

## **Utilização do sabugo de milho na redução do índice de acidez de óleos residuais de fritura visando a produção de biodiesel**

### **Use of corncob in reducing the acidity index of residual frying oils aiming at the production of biodiesel**

DOI:10.34117/bjdv8n8-225

Recebimento dos originais: 21/06/2022

Aceitação para publicação: 29/07/2022

#### **Débora Carvalho da Silva Oliveira**

Graduanda em Engenharia Química pelo Instituto Federal da Bahia

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: carvalho\_debora2@outlook.com

#### **Elena Revollo Cararine Candido**

Graduanda em Engenharia Química pelo Instituto Federal da Bahia

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: elenarevollo@gmail.com

#### **Micael Justino da Silva Júnior**

Engenheiro Civil pela Universidade de Pernambuco

Instituição: Universidade de Pernambuco

Endereço: Rua Benfica 455, Madalena, CEP: 50720-001, Recife - PE

E-mail: micael8810@gmail.com

#### **Caio de Oliveira Pinto**

Graduando em Engenharia Química pelo Instituto Federal da Bahia

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: caio191201@gmail.com

#### **Ivan Costa da Silva**

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE – UFRJ)

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos, S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: ivan.silva@ifba.edu.br

#### **Cláudia Teresa Teles Farias**

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE – UFRJ)

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos, S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: cttfarias@gmail.com

**Luiz Antonio Pimentel Cavalcanti**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Instituição: Instituto Federal da Bahia - Campus Salvador

Endereço: Rua Emídio dos Santos, S/N, Barbalho, CEP: 40301-015, Salvador - BA

E-mail: luiz.cavalcanti@ifba.edu.br

**RESUMO**

O biodiesel se destaca como uma fonte de energia renovável em substituição aos combustíveis fósseis, caracterizando-se como um combustível menos poluente e livre de compostos sulfurados, nocivos ao meio ambiente. O biocombustível pode ser produzido através da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gordura animal. Nesse sentido, o óleo residual de fritura se apresenta como uma alternativa de baixo custo e ambientalmente viável para ser utilizado como matéria-prima na produção do biodiesel. Porém a acidez elevada, característica dos óleos residuais de fritura (ORF), prejudica a síntese de biodiesel em apenas uma etapa reacional, encarecendo o processo. Dessa forma, faz-se necessário um pré-tratamento do óleo residual para que o mesmo seja utilizado na produção de biodiesel. O presente trabalho teve como objetivo utilizar o sabugo de milho como material adsorvente no tratamento do ORF, visando a diminuição do índice de acidez (IA) e possibilitando o seu uso na produção de biodiesel em etapa reacional única. As amostras de óleo utilizadas foram adquiridas a partir de diferentes fontes e divididas em dois lotes, denominados Lote A e B. Para o Lote A, o teste de adsorção foi realizado em uma coluna de adsorção, preenchida com o sabugo *in natura*, e as amostras de óleo passaram pelo tratamento na coluna até que se alcançasse um IA menor ou igual a 0,5%. Posteriormente, o óleo tratado foi utilizado na síntese de biodiesel, que foi produzido através da reação de transesterificação alcalina, atingindo um rendimento de teor de éster de 96,8%. Já o teste de adsorção para o Lote B ocorreu em um béquer com leve agitação. Foram separadas 6 amostras, todas com 50 mL de óleo, e submetidas a agitação constante durante diferentes tempos e temperaturas. Foi utilizada uma quantidade de 5 g do material adsorvente *in natura* em cada amostra. Foram testados ao total 3 tempos (20, 40 e 80 min) e 2 temperaturas (25 e 60°C). Os melhores resultados na redução do IA foram obtidos nas amostras submetidas ao tempo de 40 min a 60°C e 80 min a 60°C, com uma redução de 21,3% e 28,8%, respectivamente.

**Palavras-chave:** óleo residual, adsorção, biodiesel.**ABSTRACT**

Biodiesel stands out as a renewable energy source to replace fossil fuels, characterizing itself as a less polluting fuel and free of sulfur compounds, harmful to the environment. Biofuel can be produced through the transesterification or esterification reaction of vegetable oils or animal fat. In this sense, residual frying oil presents itself as a low-cost and environmentally viable alternative to be used as a raw material in the production of biodiesel. However, the high acidity, characteristic of residual frying oils (ORF), impairs the synthesis of biodiesel in only one reaction step, making the process more expensive. Thus, a pre-treatment of the residual oil is necessary so that it can be used in the production of biodiesel. The present work aimed to use corn cob as an adsorbent material in the treatment of ORF, aiming at reducing the acidity index (AI) and enabling its use in the production of biodiesel in a single reaction step. The oil samples used were acquired from different sources and divided into two lots, called Lot A and B. For Lot A, the adsorption test was carried out in an adsorption column, filled with the cob *in natura*, and the oil samples were treated in the column until an AI of less than or equal to 0.5% was

reached. Subsequently, the treated oil was used in the synthesis of biodiesel, which was produced through the alkaline transesterification reaction, reaching an ester content yield of 96.8%. The adsorption test for Lot B took place in a beaker with slight agitation. Six samples were separated, all with 50 mL of oil, and subjected to constant agitation for different times and temperatures. An amount of 5 g of the adsorbent material in natura was used in each sample. A total of 3 times (20, 40 and 80 min) and 2 temperatures (25 and 60°C) were tested. The best results in the reduction of AI were obtained in samples submitted to a time of 40 min at 60°C and 80 min at 60°C, with a reduction of 21.3% and 28.8%, respectively.

