

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ COORDENAÇÃO
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

**PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR CARVÃO
ATIVADO VISANDO A PRODUÇÃO DE BODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2015

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

**PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR CARVÃO
ATIVADO VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, do Câmpus Ponta Grossa, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Fernandes
Co-orientador: Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai

PONTA GROSSA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus de Ponta Grossa

Departamento de Engenharia Química
Bacharel em Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

**PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR CARVÃO ATIVADO
VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

por

ANA KAROLINA MAYER DE LIMA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 26 de novembro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Fernandes
Orientador

Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai
Co-orientador

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
Membro titular

Prof. Dr. Jose Luiz Ferreira da Trindade
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por estar sempre ao meu lado me dando forças para nunca desistir dos meus objetivos.

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo, nos momentos serenos e ou apreensivos, fizeram ou fazem parte da minha vida, por isso agradeço à todos de coração.

Agradeço a minha família por ter me apoiado em todo o meu percurso em especial a minha mãe Rosely, exemplo de vida e superação, a qual me ensinou a ter fé e acreditar mesmo quando as coisas não acontecem como gostaríamos.

Agradeço a Melina que inúmeras vezes revisou meu trabalho e me apoiou quando achei que não iria conseguir. Por acreditar em mim e por se prontificar em me ajudar nos meus experimentos sacrificando seus dias de descanso.

Agradeço ao meu Orientador Professor Luciano Fernandes, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas correções e incentivos. E mais ainda por ter me dado a oportunidade de conhecer e admirar a pessoa que é.

Agradeço ao meu coorientador Professor Cesar A. M. Chornobai, sendo uma pessoa admirável que possui imensa capacidade de resolver problemas dos outros, o qual me ajudou quando precisei.

Meu singelo agradecimento ao Professor Eduardo S. Chaves que me norteou em toda a minha pesquisa me ajudando a medida do possível, mas sempre colaborativo mesmo que a responsabilidade não lhe coubesse. E ao laboratorista Luciano Tozetto que me deu suporte no decorrer de toda a pesquisa sempre incentivando, e importando-se com todas as dificuldades que tive no decorrer dos experimentos facilitando de alguma maneira para que tudo pudesse dar certo.

Aos meu colegas, Johnata que é uma pessoa iluminada, por sempre me ajudar e ser prestativo, Jéssica e Cecília que iniciaram comigo a jornada acadêmica e estiveram sempre presentes nos meus dias.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa meu eterno agradecimento por estarem presentes em mais uma etapa cumprida na minha vida.

RESUMO

LIMA, Ana Karolina M. de. **Purificação do óleo residual de fritura por carvão ativado visando a produção de biodiesel**. 2015. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

Após passar pelo processo de fritura o óleo sofre degradações devido ao contato com o ar, o alimento e às altas temperaturas ocorrendo modificações físicas e químicas na sua composição. Tornando-se assim, um resíduo que muitas vezes é descartado de maneira incorreta no meio ambiente. Aliado aos efeitos do uso exagerado de combustíveis fósseis, estudou-se nesse trabalho, a possibilidade do reaproveitamento do óleo residual de fritura destinando-o na utilização como matéria-prima para produção de biodiesel. Os óleos residuais de fritura passaram por um processo de purificação com carvão ativado com a finalidade de remover os ácidos graxos livres presentes no óleo. Foram testadas diferentes amostras de óleos com diferentes carvões ativos. A purificação com o uso de carvões ativados e os parâmetros utilizados para constatar a eficácia de seu uso foram análises de índice de acidez e índice de iodo do óleo antes e depois do uso do carvão. Demonstrando redução do índice de acidez inicialmente 4,60% sem passar pelo processo de purificação e após a purificação com o carvão ativado apresentou índice de acidez equivalente a 4,13%. Alguns parâmetros como: tempo de agitação com o carvão, temperatura de agitação e massa do carvão foram estudados obter melhores resultados. Após a otimização dos parâmetros não foi possível obter o biodiesel do óleo purificado tanto como do óleo sem purificar, porém estudos com outros parâmetros ou outros adsorventes devem ser realizados para obtenção de melhores resultados devido ao grande potencial que os adsorventes podem apresentar na purificação do óleo residual de fritura.

Palavras-chave: Óleo residual de fritura. Carvão ativado. Biodiesel.

ABSTRACT

LIMA, Ana Karolina M. de. **Purification of the residual oil by frying activated carbon in order to produce biodiesel**. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

After passing through the frying process the oil undergoes degradation due to contact with air, food and high temperatures occurring physical and chemical changes in its composition. Becoming thus a residue that is often disposed of improperly in the environment. Combined with the effects of overuse of fossil fuels, we studied in this work, the possibility of residual oil recycling frying intended it for use as feedstock for biodiesel production. The residual frying oils have undergone a process of purification with activated carbon in order to remove free fatty acids present in the oil. Different oil samples with different activated charcoals were tested. Purification using activated carbons and parameters used to establish the efficacy of their use were acid number analysis and oil of iodine value before and after the use of coal. Demonstrating reduced acid value initially 4.60% without going through the process of purification and after purification with activated carbon had acid value equivalent to 4.13%. Some parameters such as stirring time with coal, agitation temperature and mass of coal were studied best results. After optimization of the parameters was not possible to obtain the purified oil biodiesel as much as the oil without purification, but studies with other parameter settings or other adsorbents should be performed to obtain better results due to the great potential that the adsorbents may have on oil purification residual frying.

Keywords: Residual oil frying. Activated carbon. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de esterificação.....	21
Figura 2 - Reação de transesterificação.....	22
Figura 3 - Fluxograma de produção do biodiesel	26
Figura 4 - Preparação das amostras antes da purificação	33
Figura 5 - Etapas da purificação e comparação do óleo residual de fritura antes e após a purificação com carvão ativado	33
Figura 6 - Produção e decantação do biodiesel	39
Gráfico 1 - Análises preliminares do índice de acidez.....	34
Gráfico 2 - Análises preliminares do índice de iodo	35
Gráfico 3 - Cinética da reação.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes de energia utilizadas no Brasil.....	16
Tabela 2 - Carvões ativados usados na purificação do óleo residual de fritura	25
Tabela 3 - Otimização da temperatura para óleo residual de fritura de frango	36
Tabela 4 - Otimização da massa de carvão ativado.....	38
Tabela 5 - Massa dos componentes utilizados na produção de biodiesel.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
ANNEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
CA	Carvão Ativado
CA 1	Carvão Ativado Ácido
CA 2	Carvão Ativado Básico
CA 3	Carvão Ativado Neutro
I.A	Índice de Acidez
I.I	Índice de Iodo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ORF	Óleo Residual de Fritura
ORF 1	Óleo Residual de Fritura de Restaurante
ORF 2	Óleo Residual de Fritura de Pastelaria
ORF 3	Óleo Residual de Fritura de Frango
PNB	Programa Nacional de Biodiesel
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada

LISTA DE SIMBOLOS

%	Porcentagem
kW	Quilowatt
Ø	Diâmetro
nm	Nanomilímetro
L	Litro
g	Grama
mL	Mililitro
° C	Graus Celsius
h	Horas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivo Específico	14
1.2 JUSTIFICATIVA	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	16
2.2 ÓLEO RESIDUAL	18
2.3 BIODIESEL	20
2.3.1 Esterificação.....	21
2.3.2 Transesterificação	22
2.4 CARVÃO ATIVADO	23
3 METODOLOGIA.....	26
3.1 COLETA DO ÓLEO.....	26
3.2 FILTRAÇÃO	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	27
3.3.1 Índice de Acidez	27
3.3.2 Índice de lodo.....	28
3.4 PURIFICAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO.....	29
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO APÓS A PURIFICAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO.....	29
3.5.1 Otimização da Temperatura	30
3.5.2 Otimização do tempo de agitação	30
3.5.3 Otimização da massa de carvão ativado.....	30
3.6 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	30
3.7 BIODIESEL	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA	36
4.2 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO.....	37
4.3 OTIMIZAÇÃO DA MASSA DE CARVÃO ATIVADO.....	37
4.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	38
5 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço dos processos produtivos em nível mundial o consumo de energia é significativo. Considerando como uma das mais utilizadas atualmente está a energia proveniente de derivados de petróleo. Ao mesmo tempo, o uso exagerado de combustíveis fósseis é responsável pelos poluentes que por consequência causam impactos ambientais, acrescido o fato de serem fontes limitadas de energia.

Diante desta realidade a busca por fontes alternativas de energia se torna primordial. O Biodiesel vem ganhando destaque na sua utilização como uma alternativa de combustível, por ser compatível ao diesel de petróleo apresentando grandes vantagens, principalmente relacionadas aos impactos ambientais, não apresenta enxofre nem aromáticos reduzindo a emissão de gases poluentes (KNOTHE et al., 2006). Óleos de oleaginosas, gorduras de origem animal e óleo de fritura são comumente utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel. Porém vale ressaltar que os biocombustíveis possui relevantes desvantagens relacionadas aos impactos ambientais, econômicos e sociais existindo muitas informações convergentes quanto a substituição do petróleo pelos biocombustíveis, tais problemas são alertados relacionados como a utilização da soja de consumo alimentício para fins de produção de biocombustível fazendo uso como matéria-prima do mesmos e uma série de problemas ambientais vinculados as intensificações das plantações que acarretam a perda de nutrientes do solo, erosão e desmatamento (PINHEIRO et al., 2010).

