

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

ESTUDO DE AGENTES ADSORVENTES PARA A REDUÇÃO
DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE ÓLEO RESIDUAL PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Aluna: Emanuelle Zanon
Orientador: Joel Gustavo Teleken

PALOTINA - PR
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

ESTUDO DE AGENTES ADSORVENTES PARA A REDUÇÃO
DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE ÓLEO RESIDUAL PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Aluna: Emanuelle Zanon

Orientador: Joel Gustavo Teleken

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis –
UFPR/Setor Palotina, como requisito parcial para obtenção do grau de **Tecnólogo em
Biocombustíveis**

PALOTINA - PR

Agosto de 2013

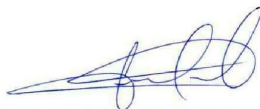
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**ESTUDO DE AGENTES ADSORVENTES PARA A REDUÇÃO DO
ÍNDICE DE ACIDEZ DE ÓLEO RESIDUAL PARA A PRODUÇÃO DE
BODIESEL**

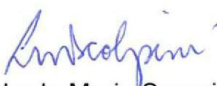
Aluna: Emanuelle Zanon

Orientador: Joel Gustavo Teleken

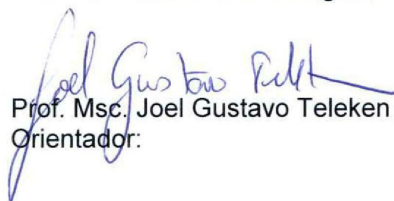
O PRESENTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO FOI
APRESENTADO E APROVADO PELA SEGUINTE BANCA
EXAMINADORA:



Prof. Dr. Helton José Alves



Profª. Drª Leda Maria Saragiotto Colpini



Prof. Msc. Joel Gustavo Teleken
Orientador:

PALOTINA - PR
Agosto de 2013

EPÍGRAFE

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância.”

(John Fitzgerald Kennedy)

DEDICATÓRIA

A todos que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui...

...meu muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado chegar até aqui.

À minha mãe Ivânia, pelo apoio, pelas dicas e pelos favores...

Ao meu orientador, professor Joel Gustavo Teleken, por ter me apoiado não somente na realização do Trabalho de Conclusão de Curso, mas também nas escolhas que feitas durante a realização do mesmo.

Ao professor Helton José Alves, pelas dicas, pelo apoio...

Ao professor Elisandro Pires Frigo, pelo apoio.

À Carolina Sayury Miyashiro, por ter me ajudado tanto!

A todos do Laboratório de Catálise e Produção de Biodiesel pelo apoio, pelas dicas e favores.