**Keywords:** residual oil, adsorption, biodiesel.

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira para Reciclagem de Óleo Comestível (Ecóleo), o Brasil produz por ano cerca de 3 bilhões de litros de óleo vegetal destinados à alimentação. Sendo que, apenas 1% desse valor é descartado corretamente após o uso, totalizando uma quantidade de mais de 200 milhões de litros de óleo que são descartados incorretamente em rios e lagos. Um correto tratamento desse resíduo contribuiria não só para a diminuição da poluição dos corpos hídricos, como também para produção de biodiesel (VASCONCELOS et al., 2019).

O Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, produzindo em média 100 milhões de toneladas por ano. De acordo com Souza et al. (2019), para cada tonelada de milho processado, 180 kg de sabugo são gerados, o que torna necessário o estudo de alternativas para a correta destinação desse resíduo. O sabugo de milho é classificado como uma biomassa lignocelulósica, o que possibilita a geração de um carvão vegetal considerado como bom adsorvente, além de possuir baixo custo de aquisição e ser de fácil acesso, sendo geralmente empregado como material adsorvente em processos de descontaminação de efluentes (SALES et al., 2015).

Segundo a Ecóleo, o óleo vegetal é considerado um dos maiores poluidores dos corpos hídricos das grandes cidades brasileiras, pois, além de possuir baixa solubilidade, o óleo descartado sem o devido tratamento é capaz de formar uma fina camada sobre a superfície da água, bloqueando a passagem de luz e ar, prejudicando os ecossistemas instalados nesses corpos hídricos. Uma alternativa sustentável para uma correta destinação do óleo residual é a sua utilização como matéria-prima na produção de biodiesel, sendo necessário também a aplicação de um pré-tratamento (PENHOLATO et al. 2016), visto que, durante o processo de fritura, o óleo é submetido a diversos fatores

que levam à sua degradação, como altas temperaturas e o contato com ar e água, o que desencadeia reações de oxidação, e por consequência, o aumento do índice de acidez (BONASSA, 2017). A acidez elevada prejudica a reação de produção do biodiesel, podendo causar também problemas futuros como a corrosão do motor e a deterioração do biocombustível (VASCONCELOS et al., 2019).

Na literatura, diversos estudos apresentaram resultados efetivos no uso do sabugo de milho como material adsorvente na redução do índice de acidez (IA) do óleo residual de fritura, como por exemplo o trabalho de Penholato et al. (2016), que utilizou o sabugo de milho *in natura* triturado, modificando apenas as variáveis de controle ao longo dos experimentos, por meio do qual os autores constataram que os melhores resultados foram obtidos em maiores tempos de adsorção, alcançando uma redução do IA de até 28%. Semelhantemente, Vasconcelos et al. (2019) também obtiveram bons resultados utilizando o sabugo triturado na redução do índice de acidez ORF, aplicado posteriormente na produção de biodiesel. O processo de adsorção ocorreu em uma temperatura de 20°C, durante 35 minutos e com uma concentração de 5% de biomassa. Após os experimentos, os autores concluíram que o óleo tratado apresentou uma redução do IA de aproximadamente 9%, sendo necessário mais de uma etapa de tratamento para ser aplicado na produção de biodiesel.

Tendo em vista a necessidade de um pré tratamento do óleo residual para a produção de biodiesel, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do sabugo de milho na redução do índice de acidez de óleos residuais de fritura através da técnica de adsorção e posterior produção de biodiesel em uma única etapa reacional.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 MATERIAIS

Com o propósito de analisar os fatores responsáveis pelo aumento do índice de acidez do óleo residual de fritura, como também as diferenças do IA entre um óleo utilizado poucas vezes, simulando o uso caseiro, e o óleo residual submetido a diversas frituras a mais altas temperaturas, representando o óleo utilizado em estabelecimentos comerciais, como lanchonetes e restaurantes, o presente estudo trabalhou com dois lotes de óleo, denominados Lote A e Lote B. O produto do Lote A passou por apenas três processos de fritura, enquanto o óleo do Lote B foi recolhido em uma lanchonete localizada no centro do município de Salvador, e foi utilizado diversas vezes na fritura de variados alimentos. O Lote A passou por um processo de adsorção realizado sem o

controle da temperatura em uma coluna de adsorção. Enquanto o Lote B foi submetido a um processo de adsorção onde variáveis como tempo e temperatura do sistema foram controlados.

O óleo de soja, pertencente ao Lote A, foi submetido à fritura de alimentos três vezes até adquirir os aspectos e características de óleo residual de fritura. O volume de óleo resultante foi de cerca de 1,8 L e foi armazenado em garrafa de vidro âmbar de 2 L em local arejado e livre de sol. Já o óleo que formava o Lote B, passou por diversos processos de fritura e foi armazenado em um frasco âmbar de 1 L durante um período de 2 semanas. Antes do uso, o óleo residual de ambos os lotes passaram por um processo de remoção de impurezas e restos de comida a partir da filtração simples com coador de pano.

O milho foi coletado nos municípios de Lauro de Freitas/BA e Salvador/BA em uma feira livre. Após debulhar todos os milhos, os sabugos foram reservados e passaram por um processo de limpeza com água quente e posteriormente com água destilada, para que todas as sujidades fossem removidas. Após a lavagem, os sabugos foram levados à estufa da marca Visomes e modelo Q317M-33 para secagem por um período de 12h a uma temperatura de 80°C.