Assim a utilização do óleo residual de fritura (ORF), objeto deste estudo, para a fabricação de biodiesel pode trazer inúmeros benefícios para a sociedade, diminuindo a poluição pela emissão de gases, além de tentar minimizar o descarte deste resíduo na natureza. Cabe ressaltar que, cada litro de óleo descartado incorretamente gera a contaminação de até 25 mil litros de água potável, prejudicando efetivamente o funcionamento das estações de tratamento de água (ABIOVE, 2014). O acúmulo de óleos e gorduras em encanamentos causa entupimentos e compromete a vida aquática de rios e lagos criando uma barreira, limitando assim, a entrada de luz e conseqüentemente a oxigenação da água. Diante de toda essa temática, a reciclagem do ORF poderá minimizar grande parte

destes problemas vinculados ao descarte incorreto, por meio da coleta apropriada de ORF utilizando-os como matéria-prima para a produção de biodiesel.

No processo de fritura, o óleo sofre alterações em sua composição devido a presença da água nos alimentos, o oxigênio proveniente no ar e as altas temperaturas utilizadas neste processo (STEEL, 2002). Vale ressaltar que, a utilização do ORF como matéria-prima para produção de biodiesel possa ser efetiva é necessário que ocorra a redução de compostos indesejados como os ácidos graxos livres, sendo que a presença dos mesmos poderá diminuir o rendimento da produção de biodiesel, ocasionando o aumento de subprodutos secundários como a saponificação, dificultando o processo de separação e purificação do biodiesel, além de glicerol. Desse modo, busca-se uma alternativa na purificação deste óleo, ou seja a remoção de ácidos graxos livres, através da utilização de diferentes carvões ativos (CA) avaliando alguns parâmetros como índice de acidez (I.A) e o índice de iodo (I.I) para posterior produção de biodiesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito de carvões ativos com características ácidas, básicas e neutras na purificação do ORF, através da análise dos I.A e I.I e a possibilidade da produção do biodiesel por meio da transesterificação etílica do óleo purificado, avaliando o rendimento e a qualidade do biodiesel produzido.

1.1.2 Objetivo Específico

- Caracterizar os óleos vegetais residuais de fritura, em termos de I.A e I.I.
- Analisar os I.A e I.I após o processo de purificação com a utilização de CA ácido, básico e neutro.
- Selecionar o CA que resulte em melhor purificação.
- Otimizar os parâmetros para purificação em termos temperatura, cinética de reação e massa de carvão ativado por meio do I.A e I.I.
- Produzir biodiesel utilizando os ORF purificado.
- Comparar o biodiesel produzido com ORF purificado em relação ao biodiesel produzido com ORF

1.2 JUSTIFICATIVA

Atualmente é crescente o surgimento de problemas ambientais e, conseqüentemente, a solução requer atitudes inovadoras para que possa ser possível minimizar tais problemas. Uma das alternativas que vem tendo grande destaque com relação ao presente cenário é a utilização de combustíveis que apresentem menor grau de poluentes, um exemplo disso, são os biocombustíveis.

O óleo vegetal ao ser submetido ao processo de fritura sofre alterações em sua composição através de reações de hidrólise, oxidação e polimerização produzindo entre outras substâncias, diferentes compostos polares que podem causar a deterioração nas propriedades do óleo (RAMOS et al, 2015). Dessa forma, a utilização de adsorventes torna-se uma alternativa na purificação do ORF. O carvão ativado possui alta porosidade o que permite a remoção de compostos orgânicos, além de ser um adsorvente de baixo custo em comparação com outros, viabilizando dessa forma, sua utilização.

O ORF gerado pelo processo de fritura poderá ser utilizado como matéria-prima na produção de biocombustível, visto que, o custo elevado do biodiesel, deve-se a matéria-prima, sendo um dos maiores obstáculos para sua comercialização comparado com o óleo diesel. O óleo de fritura ao ser submetido ao pré-tratamento com carvão ativado, apresenta-se como uma alternativa viável para a preparação destes biocombustíveis.

O presente trabalho busca o pré-tratamento do óleo residual de fritura (ORF) com carvão ativado, afim de diminuir o índice de acidez e o índice de iodo para que o mesmo possa ser utilizado na produção de biodiesel, melhorando significativamente a qualidade do biocombustível produzido. Para a realização deste pré-tratamento serão utilizados diferentes carvões ativados variando pH e granulometria e outros parâmetros como tempo de agitação do óleo com o carvão, massa do carvão utilizada e temperatura, a fim de avaliar qual apresenta melhores características na purificação do óleo de fritura.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A procura por fontes de energias renováveis, com fins de substituir o uso de combustíveis fósseis é resultado do aumento do preço do petróleo, de sua escassez e mais ainda por se tratar de um combustível que afeta diretamente o meio ambiente causando alterações climáticas. Muitas destas alterações se devem à sua queima contribuindo para emissão de gases poluentes à atmosfera colaborando com o aumento do efeito estufa.

Castellanelli (2008) ressalta que, com o consumo exagerado, estima-se que ocorrerá o esgotamento de fontes de energias fósseis entre 40 e 50 anos. Torna-se necessário a busca por alternativas viáveis para minimizar a emissão de poluentes e principalmente a substituição por fontes mais limpas e eficazes.

O Brasil vem buscando desenvolver pesquisas e aprimoramento em relação a energias alternativas. Pacheco (2006) destaca que o Brasil vem se superando na produção de energia por meio de fontes alternativas. Atualmente observa-se o crescimento da geração de energia através da utilização de biomassa, conquistando também avanços em pesquisas e projetos na obtenção de energia via eólica e solar. Dados da ANEEL (BRASIL, 2015) sobre fontes de energia presentes no Brasil, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fontes de energia utilizadas no Brasil

Origem	Quantidade	Potência fiscalizada (kW)	%
Fóssil	1903	26.068.427	18,99
Biomassa	506	12.414.543	9,49
Nuclear	2	1.999.00	1,42
Hídrica	1174	89.903.004	65,85
Eólica	266	5.862.249	4,25
Solar	317	15.179	0,01
Total	4168	136.253.401	100

Fonte: ANEEL (2015)

Analisando a Tabela 1 a geração de energia hídrica se destaca correspondendo a 65,85 % da matriz energética brasileira, nota-se também que apenas 9,49% de energia utilizada no Brasil ocorre por meio do uso de biomassa (BRASIL, 2015).

Convém lembrar que o Brasil se destaca em relação a melhores condições para geração de energia via uso da biomassa, pois possui cerca de 140 milhões de hectares de área agricultável, tecnologia própria e mão-de-obra disponível, ocupando posição de destaque para se tornar um dos principais fornecedores mundiais deste tipo de energia (BACCHI, 2007). Entretanto, tais vantagens são confrontadas com algumas questões relacionadas aos biocombustíveis com o trabalho escravo nas lavouras; desenvolvimento local com manutenção da agricultura familiar; e segurança alimentar devido ao desvio da finalidade da produção de grãos que servem tanto para produção de alimentos quanto para produção de biocombustível (FIGUEIREDO e FARIAS FILHO, 2009).

Diante deste contexto, vem sendo debatido tanto por parte do governo brasileiro como pela sociedade a substituição do uso do óleo diesel originado do petróleo pelo biodiesel oriundo de biomassa. O Governo vem atuando, a partir da criação do Programa Nacional de Biodiesel (PNB), fazendo uso da matéria-prima principal, óleos vegetais (OSAKI e BATALHA, 2008).

Existem relatos históricos da utilização de óleos vegetais em motores, mostrando que já havia a mesma preocupação atual com relação a criação de alternativas de combustíveis, não ficando restrito apenas a matriz energética daquela época. De acordo com Rinaldi et al. (2007), em 1889 na Feira Mundial de Paris, foi apresentado por Rudolf Diesel um motor abastecido por óleo de amendoim, o qual possuía maior eficiência, quando comparado com os motores a vapor da época. Entretanto, o óleo mineral conhecido como óleo diesel no século XX era o mais utilizado por apresentar melhores propriedades físico-químicas. Por outro lado, apresentava maior custo em comparação aos óleos vegetais.

Atualmente, existem pesquisas sobre diversas fontes de óleos vegetais. O Brasil se utiliza de algumas destas fontes que apresentam potencial para produção de Biodiesel, tais como, algodão, amendoim, canola, crambe, girassol, soja, dendê, mamona e pinhão manso (TRZECIAK et al., 2008).