RESUMO

A busca por novas alternativas de utilização de subprodutos, como o óleo residual, para a produção de biodiesel vem trazendo grande incentivo para pesquisas com o intuito de melhorar a qualidade de óleos residuais oriundos de processos industriais. Um dos principais fatores que afetam a produção de biodiesel em um óleo residual é a acidez, que quando elevada pode desencadear a reação de saponificação ao invés da reação de transesterificação que resultaria no biodiesel. Com o intuito de reduzir a acidez dos óleos residuais propõe-se o uso de diferentes agentes adsorventes, bagaço de cana de açúcar tratado e argila bentonita em diferentes condições de tratamento. A adsorção em pequena escala foi utilizada para analisar o melhor ponto de condição reacional entre temperatura, rotação, quantidade de adsorvente e tempo através de delineamento estatístico composto centro rotacional (DCCR) com o objetivo de estabelecer a melhor condição operacional para redução do índice de acidez de óleo residual, pois ao reduzir a acidez o biodiesel obtido apresentará uma melhor qualidade, além de torná-lo mais estável. Ao fim do estudo, foi obtida a melhor condição para a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados, o bagaço da cana de açúcar e a argila bentonita.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ÓLEO RESIDUAL	3
2.2. ADSORÇÃO.....	5
2.3. AGENTES ADSORVENTES	7
2.3.1. Bagaço de cana de açúcar	7
2.3.2. Argila Bentonítica.....	8
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1. PRÉ-TRATAMENTO.....	10
3.1.1. Pré- Tratamento do adsorvente Bagaço de Cana de Açúcar	10
3.1.2. Pré Tratamento do agente adsorvente Argila Bentonita	11
3.2. TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL	11
3.3. ANÁLISES REALIZADAS COM O ÓLEO TRATADO	11
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
5 CONCLUSÃO.....	37
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 01.....	15
FIGURA 2: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 02.....	16
FIGURA 3: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 03.....	17
FIGURA 4: Comparação dos resultados do índice de acidez para o Ensaio 04.	18
FIGURA 5: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 05.....	19
FIGURA 6: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 06.....	20
FIGURA 7: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 07.....	21
FIGURA 8: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 08.....	22
FIGURA 9: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 09.....	23
FIGURA 10: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 10.....	24
FIGURA 11: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 11.....	25
FIGURA 12: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 12.....	26
FIGURA 13: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 13.....	27
FIGURA 14: Comparação dos resultados do índice de acidez para o Ensaio 14.	28
FIGURA 15: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 15.....	29
FIGURA 16: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 16.....	29
FIGURA 17: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 17.....	30
FIGURA 18: Gráfico de Pareto para o índice de acidez utilizando-se bagaço de cana como agente adsorvente.....	32
FIGURA 19: Superfície de resposta para porcentagem do índice de acidez do óleo residual utilizando-se como agente adsorvente bagaço de cana moído.....	33
FIGURA 20: Gráfico de Pareto para o índice de acidez utilizando-se argila bentonita como agente adsorvente.....	35

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da preocupação em relação ao uso de combustíveis menos poluentes e de menor impacto na emissão de carbono, a produção de biodiesel vem despertando um interesse cada vez maior. A redução das reservas de petróleo e diesel, conseqüentemente, torna ainda maior o interesse por esse combustível alternativo, que pode ser obtido a partir de uma matriz renovável. O biodiesel ainda reúne importantes características como sua não toxicidade, biodegradabilidade e por ser obtido de fontes renováveis, principalmente quando também é utilizado um álcool, como o etanol, que é obtido pela fermentação da cana-de-açúcar (BERNARDES *et al.*2007).

No Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinada a fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui como um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A produção de um biocombustível a partir deste resíduo traria inúmeros benefícios para a sociedade, pois haveria diminuição de vários problemas relacionados ao seu descarte, sendo que, além destes benefícios, ainda haveria a possibilidade de aumentar a produção e a utilização de biocombustível, como no caso o biodiesel, diminuindo a emissão de gases de efeito estufa, contribuindo com o meio ambiente (BARBOSA e PASQUALETTO).

De acordo com Souza *et al.* (2011), o efeito das biomassas vem sendo estudado no tratamento de efluentes, pois o processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos resíduos.

De acordo com Brandão (2006), a cana de açúcar deve ser tratada como a principal biomassa energética do país por conta da grandiosidade do setor sucro – alcooleiro. Neste setor, obtêm-se como produtos o açúcar, o álcool, o vinhoto e o bagaço (aproximadamente 30% em massa da cana moída). Este pode ser utilizado para vários fins, como por exemplo, na indústria de papel e celulose, como fertilizante e como bioadsorvente de contaminantes orgânicos.

O processo de adsorção, utilizando diferentes agentes adsorventes para a redução da acidez do óleo residual, como o bagaço de cana-de-açúcar, a argila bentonita, apresenta-se como uma alternativa atrativa economicamente para o tratamento de óleo residual. A utilização do bagaço para a adsorção de óleo residual com a finalidade da redução da acidez traz grandes benefícios, pois ao utilizar o bagaço de cana-de-açúcar para redução do índice de acidez, estará sendo dado um destino para um dos principais resíduos produzidos em larga escala no Brasil, a melhoria de outro resíduo para a produção de biodiesel. Já a argila apresenta a vantagem de possuir uma grande área superficial, o que favorece a adsorção dos resíduos presentes no óleo residual.