## 2.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

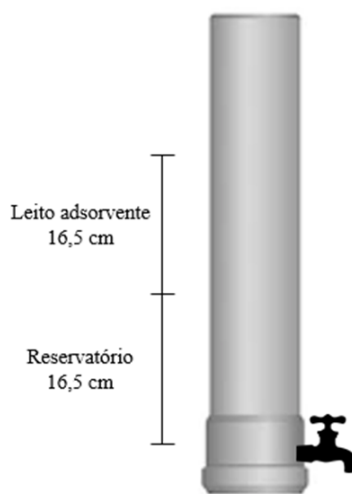
Após a limpeza e secagem em estufa, os sabugos foram cortados em pequenos pedaços aproximadamente regulares e triturados em um moinho de facas tipo Willye, modelo STAR FT 60 Macro da marca Fortinox, disponível no IFBA campus Salvador. O material triturado foi peneirado em peneiras da marca Bertel, cujos *meshs* eram iguais a 10 e 8. Dessa forma, pôde-se selecionar a biomassa a ser utilizada e definir que possuía diâmetros entre 1,7 e 2,36 mm.

A caracterização do sabugo triturado ocorreu por meio de uma avaliação morfológica da superfície do adsorvente com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso, amostras do adsorvente passaram por uma metalização com ouro para melhorar a visualização, uma vez que, por ser material orgânico, a condução de elétrons não é favorecida. O equipamento utilizado inicialmente para metalizar a amostra é do modelo Q150R ES da marca Quorum Technologies e o equipamento MEV utilizado foi modelo Vega 3 LNU da marca Tescan.

### 2.3 COLUNA DE ADSORÇÃO

A coluna de adsorção, onde foi realizado o processo de tratamento do óleo residual do Lote A, foi construída de forma artesanal. Utilizou-se um cano de policloreto de vinila (PVC), um CAP de PVC, uma peneira e uma torneira plástica. O tubo foi dividido em duas partes, na superfície de uma delas foi colada a tela de uma peneira, em seguida, as duas partes do tubo foram fixadas com durepoxi sólido de modo que a tela da peneira ficou entre ambas. Por fim, fixou-se o tubo resultante no CAP, cuja torneira já havia sido acoplada. A coluna tinha uma altura total de 46,5 cm e 50 mm de diâmetro, a qual possuía duas seções: a seção de adsorção com 30 cm (topo) e o reservatório de coleta do ORF com 16,5 cm (fundo), ambas com fluxo descendente. A seção do topo foi preenchida com o sabugo de milho triturado, que ficou retido pela peneira. Pesou-se sempre a mesma quantidade de material para o leito adsorvente, 138 g, equivalente a 16,5 cm de altura na coluna, enquanto a seção do fundo armazenava o óleo tratado. A Figura 1 mostra o esquema da coluna de adsorção construída.

Figura 1: Esquema da coluna de Adsorção



Fonte: Autoria própria

### 2.4 TESTE DE ADSORÇÃO

O teste de adsorção com o óleo residual proveniente do Lote A foi realizado na coluna de adsorção. O óleo residual do Lote A foi separado em volumes menores que foram inseridos na parte superior da coluna, atravessaram através do leito adsorvente e foram sendo continuamente recolhidos por meio da torneira localizada no fundo da coluna. Amostras do óleo tratado foram retiradas para que fosse realizada a determinação do índice de acidez a cada teste. Trocava-se o leito de adsorção a cada amostra inserida

na coluna. O óleo foi sendo reinserido na coluna até que o IA indicasse um percentual de ácido graxo livre igual ou inferior a 0,5%.

O óleo residual do Lote B foi separado em 6 amostras, denominadas 1A, 2A, 1B, 2B, 1C e 2C, todas com 50 mL de óleo, e submetidas a agitação constante durante diferentes tempos e temperaturas. Foi utilizada uma quantidade de 5 g do material adsorvente *in natura* em cada amostra. Foram testados ao total 3 tempos e 2 temperaturas diferentes. O teste de adsorção para o óleo residual do Lote B seguiu o esquema apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Esquema utilizado no teste de adsorção do ORF Lote B

Variáveis		
Amostras	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1A	20	25
2A	20	60
1B	40	25
2B	40	60
1C	80	25
2C	80	60

Após o processo de adsorção, o material adsorvente foi separado do óleo através da filtração simples, utilizando um coador. Após a filtração, foi retirada uma porção de óleo de cada amostra, a fim de medir sua absorvância e o índice de acidez.

## 2.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi realizado em triplicata para todas as amostras de óleo, tanto as do Lote A quanto as do Lote B. Foi testado o IA do óleo bruto e tratado via adsorção. Foram considerados os valores médios obtidos para cada amostra. Assim, para a realização do teste de IA, foi utilizada uma amostra de 3 g de óleo, pesada previamente em uma balança analítica. Foi adicionado 25 mL de uma solução de éter etílico-álcool etílico (2:1) e 0,3 mL de solução de fenolftaleína à essa amostra de óleo, a mistura foi homogeneizada até a dissolução total, para em seguida ser titulada com hidróxido de sódio (0,1 mol/L) padronizado. O cálculo do índice de acidez foi realizado conforme a Equação 1, adaptada do trabalho de Cavalcanti e Cavalcanti (2019).

$$\%IA = \frac{V.M.F.282}{m} \cdot 100$$

Equação 1



Onde:

V= volume de NaOH gasto na titulação (L);

M= molaridade da solução padronizada de NaOH ( $\text{mol.L}^{-1}$ );

F= fator de correção da solução titulante;

282= massa molar do ácido oleico;

m= massa de óleo utilizado no teste (g).

