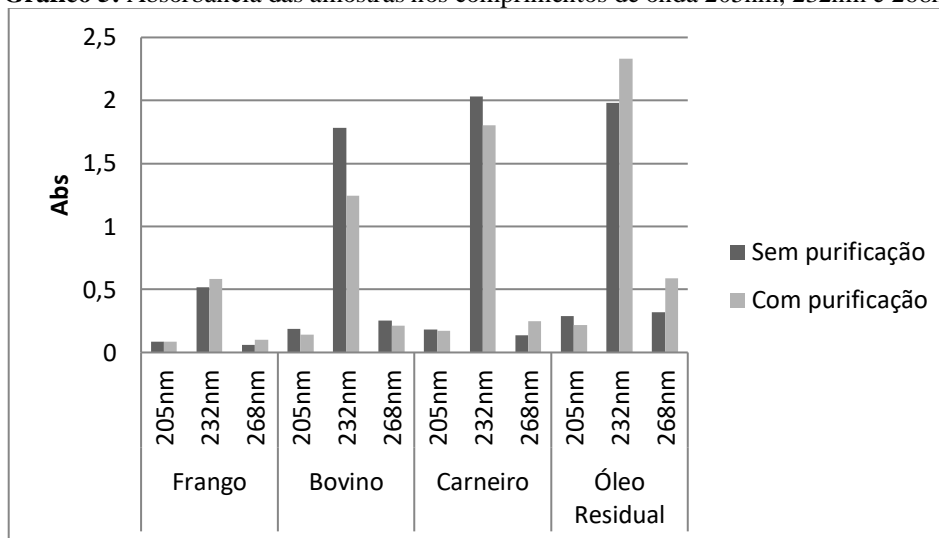
Assim, os resultados de absorbância no comprimento de onda de 205 nm demonstraram que os adsorventes exerceram de modo eficiente a captura destes ácidos graxos em quase todas as amostras, exceto na gordura de frango que não apresentou alteração e o valor muito baixo, o que indica que a gordura está diluída ou com elevado teor de contaminantes, demonstrado no gráfico 5.

No comprimento de onda 232 nm, observa-se o teor do dienos conjugados – produtos primários de oxidação dos ésteres que compõem o biodiesel. Todas as amostras demonstraram um alto valor, indicando que estas gorduras têm muitos produtos primários de oxidação, uma vez que são gorduras residuais ricas em impurezas e altamente degradadas. Após a purificação observou-se a eficiência da remoção nas gorduras bovinas e na de carneiro, demonstrado no gráfico 5.

O estágio final da oxidação desse óleo ocorre com a formação dos produtos secundários da degradação oxidativa, formando os trienos que apresentam absorção máxima no

comprimento de onda 268 nm. Apenas a gordura bovina apontou uma diminuição de produtos secundários após a purificação, como pode-se observar no gráfico 5.

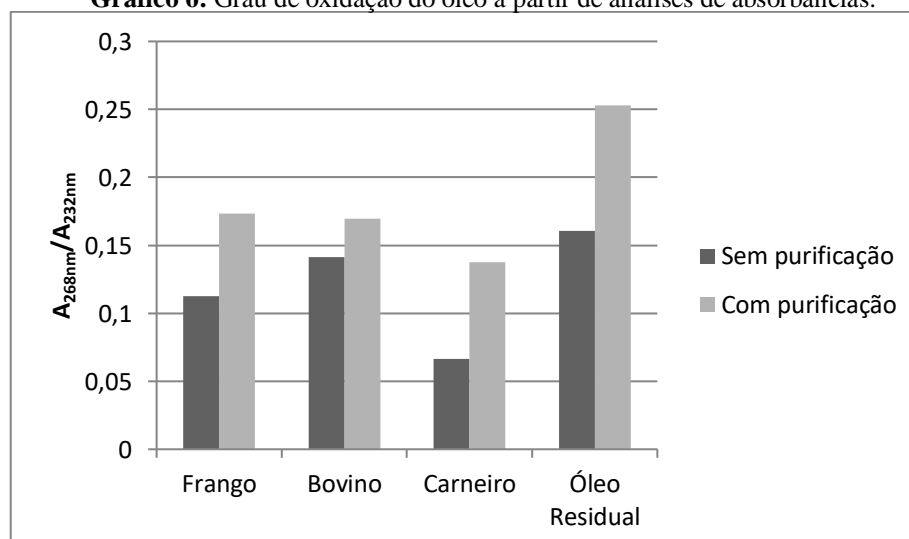
Gráfico 5: Absorbância das amostras nos comprimentos de onda 205nm, 232nm e 268nm.



