

Purificação do Óleo de Fritura com Adsorventes Naturais para a Produção de Biodiesel

Purification of frying oil with Natural Adsorbents for the Production of Biodiesel

Thalita Queiroz e Silva^{*a}; Brismark Goes da Rocha^a; Lília Basílio de Caland^a

^aUniversidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciência e Tecnologia. RN, Brasil.

*E-mail: q.s.thalita@gmail.com;

Resumo

Observando a abundância dos resíduos agrícolas em praticamente todas as regiões do país e suas boas propriedades para purificar o óleo de fritura, o presente trabalho teve como objetivo a purificação do óleo de fritura empregando adsorventes naturais para a produção sustentável de biodiesel. Inicialmente, os resíduos agrícolas passaram pelo processo de produção dos bioadsorventes. Posteriormente foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Termogravimetria, Espectroscopia no Infravermelho e Difração de Raios-x. Além dos bioadsorventes, o carvão ativo comercial foi utilizado para fins comparativos, este também foi caracterizado físico-quimicamente. O óleo de fritura passou pelo processo de purificação com os adsorventes naturais e o sintético, com a finalidade de remover os ácidos graxos livres presentes no óleo. Após a purificação do óleo, foi realizada a síntese do biodiesel por meio da reação de transesterificação. Os parâmetros utilizados para avaliar a produção e qualidade do biodiesel foram Espectroscopia de Infravermelho, análise de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, índice de acidez, índice de iodo e rendimento. As técnicas de caracterização mostraram que houve a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel). Além disso, que houve uma redução no índice de acidez e de iodo do óleo após a purificação com os diferentes adsorventes. E todas as amostras de biodiesel com o óleo purificado, com os bioadsorventes, apresentaram rendimento superior a 80%. Desta forma, pode-se concluir que a purificação do óleo, com os bioadsorventes estudados, regenerou as propriedades do óleo de fritura e melhorou a qualidade do biodiesel obtido.

Palavras-chave: Resíduos agrícolas. Bioadsorventes. Purificação do óleo de fritura. Biodiesel.

Abstract

Observing the abundance of agricultural residues in practically all regions of the country and its good properties to purify frying oil, the present work aimed to purify frying oil using natural adsorbents for a sustainable biodiesel production. Initially, agricultural waste went through the production process of bioadsorbents. After, they were characterized by Scanning Electron Microscopy, Dispersive Energy Spectroscopy, Thermogravimetry, Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffraction. In addition to bio-adsorbents, commercial active carbon was used for comparative purposes, this was also physically-chemically. The frying oil has gone through the purification process with natural and synthetic adsorbents, with a free fatty acid remover present in the oil. After purifying the oil, biodiesel was synthesized using the transesterification reaction. The parameters used to evaluate the production and quality of biodiesel were infrared spectroscopy, analysis of hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy, acidity index, iodine index and yield. The characterization techniques showed that there was the conversion of triglycerides into methyl esters (biodiesel). In addition, there was a reduction in the acidity and iodine index of the oil after purification with the different adsorbents. All the samples of biodiesel with purified oil, with bioadsorbents, yield greater than 80%. So, it can be concluded that the purification of the oil, with the studied bioadsorbents, regenerated the properties of the frying oil and improved the quality of biodiesel.

Keywords: *Agricultural waste. Bioadsorbents. Purification of frying oil. Biodiesel.*

1 Introdução

De forma geral, o biodiesel é um substituto natural ao diesel do petróleo, que pode ser produzido por meio de fontes renováveis como os óleos vegetais (óleo de soja, mamona e girassol), gorduras animais ou óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). É considerado um combustível limpo, orgânico e renovável, e que pode ser sintetizado por meio da transesterificação, esterificação ou processos híbridos (RAMOS et al., 2011).

É importante salientar que se o consumo mundial de biodiesel proveniente de fontes vegetais for em larga escala mostra-se um grande problema ambiental, já que serão

necessárias plantações em grandes áreas agrícolas, o que poderá ocasionar um alto grau de desmatamento de floresta para dar espaços para as plantações de grãos. Ou seja, terá uma diminuição significativa das reservas florestais do nosso planeta. A partir disso, mostra-se interessante a produção de biodiesel por meio de óleos residuais de fritura, haja vista que estudos preliminares, indicam que o óleo de fritura possui algumas características semelhantes ao do diesel (AHMAD et al., 2018; FARID et al., 2017; FONSECA et al., 2019).

O processo de fritura de um alimento vem sendo bastante utilizado, seja nas atividades domésticas, óleos de cozinha para produção de um alimento; ou na indústria, destacando

a preparação das batatas fritas. Durante o processo de fritura, várias reações podem ocorrer, incluindo oxidação, hidrólise, polimerização, isomerização e decomposição do óleo em vários compostos voláteis (CAO, 2017). O processo de aquecimento leva à formação de diversos compostos, que variam de acordo com a composição do óleo e do alimento (MARTÍNEZ, 2014).

Uma consequência do processo de fritura é que se tem o aumento na quantidade de óleos e gorduras procedentes desse método e o descarte inadequado do óleo de fritura poderá ocasionar poluição de rios, aterros sanitários e ainda causar a liberação de gases do efeito estufa, gerando grandes impactos ambientais. Devido à problemática do descarte inadequado do óleo residual de fritura e a grande quantidade de resíduos agrícolas sem destinação apropriada, o artigo se justifica por buscar uma forma de reutilizar esses resíduos, a fim de gerar benefícios relevantes tanto no que tange à área ambiental quanto à econômica.