## 2.6 GRAU DE CLARIFICAÇÃO

O teste do grau de clarificação foi realizado apenas para as amostras de óleo do Lote B, e seguiu a metodologia recomendada por Santos e Mendes (2015). Foi medida a absorvância do óleo bruto e tratado via adsorção. Utilizou-se um espectrofotômetro da marca Bel Photonics e modelo UV-M51. O grau de clarificação de cada amostra foi calculado conforme a Equação 2.

$$\%GC = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $A_0$  é a absorvância do óleo bruto e  $A$  é a absorvância do óleo clarificado.

## 2.7 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Uma vez atingido o índice de acidez dentro do limite estipulado, foi retirada e pesada uma amostra de 507,6 g do óleo tratado para utilização como matéria-prima na planta-piloto de produção de biodiesel do Laboratório de Engenharia Química do IFBA. A produção ocorreu via reação de transesterificação alcalina, utilizando o álcool metílico P.A. O metanol da marca Alphatec com razão molar álcool 6:1, pesou-se então 111,9 g de metanol. O hidróxido de potássio P.A. da marca Synth foi adicionado ao metanol em quantidade equivalente a 1% em relação à massa de óleo (aproximadamente 5,1 g), para que o metóxido de potássio pudesse ser gerado e atuar como catalisador da reação de transesterificação. Após adicionar a mistura contendo o reagente e catalisador ao óleo pré-aquecido, o sistema foi mantido em agitação e a temperatura entre 45 e 50°C por 1 hora. Por fim, colocou-se a mistura em funil de decantação, descartou-se a glicerina e o biodiesel obtido foi colocado em um recipiente de vidro.



## 2.8 ANÁLISE DO BIODIESEL

A caracterização da composição química foi realizada, utilizando-se a técnica da cromatografia gasosa (cromatógrafo Marca CG. Modelo CG Master). Foi usada a coluna capilar Marca Carbowax com as características apresentadas na Tabela 2. Utilizou-se como eluente hidrogênio provido pela White Martins.

Tabela 2 - Dados característicos da coluna capilar

Parâmetro	Valor
Comprimento (m)	30,00
Diâmetro (mm)	0,53
Espessura do filme de polietileno glycol ( $\mu\text{m}$ )	1,00

A massa específica foi medida em um densímetro de bancada da marca Anton-Paar DMA 48 com controle de temperatura e incerteza na quinta casa decimal. As medições foram realizadas na temperatura de 20°C segundo a norma ASTM 4052.

A viscosidade cinemática foi medida a 40°C e determinada segundo a norma ASTM D445. Os equipamentos utilizados foram o Banho Precilabo Haake e Coluna Scott Geräte. O ponto de fulgor foi determinado segundo a norma ASTM D92 e utilizando o equipamento Cleveland da Solotest.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ORF LOTE A

O teste de adsorção utilizando o óleo residual do Lote A foi realizado em uma coluna de adsorção, construída artesanalmente. Inicialmente foi realizado o procedimento de análise do índice de acidez (I.A.) do óleo residual bruto, antes de passá-lo na coluna de adsorção, representada na Figura 2. As soluções utilizadas na titulação foram padronizadas. A concentração do hidróxido de sódio (NaOH) foi de 0,1 mol/L e o fator de correção para a determinação do I.A foi aproximadamente igual a 0,78.

Figura 2: Protótipo da coluna de adsorção



Fonte: Autoria própria

As amostras de ORF foram, então, sendo inseridas no topo da coluna e recolhidas através da torneira localizada na parte inferior do protótipo. Primeiramente, colocou-se uma amostra contendo 200 mL de óleo e observou-se uma redução no índice de acidez ao comparar com o inicial do óleo bruto. Em seguida, foi inserida outra amostra de 300 mL do ORF na coluna e se constatou que houve a mesma redução no índice de acidez. Dessa maneira, as amostras seguintes que foram sendo submetidas ao processo continham 300 mL.

De acordo com estudos, na produção do biodiesel são obtidos melhores rendimentos via reação de transesterificação alcalina quando o óleo utilizado tem limite máximo de 0,5% (DIB, 2010). Assim, repetiu-se o procedimento até que o percentual de ácidos graxos livres do óleo tratado fosse igual ou menor do que esse valor. As amostras que continham o mesmo índice de acidez foram sendo reservadas no mesmo béquer. Os valores de I.A. do óleo virgem, bruto e após os 1° e 2° tratamentos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Índice de Acidez do óleo virgem, OR bruto e após o tratamento