Dada a variedade de oleaginosas encontradas em nosso país, a utilização de seus respectivos óleos para produção de biocombustível acaba sendo uma

alternativa atraente. Porém, vale lembrar que, o custo da extração do óleo, aumenta os custos do processo e o inviabiliza para fins de fontes alternativas de energia. O óleo de soja destinado principalmente ao processo de fritura de alimentos, após sua utilização, torna-se um resíduo que causa grandes problemas à natureza com relação ao seu descarte incorreto. Portanto, a possibilidade de produção de biocombustível a partir deste resíduo, surge como uma alternativa viável.

2.2 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Observa-se nos dias de hoje um significativo aumento no consumo de alimentos fritos, pois o processo de fritura acaba sendo uma alternativa rápida na preparação de alimentos. Esse consumo em excesso, acaba gerando grandes quantidades de óleos residuais de fritura que muitas vezes não possuem um destino apropriado.

Os ORF são compostos principalmente de triglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL), água, esteróis, fosfolípidios entre outras impurezas formadas de reações hidrolíticas e oxidativa (CORDEIRO et al., 2011). O óleo ao ser submetido ao processo de fritura é exposto a três principais agentes que causam alterações físicas e químicas. A água causa alterações hidrolíticas, levando a formação de AGL, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol através da quebra de ligações de éster; o oxigênio que irá ocasionar alterações oxidativas, dessa forma irá reagir com ácidos graxos insaturados; a temperatura que resultará em alterações térmicas onde duas ou mais moléculas de ácido graxo se combinam devido a elevação da temperatura e de oxidação (MORETTO e ALVES, 1998). Ainda com relação as reações oxidativas outra causa pode ser citada, os metais. A presença de ácidos graxos livres pode incorporar metais catalíticos presentes nos equipamentos e recipientes utilizados no processo de fritura, provocando o aumento da taxa de oxidação. Dentre os metais que mais agem como catalisadores no processo oxidativo podemos citar o ferro e o estanho (SANIBAL e MANCINI FILHO, 2002 e FOX et al., 2007).

Ainda com relação às alterações ocorridas devido ao processo de fritura, Sanibal e Mancini Filho (2002) e Costa et al. (2000) destacam: escurecimento,

aumento da viscosidade, aumento do calor específico, diminuição no teor de insaturação, mudança na tensão superficial, formação de espuma, aumento da acidez devido a formação de ácidos graxos livres, oxidação e decomposição em pequenos fragmentos deixando-o inapropriado para a geração direta de biodiesel.

Com relação à dimensão da quantidade de resíduos gerados por ORF, o Centro de Saúde Ambiental da Prefeitura Municipal de Curitiba, constatou que em restaurantes da cidade e região metropolitana estima-se a geração mensal de 100 toneladas de óleo de fritura (COSTA NETO et al., 2000). O volume de óleo produzido de acordo com Oil Word (2015), indica que o Brasil produz cerca de 9 bilhões de óleos vegetais por ano. Apenas uma pequena quantidade do montante total de óleo produzido é coletada em torno de 1% apenas, cerca de 200 milhões de litros de óleos usados são destinados a rios e lagos causando graves problemas ambientais (ECÓLEO, 2015).

Não existe no Brasil ainda uma legislação específica para a utilização e descarte de ORF, diferentes de alguns países como Alemanha, Estados Unidos, Holanda, Bélgica, Suíça, França, Japão e Chile que já possuem leis de regulamentação de controle de qualidade de ORF. Algumas medidas paliativas surgem para porpor algumas recomendações com relação a utilização do ORF como, por exemplo, a Lei Nº 12.305 de 02 agosto de 2010 (BRASIL, 2010) que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, regulamentada pelo Decreto Nº 7.404 de 23 de dezembro de 2010, onde os municípios ficam responsáveis em prestar serviços que evitem danos a saúde pública e ao meio ambiente. No município de Ponta Grossa, o Projeto Óleo de Fritura, criado em 2006, visa a realização de coletas do resíduo gerado em residências e pontos comerciais, por meio de Pontos de Entrega Voluntária (associação de catadores, padarias associadas e supermercados) (PMGIRS, 2013).

Após a coleta correta do ORF é importante realizar a reutilização do mesmo, tanto para evitar o descarte incorreto, quanto para impedir o acúmulo do seu armazenamento. Christoff (2006) cita três benefícios deste reaproveitamento, sendo o primeiro de cunho tecnológico, o qual dispensa gastos referentes ao processo de extração do óleo, se tornando viável desta forma por dispensar uma etapa geradora de custo. O segundo, de cunho econômico, está relacionado ao custo da matéria-prima, devido ao fato de se tratar de um resíduo. E o terceiro que envolve questões

ambientais relacionadas à destinação adequada do resíduo, que inúmeras vezes é descartado de maneira inadequada impactando o solo e lençol freático.

Portanto, para que o óleo de fritura possa ser reaproveitado para geração de biodiesel, é necessária a purificação de constituintes indesejados presentes no óleo após o processo de fritura, tais como ácidos graxos livres. Estas impurezas dificultam o processo de síntese e rendimento da reação para produção do biocombustível dificultando os processos de purificação do biodiesel e do glicerol, principalmente quando são utilizados catalizadores convencionais: NaOH, KOH.

2.3 BIODIESEL

Há alguns anos, o país tem incentivado o desenvolvimento de biocombustíveis destinados ao setor de transportes. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define o biodiesel, por meio do Regulamento Técnico nº 05/2012, como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico” (BRASIL, 2012).

Trata-se de um biocombustível menos poluente que o diesel e praticamente não possui enxofre e aromáticos. Além disso, possui propriedades compatíveis quando comparado com diesel em algumas características, de acordo com Knothe et al. (2006), com relação a qualidade da injeção expressa em cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e a lubrificidade. Sua substituição pode ser total ou parcial em motores ciclodiesel automotivos como os de caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis, etc. (BIODIESEL, 2015). O biodiesel pode ser usado de maneira pura ou em misturas adicionando-o ao óleo diesel conhecido como diesel BX. De acordo ainda com o Portal Brasil (2014), a partir de 2010 o Brasil inseriu a quantidade de 5% do biodiesel no óleo diesel, aumentando para 7% em 1º de novembro de 2014. Isto demonstra o incentivo da produção do biodiesel por meio da utilização de uma fonte de energia sustentável no âmbito social, ambiental e econômico e também promovendo a redução da importação de óleo diesel de outros países.

O Brasil possui uma grande variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, dentre os oleaginosos que fornecem óleos para geração deste combustível estão: a mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, nabo forrageiro e a soja. Podendo também ser utilizado gordura animal como o sebo bovino, e óleos de frango, peixe, além de óleos e gorduras residuais usados no comércio, domicílio ou na indústria (LIMA, 2004).

A obtenção do biodiesel pode ser por meio da pirólise, esterificação ou pela transesterificação. Atualmente a transesterificação é o processo mais empregado na obtenção de biodiesel quando utilizado óleos e gorduras uma das razões é que a viscosidade cinemática é próxima quando comparada com combustíveis fósseis (KNOTHE et al., 2006).

As semelhanças apresentadas entre o óleo vegetal e o diesel favorecem na produção de biocombustível. Mesmo com as alterações que o óleo sofre no processo de fritura, ainda sim, torna-se viável enquanto matéria-prima na obtenção de biodiesel.

2.3.1 Esterificação

A reação de esterificação acontece através de um ácido carboxílico reagindo com um álcool na presença de um catalisador, podendo ser uma base ou um ácido, obtendo com produto desta reação éster e água representada na Figura 1.

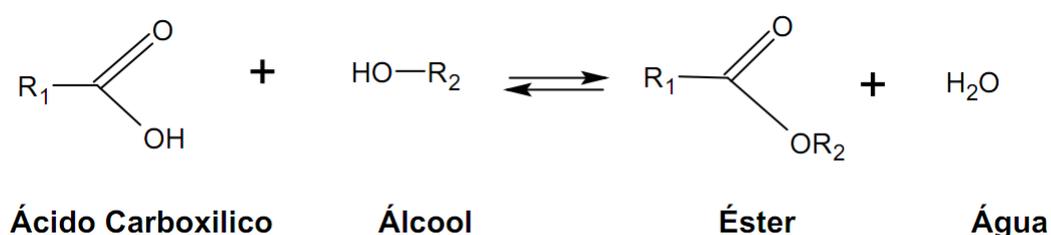


Figura 1 – Reação de esterificação

Na reação de esterificação ocorre uma substituição nucleofílica do grupamento acila de um ácido carboxílico com um álcool, A reação é reversível e, em geral, utiliza-se excesso do álcool e retirada da água formada, para o alcance de altos rendimentos do produto. O ácido forte protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico mais eletrofílico, tornando-o muito mais

reativo e facilitando o ataque do álcool. A subsequente perda de água do intermediário tetraédrico leva à formação do éster (MUSGUEIRA, 2006).

2.3.2 Transesterificação

Outra maneira de se obter o biodiesel é mediante a reação de transesterificação. Basicamente é a reação que ocorre entre um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador, ácido ou básico, produzindo um novo éster e seu subproduto, o glicerol. A reação completa é composta de uma sequência de três reações reversíveis e decorrente, onde os monoglicerídios e diglicerídios são intermediários (DANTAS, 2006). De acordo com Costa Neto et al. (2000) a reação de síntese geralmente utiliza a razão molar (óleo: álcool) 1:6 ou superior em virtude do caráter reversível da reação. As sequências de etapas que ocorrem na reação de transesterificação são mostradas na Figura 2.