O presente estudo foi desenvolvido em busca de um tratamento para aperfeiçoar o óleo residual quanto a acidez para que o mesmo possa ser utilizado na produção de biodiesel. Ao diminuir o índice de acidez do óleo, melhora-se a qualidade do biodiesel produzido. Além de utilizar o bagaço de cana de açúcar para uma diferente finalidade antes de levá-lo a caldeira para ser queimado, desta forma o bagaço estará sendo utilizado uma vez mais antes de ser queimado, o que conseqüentemente aumenta seu valor comercial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, a busca por alternativas renováveis de energia tem aumentado gradativamente, seja por conta do exponencial preço do petróleo ou pela preocupação com o meio ambiente. Estas buscas têm gerado vários resultados satisfatórios, e entre eles está a produção de biodiesel através de óleos residuais. Entretanto, sendo um subproduto do processo de cocção, o óleo residual pode apresentar certas características não desejáveis, entre elas a que mais influencia na produção de biodiesel é a acidez. Buscando aprimorar esta característica, desenvolveu-se o presente trabalho, de estudo de melhores condições de tratamento de óleo residual para a produção de biodiesel, utilizando diferentes agentes adsorventes no tratamento do óleo.

2.1. ÓLEO RESIDUAL

De acordo com Rinaldi *et al.* (2007), o início do uso de óleo vegetais como combustíveis começou em 1898 na Feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim mais eficiente que os motores à vapor utilizados na época. Contudo, devido às melhores propriedades físico-químicas e menores custos o óleo mineral tornou-se o combustível mais utilizado no motor Diesel desde o início do século XX. O óleo mineral é comumente chamado óleo diesel em reconhecimento a R. Diesel. Entretanto, associam-se as mudanças climáticas ocorridas atualmente à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, e juntamente com o aumento do preço do petróleo e com a preocupação com o desenvolvimento sustentável, retomou-se a ideia de Diesel de utilizar óleos vegetais no lugar do óleo mineral (RINALDI *et al.* 2007).

De acordo com Cara (2009), os óleos vegetais são os derivados mais importantes das plantas, com uma produção nacional da ordem de 6 milhões de toneladas no ano de 2008. Desta produção, aproximadamente 67% é utilizada em produtos alimentícios, sobretudo fritura de alimentos. Dos óleos utilizados para alimentação 90% são de origem vegetal.

Segundo Wust (2004), uma das formas mais utilizadas para o preparo de alimentos é o processo de fritura. Por ser um processo amplamente utilizado, a

quantidade de óleos e gorduras residuais gerados neste processo teve um aumento significativo nos últimos anos.

Segundo Castenelli (2008), o óleo de fritura proveniente do processo de fritura por imersão merece atenção especial, pois, representa um grande risco de poluição ambiental devido à falta de uma destinação final adequada ou de uma solução definitiva. Segundo Ramos e Silva (2011), outra característica do óleo vegetal e da gordura animal é sua insolubilidade em água, assim, ao entrarem em contato ocorre a formação de um sobrenadante. Devido à formação deste sobrenadante, quando descartado de forma incorreta, o resultado é desastroso para o meio ambiente. Os prejuízos vão desde o entupimento das tubulações das residências até o de galerias e das redes de esgoto, além da eutrofização de ambientes aquáticos (CASTENELLI, 2008; RAMOS e SILVA, 2011).

A reciclagem de resíduos vem ganhando um espaço cada vez maior, pois além de reduzir os efeitos de degradação ambiental relativas à atividades industriais e urbanização, o óleo residual de fritura torna-se uma matéria prima de baixo custo por conta de sua baixa qualidade em relação a um óleo vegetal não utilizado no processo de cocção (CASTENELLI, 2008).