Diante disso, mostra-se possível a produção de biodiesel proveniente do óleo de fritura. Todavia, o mesmo necessita passar por um tratamento prévio, a purificação do óleo residual, para que haja a redução do índice de acidez e o aumento no grau de clarificação, que é possível ser feito com os adsorventes (MIYASHIRO et al., 2019).

A este respeito, a purificação poderá ser feita usando materiais adsorventes sintéticos ou naturais, para melhorar a qualidade do óleo de fritura e as características físico-químicas do biodiesel (ISMAIL; ALI, 2015). O silicato de magnésio (Magnesol) é um adsorvente sintético que está sendo muito utilizado para fazer a purificação do biodiesel. Porém, como os adsorventes comerciais são relativamente caros, é necessário pensar em uma alternativa para substituição de forma econômica. Com isso, a utilização de materiais, como resíduos agrícolas, representa uma solução para a purificação do biodiesel, uma vez que, além de reduzir o custo do processo de purificação, aproveita um resíduo agrícola que normalmente não possui destino apropriado (MANIQUE, 2012).

Dessa forma, a oferta dos resíduos gerados, pode se transformar em problema ambiental, pois apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos como a compostagem, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização, depositado em lixões. Esses resíduos são constituídos de macromoléculas como lignina, celulose e proteínas, que possuem sítios ativos adsorptivos, como grupos carbonilas, carboxilas, amins e hidroxilas (YANG, 2019). Esses sítios estimulam a adsorção de íons H^+ , bem como contribuem para a substituição de adsorventes sintéticos (GE et al., 2017).

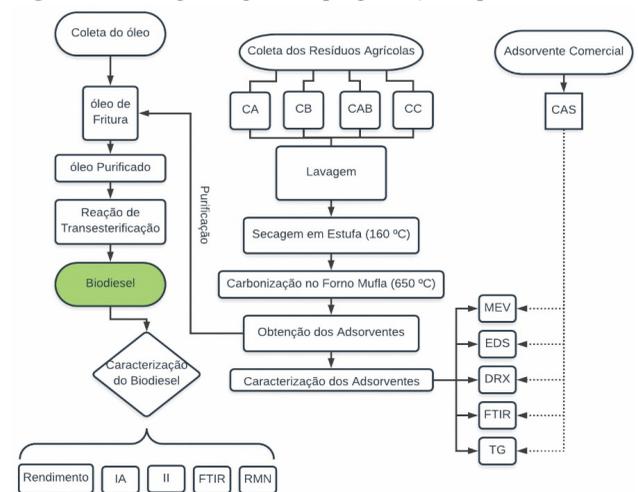
Utilizou-se adsorventes naturais provenientes das cascas de banana (CB), coco (CC) e abacaxi (CAB), além de empregar também o bagaço da cana de açúcar (CA). Diante da necessidade de obter um combustível economicamente viável, limpo e que reutilize os resíduos indesejáveis, dessa forma,

este trabalho tem como objetivo principal, a purificação do óleo de fritura empregando tais adsorventes naturais para a produção sustentável de biodiesel. Para isso, foi necessário estabelecer objetivos específicos: 1. Coletar os adsorventes naturais (resíduos agrícolas); 2. Determinar o poder adsorptivo das diferentes cascas de frutas; 3. Produzir um biodiesel proveniente do óleo de fritura após a purificação com o adsorvente; 4. Caracterizar o biodiesel produzido de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 Material e Métodos

A metodologia desenvolvida nesta pesquisa pode ser explicitada de forma simplificada de acordo com o fluxograma da Figura 1. No qual mostra as etapas de desenvolvimento para obtenção e caracterização dos bioadsorventes; etapas para purificação do óleo de fritura; produção do biodiesel e sua caracterização.

Figura 1 - Fluxograma geral da programação experimental



Fonte: Os autores.

Inicialmente a amostra de óleo saturado foi fornecida pela empresa de coleta de óleo de fritura INDAMA. Os resíduos de cascas de banana e abacaxi foram armazenados e coletados em ambiente domiciliar. As cascas de coco e o bagaço de cana-de-açúcar foram adquiridos em lanchonete local de Natal-RN. E o adsorvente comercial utilizado foi o carvão ativo sintético (Dinâmica).

Para preparar os bioadsorventes, os resíduos agrícolas (o bagaço da cana de açúcar e as diferentes cascas de frutas) foram lavados várias vezes com água destilada para a remoção de partículas de poeiras e de outras substâncias interferentes. Após a lavagem, os resíduos foram secos em uma estufa a 160 °C durante 24 h. Os resíduos secos foram triturados com auxílio de um almofariz e pistilo, até a obtenção de um pó fino. Em seguida, as amostras de pó foram colocadas em cadinhos e submetidas a um tratamento térmico em um forno mufla a 650 °C por 12 h a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e depois arrefecidas à temperatura ambiente em um dessecador

(ISMAIL; ALI, 2015).

Para realizar o processo de purificação do óleo, os adsorventes obtidos após a calcinação e o carvão sintético foram misturados a um volume de óleo de fritura no nível de 1% (m/v). E em seguida, foram agitados mecanicamente em um agitador magnético durante 1 h a 105 °C. Após a agitação, o produto resultante foi filtrado a vácuo, utilizando o papel quantitativo.