Figura 2 – Reação de transesterificação

O processo de transesterificação em termos de combustível tem o propósito de diminuir a viscosidade assemelhando-se com a do diesel, sendo esta uma condição necessária para a combustão em motor, transformando as cadeias ramificadas da estrutura do óleo em moléculas menores (DEMIRBAS, 2008).

A utilização de catalisadores poderá ser em meio ácido ou básico, visto que catalisadores alcalinos (KOH, NaOH) promovem um rendimento maior quando comparado com os ácidos, proporcionando maior seletividade apresentando também a redução de problemas relacionados a corrosão de equipamentos (FERRARI, 2005).

Para que ocorra uma reação de transesterificação satisfatória conforme Knothe et al. (2006), os óleos devem apresentar baixo teor de ácidos graxos livres devendo ser inferior a 0,5%, porém até 5%, a reação poderá ser realizada utilizando catalisadores básicos, utilizando uma quantidade adicional para compensar a perda que ocorre por meio da reação de saponificação.

Óleos e gorduras sofrem reação de hidrólise ácida ou alcalina. Na reação via hidrólise ácida, o produto formado é constituído basicamente por glicerol e ácidos graxos. Já na reação que envolve a hidrólise alcalina, ocorrerá a produção do glicerol e sais desses ácidos graxos, onde esses sais são considerados produtos de saponificação dos ácidos graxos, popularmente chamados de sabão.

A purificação do ORF no processo de produção de biodiesel acaba se tornando uma etapa necessária na obtenção de um biocombustível de qualidade. Para a remoção dos constituintes presentes no óleo já citado, o carvão ativado será utilizado como adsorvente no processo de purificação.

2.4 CARVÃO ATIVADO

O mercado brasileiro consome anualmente uma grande quantidade de CA, tornando-se uma excelente alternativa para a indústria em geral. A primeira aplicação do CA como adsorvente, de acordo com Castro (2009), foi realizada em 1881 por Kayser, o qual era usado para a captação de gases, mas no período da segunda grande guerra foi disseminado o seu uso principalmente em máscaras de proteção contra gases venenosos.

De acordo com Macedo (2005), o CA é caracterizado como um material carbonáceo, o qual possui estrutura porosa, apresentando heteroátomos ligados aos átomos de carbono, principalmente o oxigênio. Possui alta porosidade e elevada área superficial, dando-o capacidade de adsorver moléculas que se encontram em fase tanto líquida como gasosa. O fenômeno de adsorção irá depender da área da superfície de contato e do volume existente de poros, tal estrutura é responsável pela limitação do tamanho das moléculas que poderão ser adsorvidas, desta forma,

a área da superfície disponível irá limitar a quantidade possível de material absorvido (ALVES, 2005).

Gomide (1980), explica o fenômeno da adsorção através do contato entre as moléculas do fluido com o adsorvente, gerando uma força de atração entre o sólido e as moléculas do adsorbato, podendo assim, provocar uma fixação na superfície do sólido. Estas forças existentes durante o processo de adsorção irão atrair as moléculas do fluido para a zona superficial do sólido. Dentre as forças atrativas, podemos citar: ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de *Van de Waals* (CAMARGO et al., 2005).

Basicamente, existem dois tipos de adsorção: física ou fisissorção e química chamada também de quimissorção. A adsorção química é caracterizada por uma força de atração intensa, identificada como uma reação química (SCHNEIDER, 2008). De acordo com Albanez (2008), este tipo de adsorção é aplicada na separação de misturas. Por outro lado, a fisissorção é comumente utilizada na purificação e descoloração de líquidos, as forças de atrações presentes neste tipo de adsorção são as de *Van der Waals*, caracterizadas como sendo forças de atração fracas, apresentando uma baixa energia de adsorção.

Os CA comerciais podem ser encontrados de forma granular ou em pó. São classificados com relação a sua forma física, ou seja, tamanho e porosidade, parâmetros estes importantes para correlacioná-los quanto ao desempenho de adsorção. De acordo com a IUPAC (1985), existem três grupos na classificação dos carvões, vinculados ao tamanho do diâmetro dos poros.

- microporos: $\emptyset < 2$ nm
 - ultramicroporoso: $\emptyset < 0,7$ nm
 - supermicroporoso: $0,7 < \emptyset < 2$ nm
- mesoporos: $2 < \emptyset < 50$ nm
- macroporos: $\emptyset > 50$ nm

Além do tamanho dos poros, vale ressaltar que a química da superfície também irá influenciar nos aspectos da adsorção. O caráter ácido/básico presente no carvão ativado é determinado pelo pH do CA em água. Bandosz (2006), explica que, em determinada solução, os grupos ácidos de Brønsted presentes na superfície

do CA, tendem a doar seus prótons para as moléculas de água, dessa forma, a superfície ficará negativa, e o pH da solução mais baixo. Porém, quando o CA adsorve prótons da água, atuando como bases de Lewis, sua superfície tende a ficar positiva, conseqüentemente o pH da solução será elevado.

Os carvões ativados comerciais utilizados neste trabalho, apresentam propriedades diferentes entre si (Tabela 2).

Tabela 2 – Carvões ativados usados na purificação do óleo residual de fritura

CA	pH	Granulometria (Mesh)
CA 1	3,61	91,69
CA 2	10,01	62,06
CA 3	6,33	65,82

O processo de adsorção vem se destacando e ganhando importância em processos de separação e purificação, podendo ser utilizado na adsorção de diversos componentes, inclusive na purificação do ORF, realizando a remoção de compostos indesejados e preparando o óleo para ser utilizado como matéria-prima na produção de Biodiesel.

3 METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida (Figura 3), abordando todas as etapas de elaboração, desde a coleta do óleo, a purificação e produção do biodiesel com o ORF. Após a purificação, serão determinados os índices de acidez (I.A) e de índice de iodo (I.I) por meio de métodos físico-químicos para análise de óleos e gorduras (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

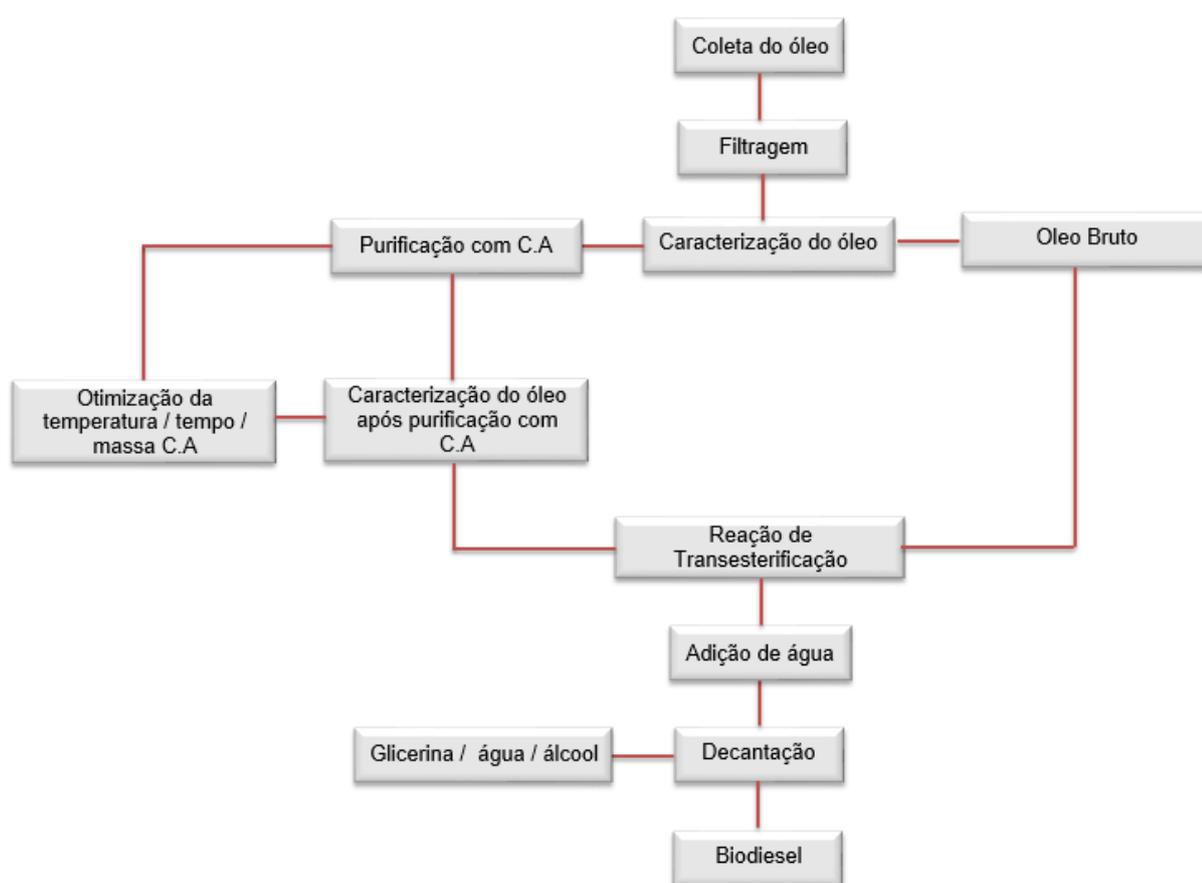


Figura 3 – Fluxograma de produção do biodiesel

3.1 COLETA DO ÓLEO

Os óleos analisados foram obtidos de três estabelecimentos provenientes de comércios locais de Ponta Grossa – PR, sendo todos oriundos do processo de fritura

de diferentes tipos de alimentos, (Óleo 1) restaurante, (Óleo 2) pastelaria e (Óleo 3) fritura de frango. Os ORF serão armazenados na ausência de luz por meio de recipientes de 5 L.