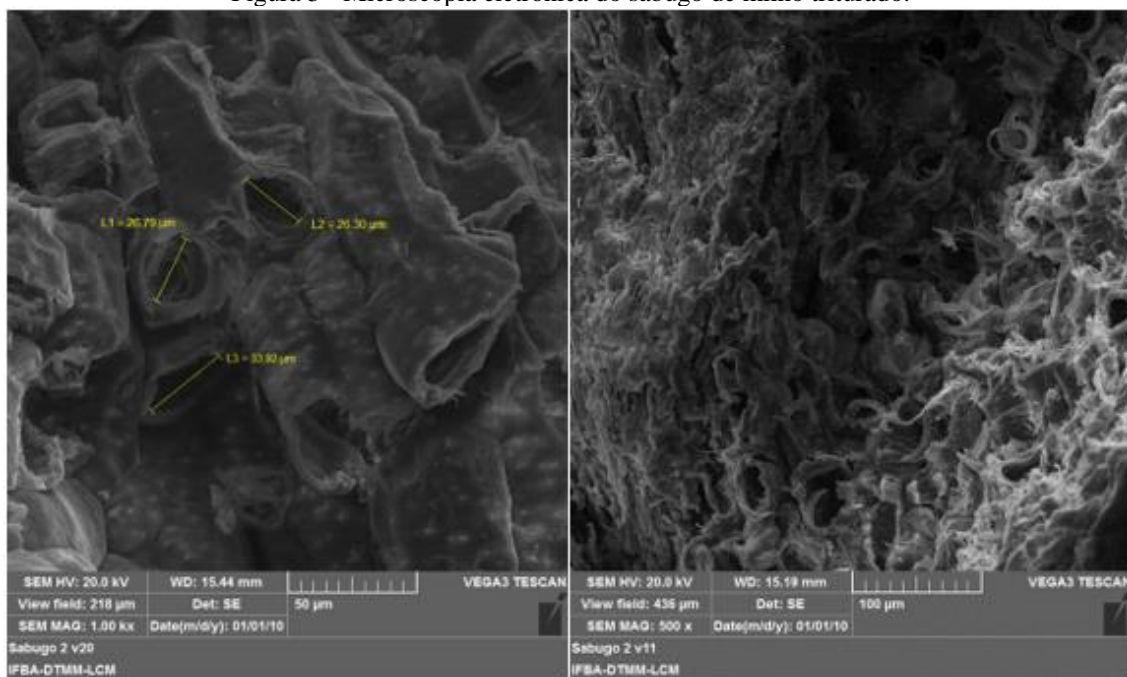
Amostra	I.A. (%)
Óleo virgem	0,44
Óleo Residual Bruto	0,659
1° Tratamento	0,586
2° Tratamento	0,513

Observou-se visualmente que o óleo residual após ser submetido aos dois tratamentos de adsorção não apresentou uma mudança significativa na coloração. Mesmo assim, os resultados apresentados na Tabela 3 evidenciam que o material lignocelulósico utilizado foi eficiente, uma vez que foi capaz de reduzir significativamente o índice de acidez do ORF bruto. O valor de I.A. igual a 0,513% foi considerado aceitável para a produção de biodiesel, uma vez que, aproximadamente, estava muito próximo do estipulado inicialmente. Sendo necessários, então, apenas dois tratamentos para atingir o objetivo.

A técnica da microscopia de varredura (MEV) empregada no material lignocelulósico teve o propósito de ampliar as informações de caracterização, a fim de investigar a morfologia das superfícies e textura do adsorvente. O resultado pode ser observado nas imagens com diferentes ampliações da Figura 3.

Assim, pode-se afirmar que o material possuía um aspecto fibroso, com uma superfície com vários poros dispersos e estrutura irregular. O diâmetro dos poros variou entre 15 e 35  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Essa irregularidade e porosidade apresentadas nas partículas da amostra são os fatores principais que tornaram possível o processo de adsorção com o intuito de reduzir a acidez do ORF.

Figura 3 - Microscopia eletrônica do sabugo de milho triturado.



Fonte: Autoria própria

### 3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Uma vez que o óleo estava dentro da especificação em relação ao índice de acidez para a produção do biodiesel, foi possível o processo ser realizado via transesterificação alcalina. Na Figura 4 estão representados os equipamentos utilizados. O óleo foi colocado no reator para que pudesse ser pré-aquecido e em seguida, a mistura de metanol e hidróxido de potássio foi adicionada ao sistema.

Figura 4 - Planta-piloto de produção de biodiesel



Fonte: Autoria própria

Durante a etapa reacional, a temperatura se manteve entre 45 e 50 °C, devido ao termostato, e a mistura reacional foi mantida sob agitação durante todo o processo. A reação ocorreu por uma hora e observou-se que, inicialmente, o sistema apresentou uma coloração amarelada mais clara do que o óleo utilizado e foi ficando turvo. Com o passar do tempo, a cor do meio foi escurecendo até ficar um tom marrom evidenciando a presença de reações.

Ao final da reação, o produto foi direcionado para o funil de decantação. Após o período de repouso, observou-se que o sistema havia se dividido completamente em duas fases. Uma fase superior amarelada correspondente ao biodiesel que foi formado e uma fase inferior mais escura sendo o subproduto da reação, a glicerina. Ocorre uma separação das fases devido a diferença de polaridade e densidade dos produtos, o biodiesel (fase apolar) é menos denso que a glicerina (fase polar).

Finalizado o período de decantação, descartou-se adequadamente a glicerina e o biodiesel produzido foi purificado e posteriormente encaminhado para a UFPE para que fossem realizadas as análises de composição e as demais propriedades. A Tabela 4

apresenta as composições em porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel, os resultados foram obtidos a partir do método de cromatografia gasosa.

A composição de ácidos graxos do óleo que serviu de matéria-prima do biodiesel contribui diretamente para a composição do biocombustível gerado. De acordo com Garcilasso (2014), o tamanho da cadeia e o grau de insaturação dos ácidos graxos vão estar relacionados com as características químicas e físicas de cada óleo ou gordura.