Após a purificação do óleo, foi realizada a síntese do biodiesel utilizando a reação de transesterificação, a qual foi realizada em duas etapas (BOOG et al., 2011). Na primeira etapa, foi adicionado 16% (m/m) de álcool metílico PA e 0,56% (m/m) de catalisador, metóxido de sódio, as porcentagens foram calculadas em relação à massa do óleo.

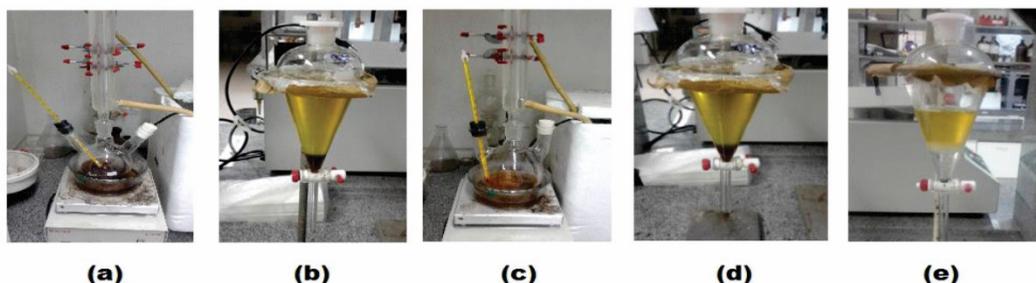
A reação ocorreu com um auxílio de um balão de fundo redondo, no qual foi adicionado o óleo, o metanol e o catalisador. A reação foi realizada à temperatura de

aproximadamente 60 °C ± 5 °C durante 1 hora, sob refluxo. Após a primeira etapa da reação, os produtos obtidos foram colocados em um funil de separação para que as duas fases fossem definidas.

A fase inferior (óleo não transesterificado e glicerina) foi retirada e a fase superior, foi colocada para reagir novamente, utilizando 4% (m/m) de metanol e 0,14% (m/m) do metóxido de sódio, ambos foram em relação ao óleo. Reagiram a uma temperatura de aproximadamente 60 °C ± 5 °C por mais 1 hora, sob refluxo. Depois de ter realizada a segunda etapa, os produtos foram colocados em um funil de decantação para separar a glicerina.

Na fase inferior, a glicerina, foi descartada. E a fase superior foi lavada com cinco porções de 20 mL de água destilada aquecida a 60 °C, a fim de eliminar as impurezas, metanol e catalisador residual. Esses procedimentos podem ser observados na Figura 2.

Figura 2 - Etapas realizadas na produção do Biodiesel



Fonte: Os autores.

Após o processo de lavagem, o biodiesel produzido foi aquecido em banho-maria a uma temperatura de 60 °C por 30 minutos. Após ter realizado esse processo, o biodiesel foi arrefecido à temperatura ambiente e armazenado em recipientes de vidro âmbar e, então, submetido a análises de caracterização.

Para cada amostra de biodiesel obtida foi realizada a sua caracterização, como rendimento mássico, o qual foi necessário realizar a pesagem de cada amostra em uma balança analítica. Além disso, neste trabalho, foi aplicado o método titulométrico com uso de indicador visual a fim de obter o índice de acidez do biodiesel. E também foi realizada uma titulação para obter o índice de iodo para cada amostra de biodiesel. Cada amostra de biodiesel passou pela análise de Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) e os teores de ésteres metílicos nas amostras de biodiesel obtidas foram avaliados pela técnica de Ressonância Nuclear Magnética de Prótons (¹H-NMR).

Neste trabalho foi realizada também a caracterização dos bioadsorventes. A morfologia de cada bioadsorvente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), simultaneamente efetuaram-se as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A estabilidade térmica dos bioadsorventes calcinados foi avaliada por

análise termogravimétrica em TGA-60-AH (Shimadzu). E, as estruturas físicas e químicas das amostras foram avaliadas por Difração de Raios-x (DRX) e por Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR).

3 Resultados e Discussão

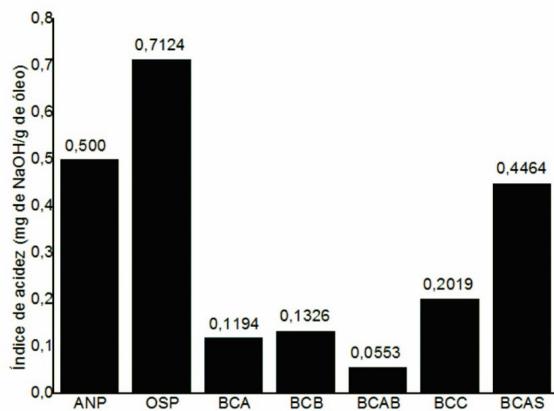
Ao caracterizar o biodiesel foi possível inferir sua concentração de ácidos graxos, seu grau de insaturação, seu valor mássico e sua composição, em termos de tipos de ligações e grupos funcionais para as amostras de biodiesel empregando os adsorventes provenientes da casca de banana (BCB), da casca de coco (BCC), casca de abacaxi (BCAB), bagaço da cana de açúcar (BCA), do biodiesel do óleo sem purificação (BOSP) e do biodiesel purificado com o adsorvente sintético (BCAS).

Inicialmente, foi realizada a análise de índice de acidez, uma vez que é teste importante para avaliar a qualidade do biodiesel. Este parâmetro está relacionado com a concentração de ácidos graxos livres presentes no produto final. Um elevado índice de acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, uma vez que um alto índice de acidez maximiza as reações indesejáveis como a de saponificação, provocando a diminuição do seu rendimento, além de um biodiesel ácido poder provocar a corrosão do motor ou a deterioração do

biocombustível (ISMAIL; ALI, 2015; TUBINO; ARICETTI, 2013).