A realização dos experimentos presentes se deu nos Laboratórios de Química Orgânica (H105), Laboratório de Preparação e Pesagem de Amostras (H007) e Laboratório de Análise Instrumental (C006), localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Câmpus* Ponta Grossa.

As amostras serão analisadas por meio dos valores dos I.A e de I.I, antes e depois da purificação, dessa forma será possível verificar se as impurezas presentes no óleo de fritura foram removidas após o tratamento com carvões ativados.

3.2 FILTRAÇÃO

A etapa de filtração simples será necessária para remoção de restos de alimentos presentes nos óleos de fritura por meio da utilização da papel filtro.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Após a filtração simples, serão feitas as análises de I.A e I.I nos óleos brutos através da análise química quantitativa.

3.3.1 Índice de Acidez

O I.A demonstra o estado de conservação do óleo, o qual devido ao aquecimento ou mesmo a presença de luz, acelera a formação de ácidos graxos livres. A análise do I.A será realizada com relação a determinação de acidez em ácido oleico em porcentagem de acordo com a equação (1) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\% \text{ AGL} = \frac{(V_a - V_b) \cdot F \cdot C \cdot 28,2}{m} \quad (1)$$

V_a = volume de NaOH gasto na titulação (mL)

V_b = volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL)

F = fator de correção da solução de NaOH

C = concentração molar da solução de NaOH (mol/L)

m = massa da amostra de óleo (g)

28,2 = fator de conversão (equivalente grama) do ácido oleico

De acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz é possível converter a porcentagem de índice de acidez para porcentagem de AGL presentes no óleo residual de fritura residual, através da equação (2).

$$\text{Índice de acidez} = 1,99 \cdot \% \text{ AGL} \quad (2)$$

3.3.2 Índice de Iodo

O Índice de Iodo (I.I), demonstra o grau de insaturação do óleo, quanto maior a quantidade de duplas ligações em um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorver o iodo e dessa forma, maior será seu índice (MORETTO et al., 1998).

A análise do índice de iodo será realizada utilizando-se o reagente de *Wijs* através da equação (3) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) \cdot C \cdot 12,69}{m} \quad (3)$$

V_a = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação (mL)

V_b = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco (mL)

C = concentração molar da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L)

m = massa da amostra de óleo (g)

12,69 = Fator proveniente dos valores de k (2 elétrons transferidos) e massa molar do iodo molecular (253,81g/mol)

3.4 PURIFICAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Os experimentos serão conduzidos com uma agitação fixa de 120 rpm e inicialmente com a temperatura constante (30°C) durante 3 horas (h). As massas de carvão ativado e óleo utilizadas foram respectivamente 2 g e 30 g. Os experimentos serão realizados em triplicatas testando os três tipos de CA para os diferentes ORF.

Após a agitação constante de 3 h, as amostras serão retiradas do *Shaker* e, em seguida purificadas. Com auxílio de uma seringa de 10 mL será adicionado na parte de dentro uma porção de algodão e em seguida adicionado Celite 545, a qual será compacta com o auxílio do embolo da seringa até alcançar cerca de 5 mL. Em seguida a seringa será encaixada em um Kitassato de 125 mL e conectado à bomba vácuo.

Após a purificação com CA serão efetuadas as titulações para determinação do I.A e I.I.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO APÓS A PURIFICAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

No presente trabalho serão realizados estudos univariados, os quais envolveram um estudo por vez, por meio do comportamento de uma única variável em função de uma ou mais variáveis independentes. Serão verificados os Índices de Acidez (I.A) e de Índice de lodo (I.I) do óleo após a purificação para as três amostras coletadas e os três CA. Por meio da análise preliminar destes resultados será classificado o óleo que apresentar maior valor relacionado ao I.A e I.I para que respectivamente seja realizada a otimização de tipo de CA, temperatura, tempo e massa de CA. A escolha do óleo terá como critério a possibilidade de redução da acidez do óleo de maior índice de acidez, assim a aplicação dos parâmetros ótimos de temperatura, tempo e massa de CA também poderão ser aplicados aos outros óleos.

3.5.1 Otimização da Temperatura

A temperatura inicial testada foi de 30°C. Após a determinação do óleo a ser testado, serão realizados experimentos a temperatura constante de 60°C sob agitação de 120 rpm e o tempo de 3 h, seguida da purificação do ORF e determinação do I.A e I.I. Nessa etapa será determinado qual foi o CA que obteve melhores resultados até então testados.

3.5.2 Otimização do tempo de agitação

Para a otimização do tempo de agitação para purificação dos ORF, será realizada a cinética do tempo, a qual terá como variação o tempo de agitação, mantendo-se constantes a temperatura (30°C) e a agitação (120 rpm), seguida da purificação do ORF e determinação apenas do I.A. Serão determinados 10 tempos diferentes para as análises de um óleo e um tipo de CA, os tempos testados serão respectivamente 0 h, 0,5 h, 1h, 2h, 3h, 6h, 9h, 12h, 24h e 48h.

3.5.3 Otimização da massa de carvão ativado

Com os parâmetros otimizados na questão temperatura, o melhor CA, o melhor tempo de agitação, será determinada a melhor massa de CA. Os experimentos serão realizados utilizando a mesma quantidade de óleo citada. As massas de CA testadas serão respectivamente 0,05 g, 0,1g, 1g, 2g e 3g analisando após a purificação os I.A.

3.6 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A produção de biodiesel após a obtenção de valores ótimos para a purificação do ORF será realizada utilizando a produção direta com o óleo bruto sem a utilização de CA e também com o ORF purificado com o CA. A estequiometria para reação de transesterificação segundo a literatura é de 3:1 de álcool etílico em

relação ao triglicerídeos, podem ser utilizada em proporções estequiométricas superiores de maneira a obter elevada produção de ésteres. Como trata-se de um reação reversível o álcool normalmente é utilizado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (MA et al., 1999).

Em um béquer de 100 mL será pesado cerca de 50 g de ORF bruto, também serão pesados cerca de 0,5 g de catalisador básico (NaOH) e 24,4 g de álcool etílico P.A.

Adicionará primeiramente o catalisador a temperatura constante de 70°C adicionando o álcool etílico até a solubilização do catalisador com auxílio de um peixe magnético. Em seguida adicionará o óleo com agitação e temperatura constante por aproximadamente 1h e 30 minutos.

Após a reação, o produto do béquer será transferido para um funil de decantação para separação das fases. Posteriormente o biodiesel passará por um processo de lavagem com água destilada, com a finalidade de facilitar a separação total do biodiesel da fração água/álcool/glicerol, seguido de agitação manual para permitir um melhor contato entre as fases. Após permanecer um período de 24h o qual deverá apresentar as duas fases uma menos densa e clara, rica em ésteres e outra mais densa e escura, rica em glicerina.

3.7 BIODIESEL

Para a produção do biodiesel optou-se por usar o etanol devido sua baixa nocividade ao meio ambiente, desta forma o etanol encontra-se isento de água, pois caso contrário dificultaria a separação da glicerina.

Durante a reação, enquanto o óleo será adicionado, será possível observar a mudança da coloração da solução em agitação, passando para um tom “escuro e transparente”, o qual permanecerá durante o tempo de agitação.

Os cálculos do rendimento serão realizados através da estequiometria da reação, onde apesar de um excesso de etanol utilizado, apenas 3 mols são efetivamente utilizados na reação, produzindo 1 mol de glicerol e 3 mols de ésteres, dessa forma obtém-se a massa de biodiesel teórica. Posteriormente o rendimento

mássico é calculado pela razão entre a massa de biodiesel obtido na prática pelo teórico através da equação (4).

$$\text{Rendimento (m/m\%)} = \frac{m_{\text{exp}}}{mT} \cdot 100 \quad (4)$$

m_{exp} = é a massa do biodiesel obtida nos experimentos.

mT = massa teórica de biodiesel.

Além do rendimento, algumas propriedades físico-químicas foram analisadas como o I.A e I.I.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises foram realizadas com o óleo bruto e também após a purificação com utilização de diferentes carvões ativados. As etapas que antecedem a purificação após a caracterização do óleo bruto são apresentadas na Figura 4.