Em relação ao biodiesel, a composição de óleos e gorduras utilizados na sua produção interfere na sua suscetibilidade à oxidação. Visto que a quantidade de ésteres graxos insaturados provenientes principalmente dos ácidos graxos linoleico (C18:2), linolênico (C18:3) e oleico (C18:1) implica em uma menor estabilidade oxidativa, já que as duplas ligações tornam esses compostos mais reativos e disponíveis aos ataques de radicais livres (RAMOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Tabela 4 - Composição em dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel produzido

Componentes	Composição dos ésteres metílicos (%)
Palmítico (C16:0)	6,18
Estereático (C18:0)	1,37
Oléico (C18:1)	27,32
Linoléico (C18:2)	58,44
Linolênico (C18:3)	6,69

Existem alguns parâmetros físicos e químicos que são estabelecidos para o biodiesel comercializado visando a qualidade das emissões na queima, o desempenho e a integridade do motor. A Tabela 5 contém os valores obtidos do teor de éster, massa específica a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C e ponto de fulgor medidos, juntamente com os limites estabelecidos pelos padrões de qualidade geralmente utilizados como referência.

Tabela 5 - Parâmetros das normas de padrões de qualidade e resultados do biodiesel produzido

Características	Brasil	EUA	Resultado Obtido
	ANP 798/2019	ASTM D6571	
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	850-900 a 20°C	-	889 a 20°C
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	3,0-6,0	1,9-6,0	4,92
Ponto de fulgor, mín (°C)	100	130	168
Teor de éster, mín (%)	96,5	-	96,8

Ao analisar a Tabela 5 é possível verificar que todos os resultados obtidos se encontram dentro das especificações das três normas citadas. O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro exigido pela Resolução ANP (RANP) 798/19 e EN 14214, por meio do método descrito na norma europeia EN 14103, sendo a porcentagem mínima aceita em ambas é igual a 96,5% em massa. O teor de ésteres graxos quantifica a pureza do biodiesel analisado, de modo que, quanto maior, mais puro é esse biocombustível, significando que houve uma maior conversão de triacilgliceróis para ésteres em detrimento de reações paralelas indesejáveis.

Sabendo que os resultados obtidos do experimento foram satisfatórios e considerando uma produção em larga escala, tal metodologia poderia ser substituída por um sistema com duas colunas de adsorção em série, contendo o sabugo de milho triturado como leito, por onde o óleo residual de fritura seria inserido. De maneira que, ao final do processo o seu índice de acidez estaria adequado para poder ser utilizado como matéria-prima do biodiesel via transesterificação alcalina.

### 3.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ORF LOTE B

Os ensaios de adsorção realizados para o óleo residual do Lote B seguiram o esquema apresentado na Tabela 6. O lote de óleo foi dividido em 6 amostras, a fim de se testar e comparar o efeito da temperatura e do tempo de adsorção na eficiência do processo. Todas as amostras foram preparadas com a mesma quantidade de óleo e de material adsorvente, 50 mL e 5 g, respectivamente. Diferentemente do ensaio realizado para o Lote A, este não teve o objetivo de reduzir a acidez para possibilitar a utilização do ORF na produção de biodiesel, logo, realizou-se apenas um ensaio para cada amostra, testando-se o índice de acidez antes e depois do processo de adsorção.

Tabela 6 - Resultados obtidos para o teste do índice de acidez das amostras de óleo residual do Lote B antes e após o processo de adsorção

Variáveis			Resultados Índice de Acidez (%)		
Amostras	Tempo (min)	Temperatura (°C)	IA (antes)	IA (depois)	Redução IA
1A	20	25	0,8	0,74	7,5%
2A	20	60	0,8	0,68	15%
1B	40	25	0,8	0,68	15%
2B	40	60	0,8	0,63	21,3%
1C	80	25	0,8	0,66	17,5%
2C	80	60	0,8	0,57	28,8%

Após o teste do índice de acidez inicial, realizado no óleo bruto, foi constatado que o óleo advindo do Lote B possuía um índice de acidez de 0,8%, valor maior que o encontrado para o óleo do Lote A, com 0,659 mg NaOH/g. Tal diferença já era prevista, visto que, o ORF do Lote B passou por mais processos de fritura, sendo exposto a mais alimentos, uma maior umidade, altas temperaturas, maior tempo de contato com o oxigênio e também maior tempo de armazenamento, fatores que desencadeiam reações de auto oxidação das cadeias carbônicas insaturadas do triglicerídeo, levando à formação de ácidos graxos livres responsáveis pelo aumento do índice de acidez do óleo residual.

Analisando a Tabela 6, é possível observar que as amostras que obtiveram os melhores resultados na redução do IA do ORF foram as 2C e 2B, com uma redução de 28,8% e 21,3%, respectivamente. Enquanto que, a amostra que obteve a menor redução do IA foi a 1A, com apenas 7,5%. Nota-se que, as amostras que foram submetidas a maiores tempos de processo e a maiores temperaturas, como a 2C, com 80 min a 60°C, atingiram um menor IA, isso porque, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na viscosidade do óleo, facilitando a mobilidade das espécies químicas presentes no fluido até a camada limite do adsorvente, promovendo a adsorção de ácidos graxos livres com maior rapidez. Além disso, uma temperatura mais elevada também é capaz de dilatar os poros do material adsorvente, permitindo a adsorção de moléculas maiores e retardando a saturação do sólido (NASCIMENTO et al., 2014).

O tempo reacional e a quantidade de adsorvente utilizado também são parâmetros influenciáveis na eficiência do processo (PENHOLATO *et al.*, 2016). Como no presente estudo a quantidade de biomassa se manteve fixa para todos os ensaios, observa-se apenas a interferência da temperatura e do tempo. Analisando o IA das amostras 2A e 1B, nota-se que, mesmo tendo sido submetidas a parâmetros diferentes, obtiveram a mesma redução do IA, com 15%, corroborando com a teoria de que tanto a temperatura quanto o tempo reacional são capazes de otimizar o processo de adsorção. Para a amostra 2A, o tempo do processo teve uma maior influência na adsorção dos AGL, enquanto que a amostra 1B, submetida a um menor tempo, teve uma maior influência da temperatura, o que levou a ambas amostras atingirem o mesmo IA.