Para garantir a qualidade do biodiesel, é necessário estabelecer alguns padrões, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a sua propriedade. Existem normas que estabelecem os valores máximos permitidos para o índice de acidez. A norma Europeia EN 14214, dos EUA ASTM D6751 e a Brasileira ANP 07/2008 estabelecem um valor limite de 0,5 mg para o índice de acidez. Os índices de acidez encontrados no óleo de fritura não purificados e purificados com diferentes adsorventes são mostrados na Figura 3.

Figura 3 - Gráfico do índice de acidez



Fonte: Os autores.

Os valores obtidos no índice de acidez para as amostras de biodiesel produzidas com o óleo de fritura purificado com os adsorventes naturais e sintético tiveram uma variação de (0,1194-0,4464) mg de NaOH/g (Figura 3). Já para o óleo de fritura sem a purificação (OSP) foi observado um maior valor, 0,7124 mg de NaOH/g. Desta forma, os resultados demonstraram que o tratamento de purificação do óleo de fritura com os diferentes adsorventes induziu um significativo efeito de redução nos níveis de ácidos graxos livres. O biodiesel com o menor índice de acidez foi o proveniente do óleo de fritura purificado com a casca de abacaxi (BCAB), que obteve 0,0553 mg de NaOH/g. Já o biodiesel com o maior valor ácido foi o com o óleo de fritura purificado com o adsorvente sintético (BCAS), o carvão ativo, o qual atingiu um valor de 0,4464 mg de NaOH/g.

É importante destacar que todas as amostras de biodiesel com o óleo saturado purificado com os adsorventes demonstraram acidez abaixo do valor permitido pelas normas. Entretanto, o óleo sem a purificação está com um índice maior que o valor tolerado pelas normas.

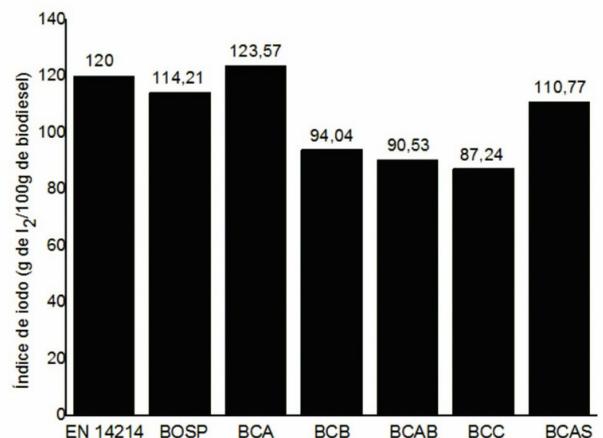
Outra análise realizada foi a do índice de iodo, que demonstra o grau de insaturação do óleo ou biodiesel, quanto maior a quantidade de duplas ligações, de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorver o iodo e dessa forma, maior será seu índice (MORRETO et al., 1998).

Este índice serve para medir a estabilidade do biodiesel,

uma vez que com maior índice de iodo, mais instável o biodiesel será, já que a quantidade de ligações duplas na amostra tem um maior potencial de polimerizar. Além disso, é importante destacar que uma maior quantidade de ácidos saturados, o que significa o baixo índice de iodo, terá um maior índice de cetano, enquanto o biodiesel com grandes insaturações, um elevado índice de iodo, terá um baixo índice de cetano (ISMAIL; ALI, 2015).

As normas Europeia EN 14214 e dos EUA ASTM D6751 estabelecem um valor limite para o índice de iodo, que é 120 I₂/100g. Já a norma Brasileira, ANP, não especifica um limite máximo. Os índices de iodo determinado para o óleo de fritura sem purificação e para o óleo de fritura purificado com diferentes adsorventes são mostrados na Figura 4.

Figura 4 - Gráfico do índice de iodo

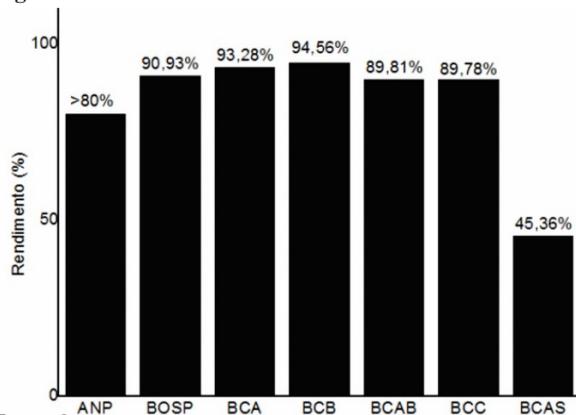


Fonte: Os autores.

Os valores obtidos no índice de iodo mostraram uma variação de (87,24-123,57)g de I₂/100g para todos os experimentos produzidos com o óleo de fritura purificado com os adsorventes naturais e sintético. Já para o biodiesel com óleo sem a purificação (BOSP), obteve-se um valor de 114,21 g de I₂/100g. O biodiesel proveniente do óleo de fritura purificado com o bagaço da cana de açúcar (BCA) alcançou um valor de 123,57 g de I₂/100g para o seu índice de iodo, apresentando um valor fora do limite permitido pelas especificações. Entretanto, as outras amostras de biodiesel apresentaram valores dentro do padrão permitido.