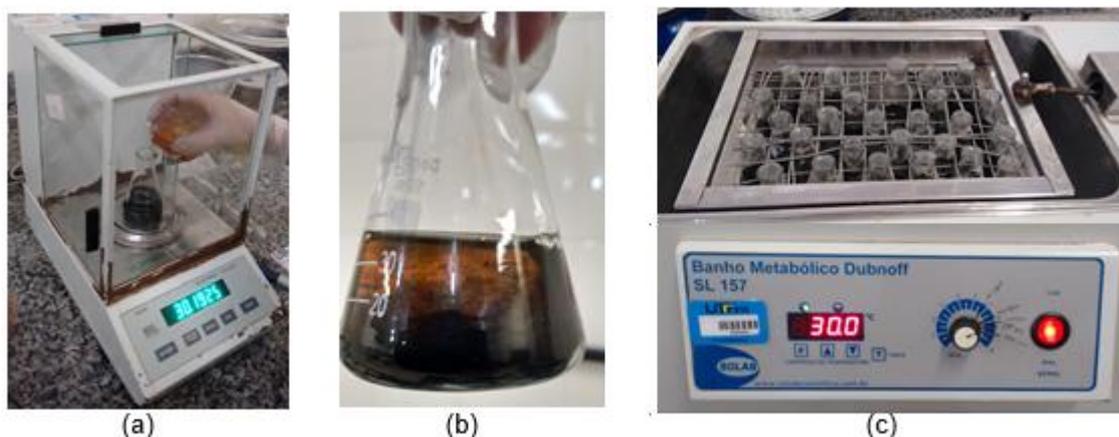


Figura 4 – Preparação das amostras antes da purificação. Pesagem do óleo bruto no erlenmeyer com carvão ativado (a), Mistura de carvão ativo e óleo bruto (b) e erlenmeyer colocado no Shaker (c).

A etapa da filtração com carvão ativado e o ORF após a purificação é apresentada na Figura 5 (a) e (b) e a comparação do ORF antes e após a purificação com C.A (c) e (d).

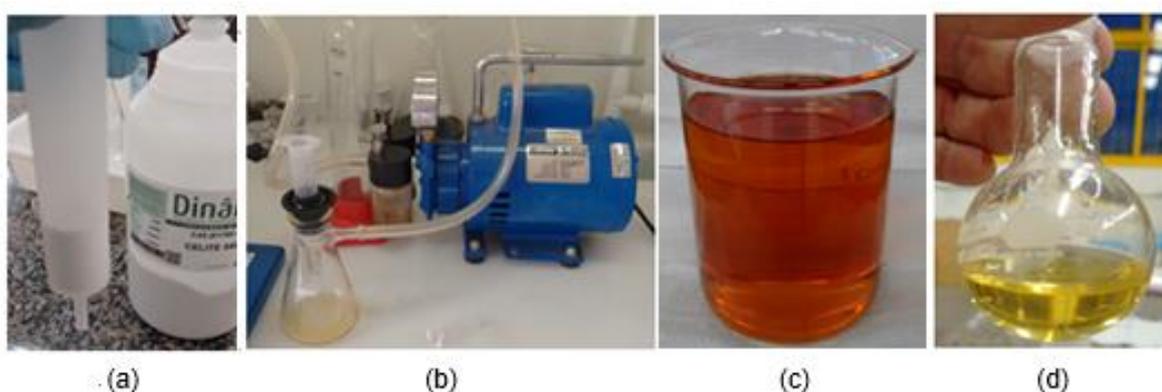


Figura 5 – Etapas da purificação e comparação do óleo residual de fritura antes e após a purificação. Compactação da Celite na seringa (a), filtração utilizando a bomba a vácuo (b), óleo residual de fritura bruto (c) e óleo residual de fritura após a purificação com carvão ativado (d).

A utilização da celite no processo de filtração se demonstrou eficaz quanto a separação da mistura de óleo e carvão. É possível observar uma notável diferença

na coloração do óleo antes e após a purificação com o C.A. As análises de I.A e I.I foram realizadas para estar verificando a influência da utilização do C.A com adsorvente.

As análises preliminares foram realizadas com o objetivo de definir o ORF a ser otimizado pelos parâmetros de temperatura, tempo de agitação e massa de CA, o qual será utilizado como matéria-prima para produção do biodiesel.

As soluções utilizadas nas titulações foram padronizadas. A concentração do hidróxido de sódio (NaOH) foi de 0,009875 mol/L e o fator de correção de 0,9875 para determinação do I.A, já a concentração do tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) correspondeu a 0,100100 mol/L e o fator de correção 1,001005 para determinação do I.I. A metodologia de padronização das soluções foram feitas utilizando Moretto (1998).

De acordo com a resolução Nº 45 de 25 de agosto de 2014 da agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP) o índice de acidez aceitável para o biodiesel tem limite de 0,50%, com relação ao índice de iodo não existe limite máximo estabelecido, devendo apenas ser registrado seu valor. Por outro lado, a especificação europeia, estabelecida pela norma EN 14214 (2003), estabelece um limite máximo de 120 g Iodo/100g amostra.

O Gráfico 1 apresenta os resultados das análises preliminares do índice de acidez e o desvio padrão obtidas testando os três óleos para cada tipo de CA. Os óleos 1 (restaurante), 2 (pastelaria) e 3 (frango frito) e os carvões ativos CA 1 (ácido), CA 2 (básico) e CA 3 (neutro).

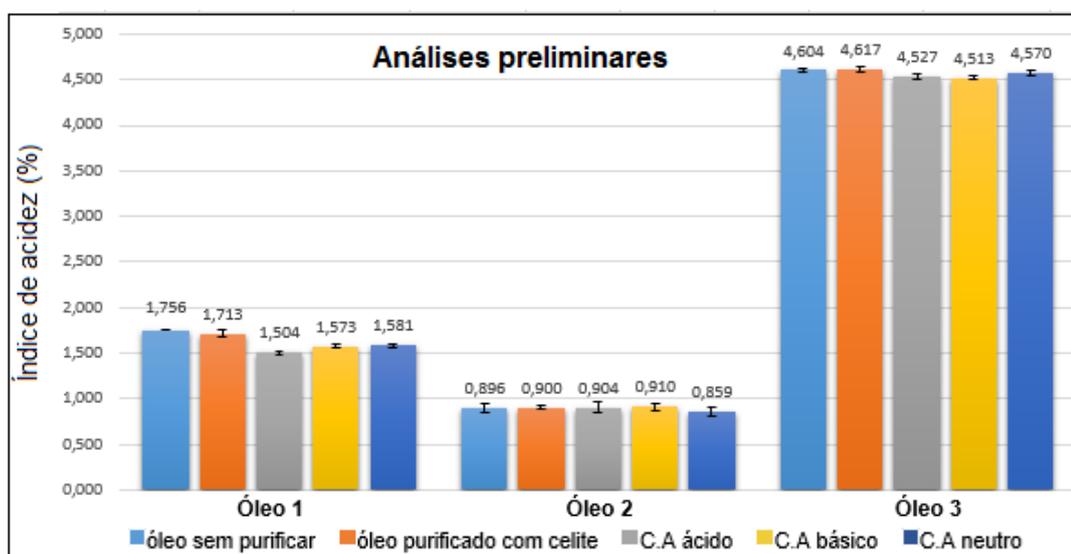


Gráfico 1 – Análises preliminares do índice de acidez

Os resultados apresentados para todos os experimentos demonstraram acidez acima da permitida para produção de biodiesel, dessa forma a utilização de uma adsorvente capaz de reduzir a acidez torna-se necessário. A purificação com celite apresentou valores próximos do I.A encontrado no óleo bruto, indicando que a mesma é inerte no processo de purificação, por consequência, não influenciando nos resultados quando aplicado a celite com o CA na filtração do ORF.

O óleo 1 (restaurante) bruto sem passar pelo processo de purificação apresentou I.A equivalente a 1,756%, com a utilização de CA foi possível notar a redução da acidez a qual apresentou seu menor resultado em torno de 1,504% para o CA 1 (ácido). Essa redução foi encontrada em todos os óleos e para todos os CA, indicando a possível influência da adsorção no processo de purificação do óleo.

O Gráfico 2 apresenta os resultados das análises preliminares do índice de iodo e o desvio padrão.