Um tempo de contato elevado entre o fluido e o material adsorvente pode ocasionar o entupimento dos poros, levando à saturação do biossorvente. Quando a saturação ocorre, um elevado tempo reacional não é capaz de potencializar a adsorção e o processo estagna. Observando os resultados das amostras 2B e 1C, pode-se deduzir que a saturação ocorreu no adsorvente presente na segunda amostra citada, uma vez que,



mesmo tendo um tempo reacional maior, de 80 min, não obteve uma maior redução do IA.

Os resultados apresentados na Tabela 6 evidenciaram que o sabugo de milho foi eficiente na redução do IA do óleo residual de fritura, porém, quando comparado a outros trabalhos na literatura que utilizaram o bagaço da cana de açúcar como material adsorvente, como o estudo feito por Cavalcanti e Cavalcanti (2019) e também por Oliveira et al. (2015), onde chegaram a atingir uma redução do IA de 45% e 50%, respectivamente, o presente trabalho se mostra com resultados ainda baixos. Essa diferença pode ser explicada devido à composição dos materiais lignocelulósicos, formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Santos *et al.* (2012), quanto maior o percentual de celulose presente no material, maior o potencial de adsorção, pois facilita a interação entre a superfície do sólido e o adsorbato. No caso dos dois materiais lignocelulósicos, estima-se que o sabugo de milho tenha um percentual de celulose em sua composição em torno de 32%, e o bagaço da cana de açúcar em torno de 37%, explicando um maior potencial adsorvente.

### 3.4 GRAU DE CLARIFICAÇÃO

Para o cálculo do grau de clarificação (GC) foi utilizada a Equação 2, anteriormente apresentada. A determinação da absorbância do óleo ocorreu por espectrofotometria. Foi utilizado o comprimento de onda de 410 nm, visto na literatura como o mais adequado para esse tipo de substância (SANTOS e MENDES, 2015), e medida a absorbância das amostras de óleo advindas do Lote B, antes e depois de serem submetidas ao processo de adsorção com o sabugo de milho *in natura*. A Tabela 7 apresenta os valores do grau de clarificação para cada amostra de óleo, como também seus respectivos índices de acidez após serem submetidos ao tratamento via adsorção.

Tabela 7 - Grau de clarificação do ORF Lote B tratado via adsorção

Óleo tratado	IA (%)	GC (%)
1A	0,74	3,67
2A	0,68	7,67
1B	0,68	8,00
2B	0,63	9,33
1C	0,66	8,90
2C	0,57	12,67

Apesar de não ter sido possível observar a clarificação do óleo visualmente, os resultados apresentados demonstram que o material adsorvente foi eficiente na adsorção dos ácidos graxos livres presentes no óleo, como também na sua clarificação. Observando a Tabela 7, nota-se que a amostra que obteve o maior grau de clarificação, com 12,67%, e menor índice de acidez, foi a 2C, submetida ao processo de adsorção durante 80 min a 60°C. Já a menor eficiência na clarificação do óleo foi observada na amostra 1A, com 3,67%, que possui o maior índice de acidez e foi submetida ao menor tempo e menor temperatura no processo de adsorção.

Segundo Santos *et al.* (2014), a oxidação dos lipídeos, ocasionada pelas altas temperaturas utilizadas no processo de fritura, promove a rápida degradação do óleo residual levando à alterações de suas propriedades sensoriais, como sabor, aroma e cor. Outro fator responsável pela alteração na coloração do óleo é a presença de compostos com duplas ligações em suas cadeias, segundo Roseneide *et al.* (2002) a conjugação dessas duplas ligações favorece à absorção de maiores quantidade de luz azul, acarretando em um aumento de cores intensas no óleo, como o marrom, o que leva ao seu escurecimento. Os sítios ativos presentes no sabugo de milho se mostraram capazes de adsorver não só os ácidos graxos livres presentes no ORF, como também outros compostos e resíduos impuros responsáveis pela sua mudança de coloração. Nos experimentos em que o processo de adsorção foi otimizado, através da mudança de variáveis como o tempo e temperatura do ensaio, foi observada uma maior eficiência na clarificação do óleo.

Os valores obtidos, mostram-se coerentes com trabalhos semelhantes encontrados na literatura. Em seu estudo, Santos e Mendes (2015) atingiram um valor máximo de 4,61% para o grau de clarificação do óleo residual, utilizando a casca de banana como material adsorvente. Já Junger e Soares (2011), alcançaram resultados ainda mais satisfatórios, com um grau de clarificação de 23,56%, utilizando cinzas da casca de arroz.

#### **4 CONCLUSÃO**

A utilização do sabugo de milho *in natura* triturado, mostrou-se eficiente como material adsorvente de ácidos graxos livres, tornando assim o óleo residual de fritura do Lote A adequado para a produção de biodiesel via rota de transesterificação alcalina, obtendo um biocombustível com teor de éster de 96,8%. O fato dos resultados obtidos experimentalmente terem sido satisfatórios representou uma relevância para

aplicabilidades em escala industrial, no quesito de redução de custos e alternativas sustentáveis para o processo.