De acordo com Dib (2003), a utilização de óleo residual para a produção de biodiesel apresenta vantagens de cunho tecnológico, econômico e ambiental. Respectivamente, a dispensa do processo de extração do óleo, a viabilidade econômica tendo em vista que o óleo apresenta um preço de mercado estabelecido e a apresentação de um destino adequado para um resíduo que causa vários problemas quando destinado de forma inadequada, como contaminação da biota de lençóis freáticos e de solos.

De acordo com Gonçalves (2009), a transesterificação alcalina a partir de óleo residual para a produção de biodiesel apresenta um grande potencial energético. Entretanto, o nível de degradação do óleo residual deve ser levado em consideração, pois esta influencia diretamente na produção. Segundo Ramos e Silva (2011), o óleo vegetal e a gordura animal são triglicerídeos, portanto, quando sofrem aquecimento de forma intermitente sofrem alterações em sua estrutura. Ainda de acordo com Gonçalves, 2009, como degradação ocorrida através do processo de cocção pode se citar aumento de: ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de refração e compostos polares totais. Quando ocorre o aumento de temperatura, como no processo de cocção, quebra-se as ligações das moléculas dos ácidos

graxos, o que faz com que tenhamos os ácidos graxos livres, aumentando assim o índice de acidez.

Segundo Soares *et al.* (2009), para manter a qualidade devem ser levados em consideração algumas características, como por exemplo, a ausência de água, fosfolipídios e baixo teor de ácidos graxos livres (AGL), para que o biodiesel esteja dentro das especificações regidas pela ANP.

Ainda de acordo com Gonçalves (2009) a alta quantidade de ácidos graxos livres e fosfolipídios favorece uma reação direta com catalisadores básicos, o produto desta reação indesejada é a formação de sabões além da utilização de parte do catalisador para a reação de saponificação ao invés da reação de transesterificação, causando a redução da eficiência do processo de produção de biodiesel.

Segundo Tose e Soares (2012), a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) exige que o biodiesel seja límpido e isento de cor, o que torna fundamental a utilização de alguns procedimentos.

2.2. ADSORÇÃO

De acordo com Brandão (2006), o processo de adsorção para a remoção de contaminantes, presente em baixas concentrações, em fase líquida, tem sido amplamente utilizado. O fenômeno de adsorção é caracterizado como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, sendo pelo menos uma delas condensadas.

De acordo com Farias *et al.* (2009), a adsorção é uma técnica utilizada em larga escala para a purificação, pois, alguns materiais (adsorventes) possuem a capacidade de reter moléculas (adsorbato) em sua superfície. Surge um grande desafio no desenvolvimento de recuperação de produtos, a busca de adsorventes com elevada seletividade e capacidade de adsorção.

Segundo Karnitz Júnior (2007), iniciou-se no século XVIII o estudo dos fenômenos de adsorção e de utilização industrial de adsorventes. Entre eles os principais adsorventes estudados eram o carvão ativado, as zeólitas e a alumina ativada. O principal objetivo dos estudos era remover os contaminantes da fase líquida no tratamento de efluentes, sendo a principal vantagem do processo a concentração dos contaminantes.

Segundo Silva *et al.* (2010), a adsorção apresenta uma alta quantidade de aplicações, por essa razão exige-se um conhecimento prévio de parâmetros cinéticos e termodinâmicos para que este processo seja utilizado.

Segundo Gurgel (2007), termodinamicamente a adsorção é explicada pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida pelas quais moléculas de adsorbato são atraídas. A saturação dos sítios de adsorção ocorre quando a fase sólida encontra-se completamente coberta de moléculas. De acordo com as forças das ligações, a adsorção pode ser classificada como química ou física.