Outro parâmetro analisado foi o do rendimento, a fim de identificar a porcentagem mássica. O gráfico da Figura 5 mostra o biodiesel metílico do óleo de fritura purificado com cada adsorvente, representando de forma significativa o processo reacional, ou seja, exibindo os valores de rendimento, da conversão dos triglicerídeos em monoésteres metílicos.

Figura 5 - Gráfico do rendimento.

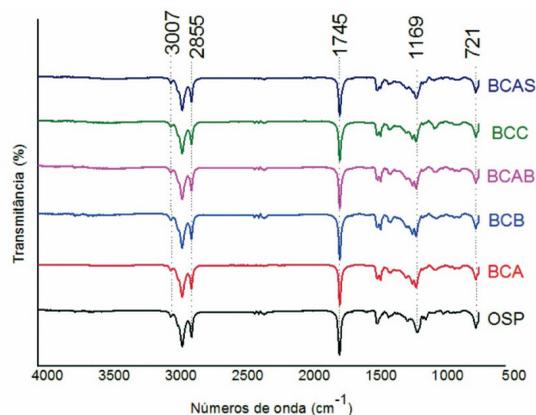


Fonte: Os autores.

Para Agência Nacional de Petróleo (ANP), o biodiesel deverá ter um rendimento igual ou superior a 80%. Por meio das análises dos resultados, conclui-se que os valores em termos de rendimento da reação foram acima de 80% para todas as amostras de biodiesel com o óleo de fritura purificado com os adsorventes naturais. O biodiesel com o óleo de fritura sem o tratamento de purificação está dentro do parâmetro da ANP, com um valor de 90,93%. O biodiesel com o maior rendimento foi o proveniente do óleo de fritura purificado com a casca de banana (BCB), alcançando um valor de 94,56%. Enquanto, o biodiesel do óleo de fritura purificado com o carvão ativo apresentou um rendimento muito baixo, obtendo um valor de 45,36%. Esse valor se justifica pela dificuldade apresentada na etapa de filtração, pois houve uma grande interação do adsorvente com o óleo, dificultando sua separação, e gerando uma grande perda da amostra de óleo.

Outra técnica de caracterização utilizada foi a de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), a qual foi utilizada para investigar os compostos presentes no óleo de fritura e os compostos formados após o processo de reação de transesterificação, ou seja, cada biodiesel produzido. Esses compostos podem ser identificados a partir de suas bandas características. A Figura 6 mostra os espectros na região do infravermelho do óleo de fritura e para cada amostra de biodiesel obtido.

Figura 6 - Espectros de Infravermelho das amostras de OSP, BCA, BCB, BCAB, BCC e BCAS

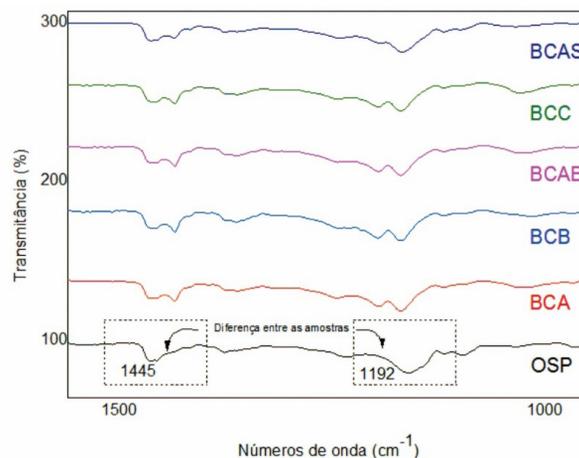


Fonte: Os autores.

Na Figura 6 observa-se que os espectros das amostras de biodiesel são semelhantes a amostra do óleo de fritura, isso ocorre devido à similaridade estrutural existente entre os triglicerídeos e os ésteres metílicos (biodiesel).

Mesmo com a grande semelhança entre as amostras, é possível identificar picos que diferem o óleo de fritura das amostras de biodiesel (Figura 7).

Figura 7 - Ampliação do infravermelho.



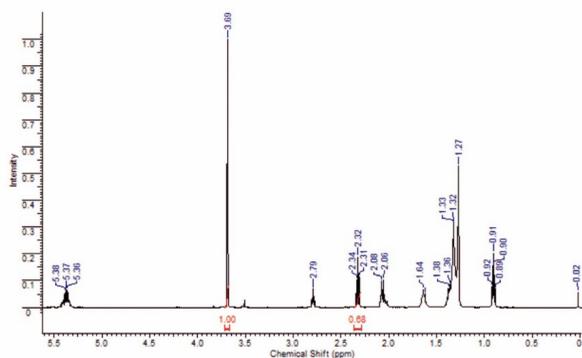
Fonte: Os autores.

A partir dessas bandas de baixa intensidade distintas (Figura 7) pode-se inferir que são referentes aos estiramentos das ligações (C-O) de éster presentes nas amostras de biodiesel obtido e ausentes no óleo (OSP).

Por fim, a última técnica empregada para caracterização do óleo e biodiesel foi à análise de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H), que teve como objetivo confirmar e quantificar a conversão dos triglicerídeos do óleo de fritura em ésteres metílicos, o biodiesel.

Com os espectros de RMN, foi possível verificar deslocamentos químicos que diferenciam os ésteres metílicos (biodiesel) dos glicerídeos (óleo de fritura), essa diferença indica a síntese do biodiesel (CALAND et al., 2011). Com os espectros observa-se que ocorre o desaparecimento dos hidrogênios relacionados à estrutura do glicerol dos triglicerídeos: os duplos dupletos referentes aos hidrogênios dos grupos CH₂ (4,30 e 4,15ppm), assim como a diminuição do sinal do hidrogênio do grupo CH (5,26 ppm). Além disso, há o surgimento do singlete em 3,68 ppm referente aos hidrogênios do CH₃ do grupo metoxílicos do biodiesel, oriundos do metanol. Essa informação pode ser observada com o gráfico da Figura 8.