Fonte: Autor.

A seguir, o gráfico 6 apresenta os resultados para o grau de oxidação do OGR e esse grau de oxidação é definido pela relação A_{268nm}/A_{232nm} , ou seja, pela razão entre os teores de produtos secundários e primários de oxidação. Para todas as OGR não ocorreu uma diminuição na oxidação após a purificação. Uma provável explicação seria o adsorvente apresentar absorbância no comprimento de onda referente aos produtos secundários de oxidação, indicando a presença de compostos oxigenados básicos.

Gráfico 6: Grau de oxidação do óleo a partir de análises de absorbâncias.



Fonte: Autor.

Pelos estudos anteriores, ficou visível a capacidade de utilizar os óleos residuais para a síntese de biodiesel, uma vez que os resultados das caracterizações, apontaram esta matéria-prima como a mais aceitável, por apresentar valores mais próximos aos valores encontrados na literatura e apontados pela ANP e ANVISA.

5.3. Purificação de óleo residual e biodiesel

Neste momento da pesquisa, a purificação foi realizada em coluna com 3 gramas de adsorvente de baru termicamente ativado a 110° C por 2 h, após purificação realizou-se a síntese do biodiesel.

Preparou-se ensaios comparativos para a caracterização a partir da espectroscopia na região UV-Vis, com a finalidade de acompanhar a atuação do adsorvente tanto na purificação do óleo residual, quanto na purificação do biodiesel, uma vez que se faz necessário a purificação do biodiesel de uma maneira que substitua os métodos convencionais que incluem os processos de extração aquosa e esterificação ácida, no intuito de diminuir os efluentes e diminuir o consumo de reagentes.

Os resultados para os ensaios são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Absorbância UV-Vis

	205nm	232nm	268nm	GRAU DE OXIDAÇÃO
ÓLEO RESIDUAL BRUTO	0,156	2,019	1,615	0,7999
ÓLEO RESIDUAL PURIFICADO	0,167	2,083	1,732	0,8318
BIODIESEL SINTETIZADO COM ÓLEO PURIFICADO	0,073	0,543	0,245	0,4509
BIODIESEL PURIFICADO COM ADSORVENTE	0,092	0,653	0,288	0,4413
BIODIESEL SINTETIZADO COM ÓLEO SEM PURIFICAÇÃO	0,130	1,967	0,696	0,3536

Fonte: Autor

Ao analisar os resultados apresentados na tabela 3, pode-se notar que apesar do grau de oxidação da purificação do óleo residual se apresentar maior do que do óleo residual bruto, ao sintetizar o biodiesel a partir desse óleo purificado na coluna de 3 gramas, e novamente

submeter o biodiesel a purificação em coluna, os resultados foram satisfatórios, apresentando uma melhora, apresentada pela diminuição do grau de oxidação do biodiesel. Nota-se ainda que o biodiesel sintetizado a partir do óleo residual sem purificação, ao submetê-lo a purificação em coluna de 3 gramas, apresentou um grau de oxidação ainda menor, se comparado ao biodiesel sintetizado com óleo residual purificado.

6. CONCLUSÃO

A produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais é opção ambientalmente favorável e economicamente interessante, mas a purificação dos óleos constitui um entrave na sua implementação. Nas análises realizadas observou-se elevado nível de impurezas principalmente no sebo de frango que podem tornar inviável sua aplicabilidade como matéria-prima.

O uso do adsorvente de Baru ativado termicamente na filtração em coluna apresentou os melhores resultados para purificação de matérias-primas especialmente na remoção de ácidos graxos livres, sais e água. E, apesar de não ter demonstrado eficiência quanto à remoção dos compostos oxidados, o biodiesel obtido do óleo purificado levou a resultados mais satisfatórios quanto ao teor destes compostos oxidados do que o biodiesel produzido com óleo sem purificação.

Foi possível sintetizar biodiesel dos materiais estudados sem adaptações na rota sintética para correção da acidez e índice de saponificação.

Pode-se dizer, portanto, que os óleos e gorduras residuais estudados: sebo de carneiro, sebo bovino, sebo de frango e óleo residual de fritura podem ser empregados para produzir biodiesel desde que seja realizada etapa prévia de purificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicos espectroscópicos**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, **2007**.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural, 2015. <disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 28 de mar. **2019**.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019. <disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RES_482_1999_COMP.pdf/0b31ce35-6d43-42d6-8184-549de494987a> Acesso em: 09 Fev. **2019**.

AOCS - American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices**. 5 ed. Champaign: AOCS, **1997**.