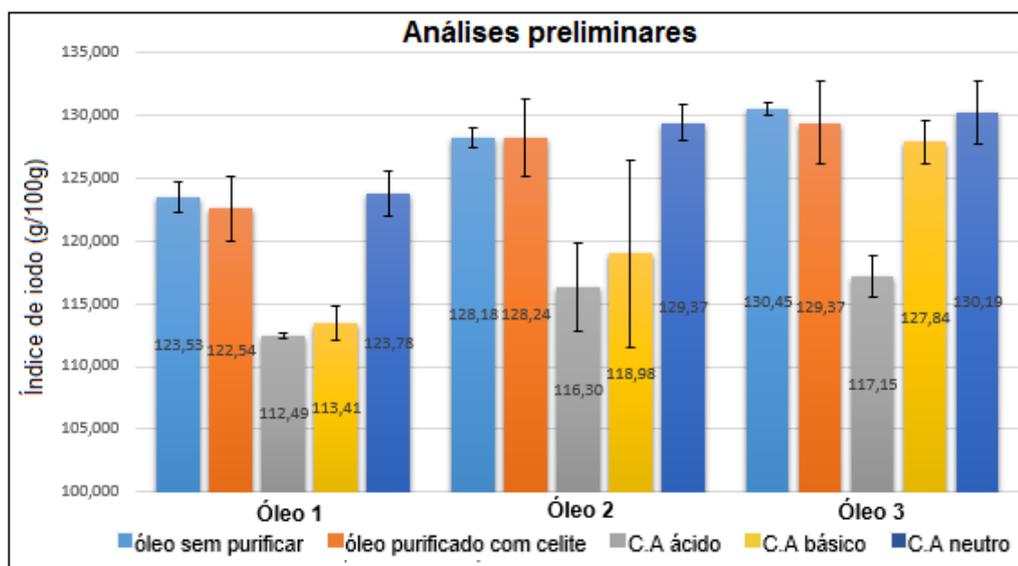


Gráfico 2 – Análises preliminares do índice de iodo

Com relação ao índice de iodo apresentou alguns resultados fora dos limites estabelecidos pelas especificações europeias: óleo 1 (CA 3), óleo 2 (CA 3) e óleo 3 (CA 2 e CA 3). Assim sendo, também é possível notar que a purificação com celite apresentou valores próximo do índice de iodo, demonstrando-se também inerte ao processo de purificação. O óleo 1 bruto sem passar pelo processo de purificação apresentou I.I equivalente a 123,53 g iodo/100 g, com a utilização de CA é possível notar a redução do índice de iodo, o qual apresentou seu menor resultado em torno de 112,49 para o CA ácido estando dentro dos limites estabelecidos.

Através destes resultados foi definido o óleo 3 (frango) como sendo o ORF a ser testado, devido ao fato de apresentar maior I.A e I.I, indicando que se o melhoramento dos parâmetros a serem testados forem significativos, provavelmente serão eficientes também para o óleo 1 (restaurante) e 2 (pastelaria) já que apresentaram índices de acidez menores.

4.1 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA

Após a definição do óleo a ser utilizado como o ORF 3 (frango), foram feitos experimentos para avaliação da influência da temperatura (Temp) nos I.A e I.I, os resultados estão apresentados na Tabela 3 nas condições de 30 e 60 ± 2,0 °C sob agitação de 120 rpm por 3 h.

Tabela 3 – Otimização da temperatura para óleo residual de fritura de frango

T (°C)	30	60	30	60
CA	I.A (%)		I.I (g iodo/100g)	
1	4,53 ± 0,03	4,57 ± 0,02	117,15 ± 1,63	128,40 ± 3,83
2	4,51 ± 0,01	4,55 ± 0,02	127,84 ± 1,76	125,65 ± 2,43
3	4,57 ± 0,03	4,58 ± 0,01	130,20 ± 2,46	125,12 ± 2,67

Ao analisarmos a acidez do ORF 3 é possível perceber que com o aumento da temperatura, o I.A também não apresentou muito diferente de 30 e 60 °C. A análise de I.I apresentou redução com o aumento da temperatura nos CA básico e neutro, indicando que o parâmetro de I.I não obteve variações conforme foram realizadas as otimizações. Dessa forma, foi determinado que o CA que obteve melhores resultados foi o básico, buscando na escolha deste adsorvente, a neutralização dos AGL. devido as suas propriedades. E o índice iodo não apresentou resultados significativos tanto para o tipo de CA como para as alterações da temperatura, assim a melhor temperatura foi de 30 °C.

4.2 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO

A cinética da reação está apresentada no Gráfico 3, relacionando os dez tempos os quais foram testados. Os experimentos foram realizados com o ORF 3 o CA 2 com temperatura de 30 °C mantendo fixo a agitação e a massa de CA.

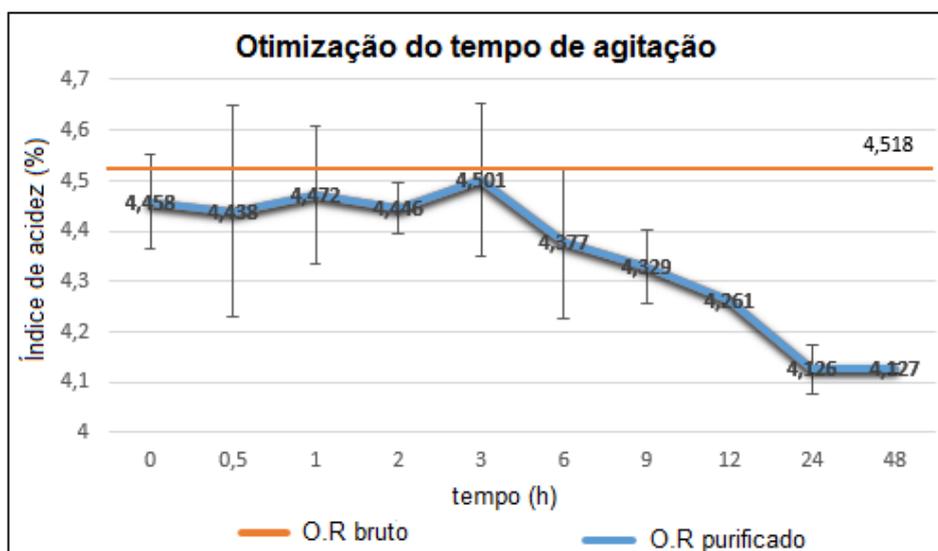


Gráfico 3 – Cinética da reação.

Observando os resultados obtidos na cinética de reação é possível verificar que todos os resultados estão abaixo da linha laranja que corresponde ao I.A do óleo bruto sem passar pelo processo de purificação com CA. O tempo que apresentou menor valor de acidez corresponde a 24 h de agitação, desse modo os valores ótimos encontrados foram: ORF 3, CA 2, temperatura de 30 °C e tempo de reação de 24 h.

4.3 OTIMIZAÇÃO DA MASSA DE CARVÃO ATIVADO

O último parâmetro a ser encontrado foi a massa de CA necessária para a amostra de óleo de 30 gramas. Foram realizados experimentos testando vários valores de massas de CA. Os resultados encontrados estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Otimização da massa de carvão ativado

Masa de CA (g)	I.A (%)
0,05	4,48 ± 0,04
0,1	4,44 ± 0,06
0,5	4,44 ± 0,03
1	4,43 ± 0,03
2	4,12 ± 0,05
3	4,12 ± 0,11

A massa de CA que apresentou melhores resultados relacionado ao IA foi a massa de 2, pois o valores apresentaram-se iguais na massa de 3, visto que, o processo tem como objetivo otimizar os melhores parâmetros visando também o menor custo do processo de purificação, portanto o valor ótimo para massa de CA corresponde a 2 g

Portanto, os melhores valores obtidos após a otimização dos parâmetros e utilizados na purificação do ORF foram: ORF 3 (frango), C.A 2 (básico), temperatura 30 °C, tempo de agitação 24 h e massa de C.A 2 g, a massa de óleo e a agitação do *Shaker* se mantiveram constante em todo o processo.

4.4 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Foram pesados 50 g de óleos brutos a ser produzido como comparativos ao biodiesel produzido com o ORF purificado, para a purificação foram pesados 70 g de ORF, visto que uma porção do óleo fica retida no CA juntamente com a celite presente na seringa utilizada no processo de filtração. A Tabela 5 apresenta os valores pesados para produção de biodiesel.

Tabela 5 – Massa dos componentes utilizados na produção de biodiesel

Especificações	ORF sem purificar (g)	ORF purificado (g)
Massa de ORF	50,09	49,15
Catalisador	0,52	0,51
Álcool etílico	24,42	24,41

Devido ao fato do ORF apresentar acidez alta a estequiometria utilizada foi de 7,5:1 de álcool etílico em relação ao óleo utilizando o álcool utilizado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos, ou seja aumentar a produção de ésteres.

A Figura 6, apresenta a decantação do biodiesel purificado e o sem purificar onde é possível verificar que após o tempo de 24 h não ocorreu a separação de fases esperada para ambos. Mesmo com o I.A fora dos limites estabelecidos pela ANP, indica-se a catálise básica para índices até 5 %, onde o ORF testado correspondia ao I.A abaixo desse limite (GÉRIS, 2007). Entretanto se o índice de acidez for maior do que 5% recomenda-se a transesterificação ácida ou enzimática, pois ao se realizar a transesterificação básica o catalisador alcalino pode favorecer a formação de produtos saponificados diminuindo a eficiência da produção do biodiesel (DANTAS, 2006).