Figura 8 - Espectros de RMN¹H para BCAB.



Fonte: Os autores.

A presença deste singleto, em 3,66 ppm, referente aos hidrogênios metoxílicos, e que são característicos da formação dos ésteres metílicos (biodiesel), foi observada em todas as amostras analisadas. A conversão (C%) do óleo de fritura em biodiesel foi obtida com a relação da integral da área do sinal em 3,68 ppm (A_{Me}) e a integral da área do sinal em 2,30 ppm (A_{CH_2}). Assim, os resultados de RMN¹H para cada biodiesel estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Percentual da Conversão dos Ésteres Metílicos (Biodiesel).

Biodiesel	Conversão (%)
BCB	95,24
BCAB	98,04%
BCC	99,50%
BCA	47,60%
BOSP	46,30%

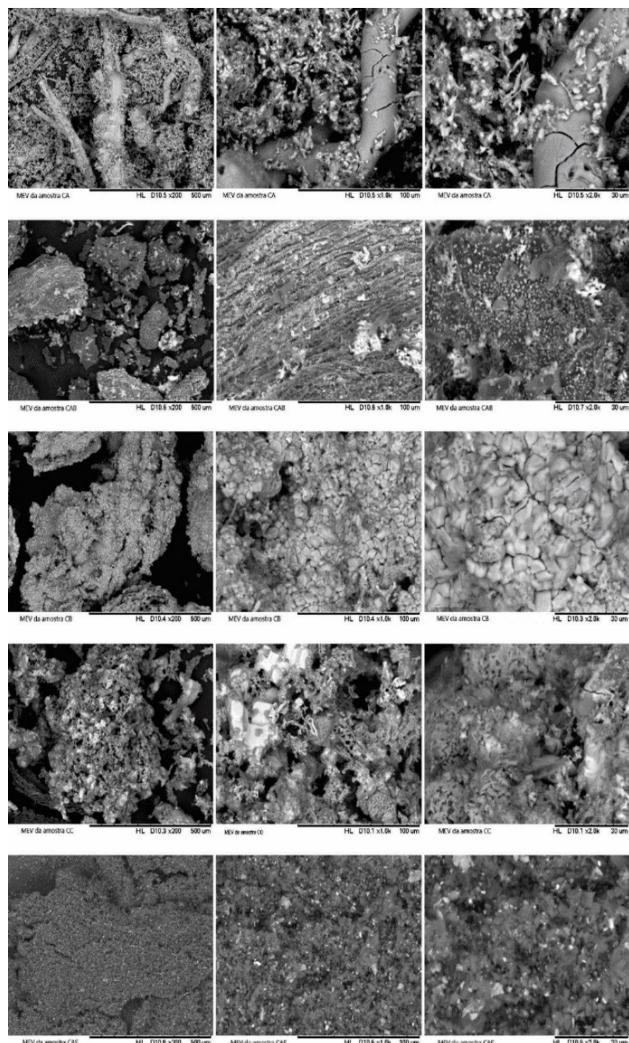
Fonte: Dados da pesquisa.

Com relação aos os resultados obtidos pode-se concluir que houve um bom indicativo de conversão dos triglicerídeos em biodiesel para as amostras de BCB, BCAB e BCC, observando uma consonância com os rendimentos obtidos no cálculo da porcentagem mássica para essas amostras. Para as amostras de BCA e BOSP, embora ambas tenham bons rendimentos mássicos, quando analisado o RMN¹H de cada amostra conclui-se que não houve a conversão dos triglicerídeos em ésteres de forma eficiente, resultando em rendimentos baixos.

Nesse trabalho, também foi realizada a caracterização dos bioadsorventes, com o intuito de identificar sua morfologia de superfície, composição química, variação térmica e os seus grupos funcionas.

Inicialmente foi empregada a técnica de microscopia de varredura (MEV), visando ampliar as informações de caracterização, a fim de investigar a morfologia das superfícies e textura dos adsorventes provenientes do bagaço da cana de açúcar carbonizado (CA), casca de abacaxi carbonizada (CAB), casca de banana carbonizada (CB), casca de coco carbonizada (CC) e o carvão ativado comercial (CAS). O resultado pode ser observado nas imagens da Figura 9.

Figura 9 - Micrografia dos adsorventes naturais carbonizados e o carvão ativo



Fonte: Os autores.

As imagens com diferentes ampliações indicam claramente a presença de estruturas de superfície irregulares, esta macroporosidade é possivelmente causada pela perda dos compostos orgânicos menos densos durante a calcinação (KIM et al., 2008).

O bagaço da cana de açúcar apresenta um material com um aspecto fibroso, mostrando uma superfície com poros e com estrutura pouco definida. A amostra da casca de abacaxi apresenta uma estrutura com vários poros dispersos, uma estrutura longa fibrosa e também sem aspecto definido. Na casca de banana, observa-se um aspecto tubular aglomerado. A amostra da casca de coco carbonizada apresenta uma estrutura muito irregular e com alguns poros. Essa irregularidade apresentada nas amostras pode ter tornado possível a adsorção das impurezas nas diferentes partes desses materiais.