Segundo Albanez (2008), a adsorção é altamente empregada no processo de purificação e separação, pois é uma importante alternativa por ser economicamente viável na maioria dos casos. A purificação pode ser separada em dois tipos, a adsorção química, ou quimissorção, e a adsorção física, ou fisissorção. A adsorção química é especificamente empregada na separação de misturas, pois uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude da força da camada de valência de seus átomos. Já a adsorção física é empregada na purificação e descoloração de líquidos, nesta as moléculas do adsorbente e do adsorbato unem-se por forças de Van der Waals, que são atrações eletrostáticas, porém fracas, ou seja, a molécula mantém sua identidade, mas pode ser deformada por campos de força de superfície.

De acordo com Pereira (2008), a maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou nos sítios específicos dentro da partícula. Este processo de retenção seletiva ocorre devido à vários fatores, entre eles, polaridade do cátion a ser removido, e diferenças de peso molecular. Quanto a quantidade de soluto adsorvido em determinada massa de adsorbente, os fatores que influenciam são a distribuição de energia superficial, área superficial do adsorbente, a temperatura e a concentração do soluto na fase fluída.

De acordo com Brandão (2006), a adsorção é resultado de diversos importantes fenômenos de desequilíbrio de forças. O componente presente no interior, contaminante, é adsorvido pela fase sólida com o propósito de minimizar o desequilíbrio de forças dos átomos do sólido presente na região interfacial.

Durante o processo, ocorre uma fase de resistência que é inversamente proporcional a superfície de contato. Isto ocorre por conta dos diferentes tipos de

interações existentes entre as moléculas. Entretanto, independentemente da força de coesão, em volta de cada íon, átomo, molécula, é formado um campo de força, que é o responsável pela interação entre o adsorbato e o adsorvente (BRANDÃO, 2006).

2.3. AGENTES ADSORVENTES

No presente trabalho serão utilizados dois tipos diferentes de adsorventes, são eles bagaço de cana de açúcar e argila bentonita.

2.3.1. Bagaço de cana de açúcar

Segundo Gurgel (2007), o Brasil destaca-se na produção de açúcar como um dos maiores produtores mundiais. O bagaço da cana de açúcar é obtido após a separação da garapa que é utilizada para a produção de álcool etílico e açúcar. Atualmente grande parte deste bagaço é destinado à caldeiras das indústrias sucro alcooleiras para a produção de energia. Entretanto, o bagaço de cana pode ser utilizado como agente adsorvente, ou seja, pode ser utilizado para um fim em que ele estaria aprimorando outro resíduo para a produção de um combustível renovável.

De acordo com Silva e Oliveira (2012), o bagaço de cana de açúcar é um produto da agroindústria canieira e também é o resíduo produzido em maior quantidade em nosso país. Geralmente ele é utilizado apenas dentro da própria indústria com a finalidade de produção de energia através da pirólise em caldeiras.

De acordo com Pietrobon (2008), o bagaço de cana de açúcar apresenta uma elevada capacidade de adsorção, reduzida dureza e elevada umidade, proveniente da moenda. De acordo com Marabezi (2009), após a moagem da cana de açúcar obtém-se o bagaço de cana de açúcar, um material lignocelulósico fibroso que é um conjunto de fragmentos heterogêneo que oscila de 1 a 25 mm. A constituição física do bagaço de cana é 50% de umidade, 45% de estruturas fibrilares e 5% de extrativos e componentes inorgânicos em composição mássica. Nas estruturas fibrilares 55 a 60% são fibras, 30 a 35% medula e 10 a 15% outros compostos também em composição mássica (MARABEZI, 2009; PIETROBOM, 2008).

De acordo com Silva *et al.* (2007), a composição química do bagaço de cana de açúcar sofre a influência de vários fatores, como por exemplo, manuseio, colheita, tipo de solo e tipo de cana. A Tabela 01, apresenta a composição característica do bagaço de cana, em que o Brix mede os sólidos solúveis em água e a fibra é a matéria seca e insolúvel em água.