ATADASHI, I. M.; AROUA, A.; AZIZ, A. **Biodiesel separation and purification: A review**. Renewable Energy, v. 36, p. 437-443, **2011**.

BORGES, A. M.; **Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions**. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. UFRS. **2002**.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 150f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza- Universidade Federal da Paraíba. UFPB: João Pessoa - PB. **2008**.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S.; *Boletim CEPPA*, **1996**, 14, 163

COSTA NETO, P. R.; LUCIANO F. S.; 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**. *Quim. Nova* **2000**, 23, 531.

COSTA, A.E. **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos**. Tese para qualificação Doutorado em Engenharia Química - UFSC. **2010**

COSTA, A.E. **Purificação por adsorção de biodiesel etílico obtido por transesterificação de óleo residual de fritura**. Tese para qualificação Doutorado em Engenharia Química - UFSC. **2008**

CUNHA, M. da E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. 2008. 86f. Dissertação (Mestre em Química) –

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS: Porto Alegre. **2008.**

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica.** 2008. 164f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola da Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ: Rio de Janeiro. **2008.**

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja.** Dissertação de mestrado, UFRS, **2008.**

GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; **Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed of waste frying oils.** Energy Fuels, n. 5, v. 21, p. 3023-3027, **2008.**

GUELFY, L. R; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera.** 2007. <disponível em: www.anp.gov.br Acesso em: 16 de mai. 2019.

GUNSTONE, F. D. “**Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids.**” Journal of the American Oil Chemist’s Society. **1984**, v. 61: p. 441-447.

KNOTHE G. **Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods.** Journal of American oil chemists’ society, v. 83, n. 10, **2006.**

Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 – **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acessado em: 29/05/2019.

LÔBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, **2009.**

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura.** Dissertação de mestrado, UFRS, **2011.**

MANIQUE, M. C; FACCINI, C. S; ONOREVOLI, B; BENVENUTTI, E. V; CARAMÃO, E. B; **Rice husk ash as na adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.** Fuel, **2012**, v.92: p.56-61.

MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; YORI, J. C. **Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent**. *Chemical Engineering Journal*, **2014**

MATOS, T. N.; **Potencialidades das cascas de jatobá-do-Cerrado na adsorção de íons Pb(II)**. Trabalho de conclusão de curso como requisito para o título de Licenciatura em química. UEG. **2014**.

MEZZARI, I. A.; **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. UFRS. **2002**.

NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. **New utilization of vegetable oils**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.72, n.12, p.1591-1593, **1995**

PARENTE, E. J.de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, **2003**.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J. B.; **Biodiesel: A overview**; *Journal of the Brailian Chemical Society*. **2005**, v.16, p.1313-1330.

PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N.; KANIT, K. **Survey of seed oils for use as diesel fuels**. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.73, n.4, p.471-474, **1996**

PRADOS, C. P.; FIGUEREDO, K. S. L.; RIBEIRO, I. H. S.; **Uso de sebo bovino como alternativa para a consolidação da produção de biodiesel no estado do Tocantins: Um estudo da estabilidade oxidativa via análises espectroscópicas no UV-vis**. *Periódico Tchê Química*, v. 12, n. 23, p. 90-99, **2015**.

PRADOS, C.P. **Determinação cromatográfica simultânea dos teores de ésteres totais, mono-, di- e triacilglicerídeos, glicerol livre e total em biodieseis metílicos ou etílicos**. 2011. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, **2011**.

ROCHA, LS; SANTIAGO, R. de A. C. **Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix alata*Vog.) na elaboração de pães**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.29, p.820 825, **2009**.

RODRIGUES, R. F; TREVENZOLI, R. L; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A; BOTARIO, V. R. **Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico.** Engenharia Sanitária Ambiental. v.11, n.1, p.21-26, mar. **2006.**

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption processes.** New York John Wiley & Sons, p. 433. **1984.**

SANO, S. M; RIBEIRO, J. F; BRITO, M. A. **Baru: Biologia e uso.** Planaltina: Embrapa Cerrados, **2004.**

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.

SEOLATTO, A. A; FILHO, C. J. S; MOTA, D. L. F. **Eveluation of the efficiency of biosorption of lead, cádmium, and chromium by biomass of pequi fruit skin.** Chemical engineering transactions. v.27. **2012.**

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos.** *Química Nova*, **2007.**

URIOSTE, D; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C; CASTRO, H. F. de. *Quím. Nova.* **2008**, vol.31, n.2, pp. 407-412.

ZHANG, Y.; DUB, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. **Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment.** Bioresource Technology, v. 89, p. 1-16, **2003.**