Já o carvão ativo comercial apresenta uma estrutura mais regular e com pequenos poros. É importante também destacar que uma alta porosidade do adsorvente está, ligada com o melhor poder adsortivo, uma vez que possui uma alta capacidade de adsorver moléculas na fase líquida

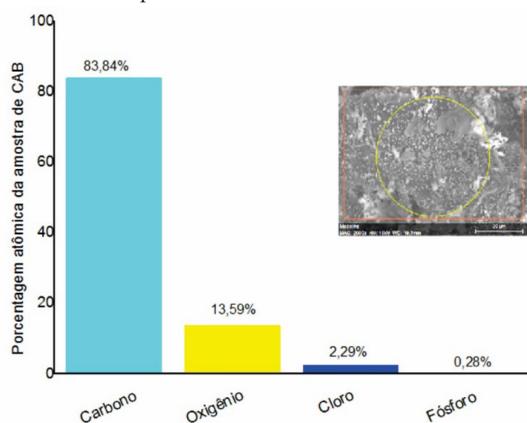
(BAVARESCO, 2017).

Para complementar a análise da microscopia, utilizou-se a ferramenta de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), acoplada ao MEV, como uma análise qualitativa e quantitativa a fim de identificar e determinar o teor dos elementos químicos presentes nas amostras de adsorventes analisadas.

O carbono e o oxigênio estão predominantemente em todos os bioadsorventes. Outros componentes inorgânicos como: Si e K, também podem ter uma influência no processo de adsorção das impurezas do óleo (KUMAGAI et al., 2007).

O adsorvente proveniente da casca de abacaxi obteve um melhor índice de purificação do óleo de fritura, este fato está relacionado com a sua alta taxa do carbono (83,84%), uma vez que a elevada quantidade deste elemento químico em um material indica a sua maior capacidade de se tornar uma estrutura altamente porosa, que influi, consideravelmente, no poder de adsorção. O resultado do EDS pode ser mostrado com a Figura 10.

Figura 10 - EDS quantitativo da amostra de CAB



Fonte: Os autores. .

Outra técnica utilizada foi a termogravimetria (TG), que é uma análise muito importante, pois estuda as alterações que o aquecimento pode ocasionar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura que o material adquire uma composição química definida, a temperatura que se inicia um processo de decomposição, mudanças de fase, entre outras. Dessa maneira, com a análise termogravimétrica, é possível chegar a alguma conclusão sobre a composição, estabilidade dos compostos intermediários e a composição do composto formado após o aquecimento. A Figura 11, mostra de forma simplificada as principais alterações na massa devido ao aumento da temperatura nos adsorventes.

Figura 11 - TG dos adsorventes

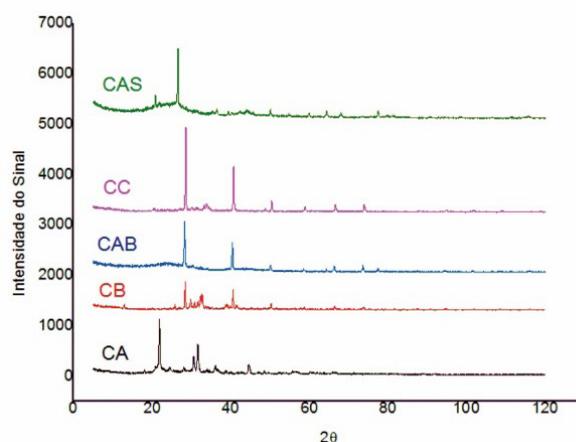
Amostra	ΔT_1 (°C)	Massa (mg)	Massa (%)	ΔT_2 (°C)	Massa (mg)	Massa (%)	ΔT_3 (°C)	Massa (mg)	Massa (%)
CA	22,12-415,12	-0,188	-4,5%	-	-	-	-	-	-
CB	30,80-139,51	-0,528	-9,9%	604,51-799,35	-0,302	-5,6%	-	-	-
CAB	604,51-799,35	-0,418	-8,2%	395,26-732,15	-2,425	-47%	-	-	-
CC	28,17-79,60	-0,252	-4,9%	390,85-528,05	-0,312	-6,1%	688,71-797,83	-0,308	-5,9%
CAS	25,18-85,04	-0,718	-13%	426,33-799,69	-1,614	-29%	-	-	-

Fonte: Os autores.

Cada adsorvente possui uma composição própria, devido a este fator, cada amostra apresentou uma alteração na massa em uma determinada variação de temperatura. Esses eventos de perdas de massa também devem estar associados à perda de água e degradação da celulose, uma vez que a composição química das fibras desses resíduos agrícolas estudados contém celulose, como principal componente da fibra, além de proteínas e mineral (SILVESTRE-MARINHO; JOKL, 1983).

A última técnica utilizada foi a Difração de Raios-X (DRX), a fim de verificar a estrutura cristalina de cada adsorvente. Analisando os difratogramas representados na Figura 12 identificou-se a presença de poucos picos cristalinos, e tais picos se apresentam com baixa intensidade. Caracterizados pelas difrações $2\theta = 21^\circ$ e 26° , se referem a região cristalina da celulose.

Figura 12 - DRX dos adsorventes



Fonte: Os autores.

Em uma análise comparativa dos difratogramas pode se observar que as amostras CAB, CC e CB, apresentaram perfis similares dos difratogramas, com a presença de uma significativa região amorfa. Em materiais lignocelulosicos, a cristalinidade é significativamente influenciada, a composição desses materiais demonstra que as fibras de celulose apresentam baixa cristalinidade, em função da amorficidade da lignina e hemicelulose (WANG et al., 2013).