TABELA 01: Composição média do bagaço de cana de açúcar

Composição Química Média	
Carbono	39% - 49%
Oxigênio	40% - 46%
Hidrogênio	5% - 7%
Nitrogênio e Cinzas	0% - 0,3%
Propriedades Físico Químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Brix	2%
Impurezas Minerais	2%
Composição Média da Fibra do Bagaço	
Celulose	26% - 54%
Hemicelulose	14% - 24%
Lignina	22% - 29%

Fonte: Silva *et al.* 2007

2.3.2. Argila Bentonítica

De acordo com Silva e Ferreira (2008), o termo bentonita foi derivado da localização, Fort Benton – Wyoming EUA, do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos, argila esta que possui a capacidade de aumentar várias vezes o seu tamanho.

A argila bentonita apresenta como propriedades elevada capacidade de troca de cátions resultantes de substituições isomórficas aliadas além de características estruturais de intercalação de vários compostos orgânicos e inorgânicos possibilitando a obtenção de produtos para uma grande quantidade de usos industriais, desta forma de argila. Além de possuir mais usos industriais que todos os

outros tipos de argilas, ela é um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado (SILVA E FERREIRA, 2008).

Segundo Lukiantchuki (2007), quimicamente a argila bentonita é classificada como filosilicatos hexagonais de alumínio e magnésio hidratado. Em sua constituição existem cátions trocáveis provenientes do desbalanceamento de cargas de sua estrutura. Isto ocorre por conta da formação do argilomineral montmorilonita que ocorre durante o intemperismo ácido. As argilas possuem argilominerais do grupo da esmectita, o predominante nas bentonitas é a montmorilonita, o que traz como característica elevada plasticidade e variações nas propriedades físicas, ocorridas devido à presença de cátions trocáveis hidratados na sua estrutura e as alterações que ocorrem nas posições octaédricas do argilomineral.

De acordo com Bastos (2012), uma das propriedades das argilas é o sua capacidade de inchamento, quando a esta propriedade existem as argilas que incham e as que não incham, sua diferença é o cátion trocável, em uma o sódio e em outra cálcio e magnésio, respectivamente.

Segundo Barbosa *et al.* (2007) e Coelho e Santos (2007), um dos tipos de argila do grupo dos argilominerais é a bentonita (esmectita), ela apresenta capacidade de inchamento de até 20 vezes o seu tamanho, atingindo espaços de até 100 Å (100 Armstrong). A sua capacidade de troca iônica está na faixa de 60 a 170 meq.100g⁻¹ e sua área superficial é de até 80m²/g.

De acordo com Cardoso (2005) as esmectita apresentam cátions trocáveis localizados na superfície das camadas ou nas folhas de estrutura hexagonal que são formadas pelas folhas tetraédricas. A distância entre estas camadas de espessura de 0,91 nm é de 0,96 nm. Pela força de atração de van der Waals, estas camadas negativamente carregadas são mantidas juntas através dos cátions localizados na sua estrutura. Quando em contato com a água, estes cátions se ordenam entre as esmectita, o que causa um aumento do espaço entre as camadas, este aumento é significativo, ou seja, o volume pode até dobrar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia baseia-se em três etapas, são elas, pré tratamento do adsorvente, tratamento do óleo residual e análise final.

A etapa de pré tratamento do adsorvente consiste em aperfeiçoar o agente adsorvente para que ele possa ser utilizado na próxima etapa. O tratamento do óleo residual consiste em levar para agitação, o óleo juntamente com o agente adsorvente em condições controladas de agitação e temperatura. A análise final consiste na análise de índice de acidez, pois se muito elevada, a acidez afeta diretamente a produção de biodiesel, ao invés de ocorrer a reação de transesterificação para a produção de biodiesel ocorrerá a reação de saponificação para a produção de sabão.

3.1. PRÉ-TRATAMENTO

Cada agente adsorvente passa pelo processo de pré tratamento para que possa ser utilizado para diminuição do índice de acidez do óleo residual.

No caso do bagaço de cana de açúcar, a utilização da etapa de pré tratamento é justificável pelo aprimoramento deste, pois após ser retirado da moenda onde foi extraído o caldo, constata-se que o bagaço apresenta-se com grandes dimensões e com uma quantidade grande de impurezas.