Para o óleo residual do Lote B o sabugo de milho também foi eficiente, reduzindo a acidez das amostras em até 28,8%, e obtendo um grau de clarificação máximo de 12,67%. Os resultados obtidos a partir do tratamento do Lote B evidenciaram que o processo de adsorção é altamente influenciável por parâmetros como o tempo reacional e a temperatura do processo, sendo a temperatura o fator mais significativo para a potencialização da adsorção dos ácidos graxos livres.

Investir em possibilidades de tratamento dos ORF para que o reaproveitamento se torne viável representa um benefício econômico, por ser um resíduo, e ambiental, pois evita-se o descarte indevido destes óleos no ambiente. Entretanto, para o uso do óleo residual como matéria-prima do biodiesel, é importante que haja uma otimização da logística de recolhimento dos óleos usados, criação de um eficiente sistema de postos de coleta, campanhas educativas, incentivando a doação deste resíduo e até incentivos das próprias empresas produtoras de biodiesel.

A comprovação de que materiais lignocelulósicos, como o sabugo de milho, podem ser utilizados no pré-tratamento dos óleos residuais, configura como um tratamento sustentável e de baixo custo, uma vez que se trata de resíduos agroindustriais com aplicabilidade restrita e gerados em grande quantidade. Além disso, auxiliam na viabilidade em se utilizar o ORF como matéria-prima, devido a eficiência destes materiais em reduzir os AGL, possibilitando que o processo produção do biodiesel ocorra em apenas uma etapa reacional, a transesterificação alcalina, que é a mais utilizada e rentável atualmente.

Como recomendação para trabalhos futuros, pode-se realizar um planejamento fatorial de modo a avaliar o processo de adsorção variando a massa e a granulometria do adsorvente utilizado no leito da coluna de adsorção. Bem como a utilização do sabugo de milho carbonizado como material adsorvente, visando a comparação da eficiência do material *in natura* e carbonizado.

## REFERÊNCIAS

Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Óleo Comestível (ECÓLEO). Disponível em: <http://ecoleo.org.br/projetos/6766-2/#:~:text=Segundo%20a%20Oil%20World%2C%20o,%C3%B3leos%20por%20ano%20no%20pa%C3%ADs>. Acesso em: 5 abr. 2021.

BONASSA, G. Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 107p., 2017.

CAVALCANTI, L. A. P.; CAVALCANTI, M. G. S. Utilização de materiais lignocelulósicos na redução do índice de acidez do óleo residual para produção de biodiesel. Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, v.6, n.14, p.767-772, 2019. DOI: 10.21438/rbgas.061410

DIB, F. H.. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2010.

GARCILASSO, V. Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo; 2014.

JUNGER, D. L.; SOARES, A. B. Emprego das cinzas da casca de arroz na clarificação de óleo residual de fritura e redução de ácidos graxos livres. Anais da VI Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. IFBA- Vitória da Conquista, 2011. Disponível em: <http://www.abq.org.br/entequi/2011/trabalhos/1/1-4-5890.htm>. Acesso em: 10 mai 2022.

NASCIMENTO, R., LIMA A., VIDAL C., MELO D., RAULINO, G. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 13 jun 2022.

OLIVEIRA, D. C. S., SOUSA, G. C. M., CAVALCANTI, L. A. P. Estudo da melhoria de propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel a partir da mistura de óleo vegetal e gordura animal. Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 6, p. 63226-63240, 2021. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-616>

OLIVEIRA, C. J.; MIYASHIRO, C. S.; SCHNEIDER, L. T.; BONASSA, G.; CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na redução da acidez de óleo residual para produção de biodiesel. Revista Tecnológica, p. 83-91, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4025/revtecnol.v0i0.26008>

PENHOLATO, N. C.; PIRES, R. F.; DANTAS, S. C. Redução do índice de acidez do óleo de fritura pelo processo de adsorção em sabugo de milho. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, 2016. Disponível em:

<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/reducao-do-indice-de-acidez-do-oleo-de-fritura-pelo-processo-de-adsorcao-em-sabugo-de-milho>. Acesso em: 02 abr. 2022.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR, M. A. F.; MUNIZ, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. Revista Virtual de Química, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369. Janeiro-Fevereiro, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170020

ROSENEIDE, C.; CELLA, F.; BREGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, n.22, p.111-116, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612002000200002>

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: A busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. Revista Virtual de Química, v.7, n.4, 1174- 1188 p., 2015. DOI: [10.5935/1984-6835.20150066](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150066)

SANTOS, F. A., QUEIROZ, J. H., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Química Nova [online], v. 35, n. 5, pp. 1004-1010, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SANTOS, F. B.; MENDES, A. N. F. Purificação do óleo de fritura utilizando biomassas como adsorventes para posterior produção de biocombustíveis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, 2015. DOI: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-221-32881-250441

SANTOS, H.; JUNGER, D. L.; SOARES, A. B. Cascas de Arroz: Uma Alternativa Promissora. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v.6, n.4, p. 267-275, 2014. Disponível em: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/612>. Acesso em: 14 jun 2022.

SOUZA, E. F. F. S.; SOUZA, E. F. S.; SILVA, L. D.; RESENDE, C. G. F., NASCENTES, A. L. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research. Curitiba, v.2, n.4, p. 1174-1190, 2019. DOI: 10.34188

VASCONCELOS, R. L.; MARTINS, L. F.; DANTAS, S. C. Produção de biodiesel a partir de óleo residual pré-tratado pelo processo de adsorção. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2019. DOI: 10.5151/cobecic2019-EAT41