Estudos mostram que a diminuição da cristalinidade resulta na melhoria significativa das propriedades de adsorção e que, normalmente, os materiais adsorventes são sólidos amorfos (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Isso explica a boa adsorção e purificação do óleo com os diferentes adsorventes.

4 Conclusão

Com o intuito de produzir um biocombustível que utilize um resíduo, a fim de evitar os impactos ambientais indesejáveis, foi pensado no biodiesel proveniente do óleo de fritura. Analisando suas características observou-se a necessidade de uma etapa de purificação antes da síntese do biodiesel, para se obter um produto de boa qualidade e que atenda aos parâmetros da Agência Nacional de Petróleo. Para a etapa de

purificação foi proposta a utilização de adsorventes naturais, com o propósito de baratear este processo. Neste trabalho, foi obtido os adsorventes naturais a partir dos resíduos agrícolas. Houve o processo de purificação do óleo de fritura com os adsorventes, posteriormente a síntese do biodiesel, por fim, foi feita a caracterização físico-química dos adsorventes e de cada biodiesel produzido. Os resultados obtidos nesta pesquisa foram satisfatórios, as análises nos espectros de infravermelho confirmaram a presença das bandas características do biodiesel. Além disso, com os resultados obtidos por RMN¹H foi possível confirmar e quantificar conversão do óleo de fritura em ésteres metílicos (biodiesel). As amostras de BCB, BCAB e BCC obtiveram uma conversão em biodiesel acima de 95%. Com relação ao índice de acidez, houve uma diminuição notória para o óleo purificado, com todos os adsorventes naturais, em relação ao óleo não purificado. Já para o índice de iodo as amostras de biodiesel produzidas com o óleo purificado com os bioadsorventes mostraram um menor índice em relação ao biodiesel produzido com óleo sem purificação, com exceção do biodiesel proveniente do óleo de fritura purificado com o bagaço da cana de açúcar. Para caracterizar os adsorventes foram utilizados a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), na qual indicou a alta porosidade dos adsorventes, característica muito importante para purificação; Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que contribuiu para identificar os possíveis elementos que ajudaram na adsorção do óleo; além da análise térmica (TG), a qual revelou o comportamento da composição dos adsorventes com o aumento da temperatura. Desta forma, o trabalho envolveu a aplicação de resíduos agrícolas, sem valor comercial, para a produção de um biocombustível menos poluente que contribui para minimizar o efeito estufa e melhoria da qualidade do ar atmosférico.

Referências

- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova*, v.25, n.6/B, p.1145-1154, 2002.
- AHMAD, J. et al. Synthesis of char-based acidic catalyst for methanolysis of waste cooking oil: An insight into a possible valorization pathway for the solid by-product of gasification. *Energy Conversion and Management*, v.158, p.186-192, 2018.
- BAVARESCO, Aline. *Caracterização e utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente na purificação do óleo residual de fritura*. Curitiba: UFPR, 2017.
- BOOG, J.H.F. et al. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel*, v.90, p.905-907, 2011.
- CALAND, L.B. *Desenvolvimento de métodos alternativos para a determinação dos íons metálicos sódio, potássio, cálcio e magnésio em amostras de biodiesel*. Campinas: Unicamp, 2011.
- CAO, G. et al. Recent developments and applications of mass spectrometry for the quality and safety assessment of cooking oil. *TrAC Trends Anal. Chem.*, v.96, p.201-211, 2017.
- FARID, M.A.A. et al. Waterless purification using oil palm biomass-derived bioadsorbent improved the quality of biodiesel from waste cooking oil. *J. Cleaner Prod.*, v.165, p.262-272, 2017.
- FONSECA, J.M. et al. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion Manag.*, v.184, p.205-218, 2019.
- ISMAIL, S.A.A.; ALI, R.F.M. Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents. *Scie. Technol. Adv. Mat.*, v.16, n.3, p.34602, 2015.
- KIM, M. et al. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. *LWT-Food Sci. Technol.*, v. 41, n.4, p.701-706, 2008.
- KUMAGAI, S. et al. Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks. *Waste Manag.*, v.27, n.4, p.554-561, 2007.
- GE, M. et al. A maleic anhydride grafted sugarcane bagasse adsorbent and its performance on the removal of methylene blue from related wastewater. *Mat. Chem. Phys.*, v.192, p.147-155, 2017.
- MANIQUE, M.C. Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura. 2011.
- MARTÍNEZ-YUSTA, A.; GUILLÉN, M.Ds. Deep-frying food in extra virgin olive oil: A study by 1H nuclear magnetic resonance of the influence of food nature on the evolving composition of the frying medium. *Food Chem.*, v. 150, p. 429-437, 2014.
- MIYASHIRO, Carolina Sayury et al. Evaluation of different adsorbents for acidity reduction in residual oils. *Environmental Technol.*, v. 40, n. 11, p. 1438-1454, 2019.
- RAMOS, Luiz P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Quím.*, v.3, n.5, p.385-405, 2011.
- SILVESTRE-MARINHO, M.; JOKL, L. Composição química de resíduos fibrosos de algumas plantas brasileiras. *Rev. Farm. Bioquim.*, v.5, n.1, p.45-54, 1983.
- WANG, Z. et al. Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 100, p. 56-66, 2013.
- YANG, J.; CHING, Y.C.; CHUAH, C.H. Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: a review. *Polymers*, v.11, n.5, p.751, 2019.