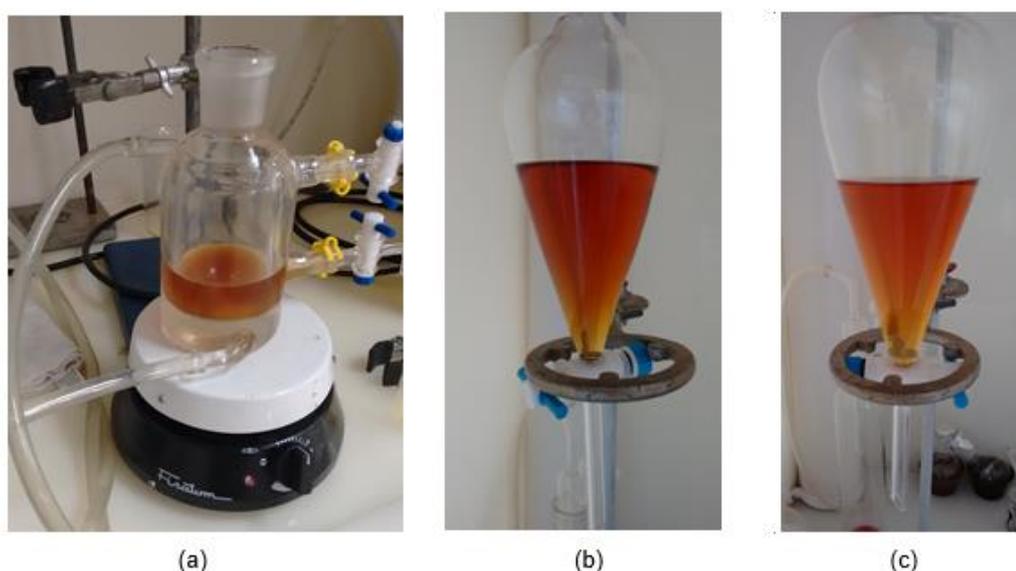


Figura 6 – Produção e decantação do biodiesel . Cuba com ORF, catalisador básico e álcool etílico a temperatura de 70°C (a), biodiesel sem purificação (b) e biodiesel com a purificação utilizando carvão ativado (c).

Mesmo seguindo as recomendações encontradas na literatura para produção do biodiesel utilizando ORF não foi possível produzir o biocombustível, devido a utilização ineficiente do CA para a neutralização dos AGL. ou testes de outros parâmetros que pudesse indicar menores I.A com relação ao ORF utilizado.

5 CONCLUSÃO

Diante da problemática ambiental exposta tanto pelo uso de combustíveis fósseis, quanto pelo descarte inadequado do óleo residual na natureza, esperou-se encontrar na purificação com carvão ativado, uma maneira de viabilizar o uso deste resíduo para a produção de biodiesel.

Os carvões ativados testados, no geral, apresentaram uma melhora no valor de acidez do ORF, reduzindo o seu percentual, fator este, imprescindível para a utilização do óleo na fabricação de biocombustíveis. Com relação ao índice de iodo, outro parâmetro analisado para informações de degradação do óleo, não houve mudanças significativas e os valores encontrados permanecerem dentro do permitido pela legislação.

Embora os percentuais de acidez tenham apresentado reduções e visivelmente o óleo ficou mais límpido e clarificado devido à ação do carvão ativado, não foi possível produzir o biodiesel utilizando este óleo purificado devido a ineficiência em neutralizar os ácidos graxos livres com os carvões e parâmetros utilizados.

Com a realização de testes preliminares em duplicata sem utilização de parâmetros, apenas realizando a filtração simples utilizando outro adsorvente, a argila bentonita, a qual apresentou AGL igual a 1,68% e I.A equivalente a 3,35% , melhorando quando comparado com o CA básico que apresentou o melhor resultado de AGL 2,07% e I.A de 4,12%. Surge a possibilidade de utiliza-la para estudos posteriores visando a purificação de ORF, já que, mesmo sem estudo e melhoramento de parâmetros, apresentou resultados satisfatórios comparados aos obtidos com o uso de CA. Com este resultado as perspectivas futuras seriam testar diferentes tipos de argilas otimizando o processo de purificação para este adsorvente.

REFERÊNCIAS

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/>>. Acesso em: 10 Nov. 2015.

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectita (bentonita), amido e sacarose**. 112f. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 173 p. 2005.

BACCHI, Mirian Rumenos Piedade. **Brasil-gerando energia de biomassa, limpa e renovável**. 2007.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, v. 7, p. 571, 2006.

BIODIESEL: O novo combustível do Brasil. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em: 16 nov. 2015.

BRASIL, Portal. **Governo aumenta percentual de biodiesel no óleo diesel**. 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/05/governo-aumenta-porcentagem-de-biodiesel-no-diesel>>. Acesso em: 28 maio 2014. 12.305 de 02 agosto de 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Banco de Informações de Geração**. Brasília, 2015.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Diário Oficial da União. Brasília, DF. 2010.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA**. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012-DOU 18 de maio de 2012.

CAMARGO, J. R.; GODOY J. R.; E.; EBINUMA, C. D. **An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates**. J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng. v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.

CASTELLANELLI C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado**, na cidade de Santa Maria, RS Dissertação (Mestrado de Engenharia de Produção), Área de Concentração em Qualidade e Produtividade, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CASTRO, Bruno César Santos de. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. M. Sc.)—Escola de Química. Rio de Janeiro: UFRJ, p.52, 2009.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. LACTEC—Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Dissertação de Mestrado, p. 82, 2006.

CORDEIRO, Claudiney S; SILVA, Fabiano R. da; WYPYCH, Fernando; RAMOS, Luiz P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

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

DANTAS, H.J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. Dissertação. Mestrado em Química UFPB, João Pessoa, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines**. Springer Verlag, London, limited, 2008.

ECÓLEO – Associação Brasileira para sensibilização, coleta e reciclagem de resíduos de óleo comestível. Disponível em:<
<http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>>. Acesso em: 23 jan 2015.

FERRARI, Roseli A.; OLIVEIRA, Vanessa S.; SCABIO, Ardalla. **Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia.** Quim. Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FIGUEIREDO, Cristina Brunet de; FARIAS FILHO, José Rodrigues de. **Os impactos sociais dos biocombustíveis.** V Congresso Nacional de excelência em gestão, Niterói, 2009.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. **Vegetable oil-based lubricants a review of oxidation.** Tribology international, v. 40, n. 7, p. 1035-1046, 2007.

GÉRIS, Regina et al. **Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369, 2007.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias,** Edição do autor, São Paulo, 1980.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** v.1. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, p.245-246, 2008.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied. Chemistry,** v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KNOTHE, Gerhard et al. **Manual de biodiesel.** IICA, San José (Costa Rica), 2006.

LIMA, Paulo C. R. O biodiesel e a inclusão social. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Consultoria Legislativa - Área XII - Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos, mar. 2004.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology, Essex, v. 70, n. 10, p.1-15, Oct. 1999.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** Dissertação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 73 p. 2005.

MORETTO, Eliane; ALVES, Roseane f. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MUSGUEIRA, LAURA CORREIA. **Obtenção de derivados oxigenados do glicerol de potencial uso como aditivos para combustíveis**. Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Oil World Annual 2013. Hamburgo, Alemanha. Disponível em:<<http://www.oilworld.biz/app.php?fid=1090&fpar=0&isSSL=0&aps=0&blub=99d5d4612ae78dfcf3f261cddd2f91a5>>. Acesso em: 23 set 2015.

OSAKI, Mauro; BATALHA, Mario Otavio. **Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio**. In: 46th Congress, July 20-23, 2008, Rio Branco, Acre, Brasil. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (SOBER), 2008.

PACHECO, Fabiana. **Energias Renováveis: breves conceitos**. Conjuntura e Planejamento, n. 149, p. 4-11, 2006.

PINHEIRO, Juliana Carvalho; GOUDARD, Naiara Rodrigues; BARBOSA, Neiva da Silva Gonçalves. **Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis**. Bolsista de Valor, v. 1, n. 1, p. 349-358, 2010.

PMGIRS. **Plano Municipal de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Prefeitura Municipal de Ponta Grossa**. Secretaria Municipal de Agricultura, Abastecimento e Meio Ambiente. Ponta Grossa – PR, 2013.

RAMOS, Luiz P.; SILVA, Fabiano R. da; MANGRICH, Antonio S.; CORDEIRO, Claudiney S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química. Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405 out. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/rvq> >. Acesso em: 16 jun. 2015.

RINALDI, R. GARCIA, C. MARCINIUK, L. L. ROSSI, A. V. SCHUCHARDT, U. **Síntese De Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada De Experimento Para Laboratório De Química Geral**. Química Nova. v30, n. 05, Abril de 2007.

SANIBAL, Elaine Abrão Assef; MANCINI-FILHO, Jorge. **Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura**. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas, p. 48-54, 2002.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

STEEL, Caroline Joy. **Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis**. 2002, 180 f. Dissertação

(Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade de Campinas, São Paulo, 2002.

TRZECIAK, Márlo Borges et al. **Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel**. Informativo Abrates, v. 18, n. 1/3, p. 30-38, 2008.