Já no caso da argila, a etapa de pré tratamento justifica-se pelo fato de ela ser altamente higroscópica, ou seja, ela absorve umidade rapidamente, e essa absorção de umidade influencia diretamente na quantidade de impurezas que a argila irá adsorver durante o processo, Desta forma, quanto mais seca a argila, maior será a adsorção.

3.1.1. Pré- Tratamento do adsorvente Bagaço de Cana de Açúcar

O pré tratamento do bagaço de cana de açúcar consiste em lavagem, fragmentação, secagem e moagem. Quando a cana de açúcar é moída, temos o bagaço como subproduto, este bagaço encontrasse em uma dimensão elevada. A lavagem ocorre para a retirada de impurezas, como terra por exemplo. Como após a lavagem o bagaço ainda está com uma dimensão relativamente grande para que ocorram os processos seguintes, ele é picado para que possa ser seco em uma

estufa para a retirada da umidade. Quando seco, o bagaço foi então triturado em um moinho de facas.

A lavagem em água corrente ocorre para que seja retirada de impurezas, logo após ele é picado em pequenos pedaços para que possa ser seco. O bagaço foi seco em uma estufa à 110°C por um período de 24 horas para que, teoricamente, ocorra a evaporação de toda a água já que o ponto de ebulição da mesma é 110°C, além da retirada de quaisquer resíduos voláteis restantes. Logo após o bagaço é moído em um moinho de facas para a redução de seu tamanho e aumento de sua área superficial, pois ao aumentarmos a área superficial, aumentamos também a superfície de contato do adsorvente, o que é considerado como vantagem, pois tendo uma elevada área superficial a adsorção ocorrerá em maiores proporções.

3.1.2. Pré Tratamento do agente adsorvente Argila Bentonita

A argila bentonita utilizada é a 8% de ferro em sua composição, o seu pré-tratamento consiste em secagem na estufa à 110 °C por 24h.

A secagem em estufa é justificada pela propriedade de higroscopia da argila, ou seja, a argila com 8% de ferro em sua composição possui uma elevada capacidade de adsorção, entretanto se exposta, essa capacidade de adsorção será comprometida, pois a argila absorverá a umidade do meio, diminuindo assim a sua capacidade de adsorção.

3.2. TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL

O óleo residual utilizado no estudo foi proveniente do comércio local do município de Palotina – PR. Sendo oriundo do processo de fritura de alimentos.

Segundo Kummer *et al.* (2011), para o estudo, foi proposto um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) que permite otimizar o experimento pela redução no número de ensaios, tendo em vista a grande quantidade de análises requeridas para determinação da melhor condição operacional.

O Delineamento Estatístico Composto Centro Rotacional utilizado neste estudo é composto por três variáveis em cinco níveis, por este motivo optou-se por utilizar como variáveis a massa de adsorvente, a temperatura e a agitação. De acordo com os cinco níveis foram calculados a melhor variação a ser utilizada para as massas de adsorvente que foram de 0,75 a 3,75 g, as velocidades de agitação de

50 a 200 rpm e a temperatura é de 18 °C a 32 °C. A quantidade de óleo residual utilizado no experimento é de 33 g.

Neste estudo, foi avaliada a influência das variáveis e/ou fatores: velocidade de agitação (rpm), massa de adsorvente e temperatura de condução do processo.

Dessa forma, foi realizado um planejamento do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com ensaios com três fatores em cinco níveis -1,68, -1, 0, 1, +1,68 e mais uma triplicata no ponto central (0), totalizando 17 ensaios, realizados em sequência aleatória, como apresentado na Tabela 02.

TABELA 02: Valores variáveis das condições reacionais

Fatores (n)	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	18	20,83	25	29,17	32
Massa Adsorvente (g)	0,75	1,26	2	2,74	3,25
Agitação (rpm)	50	80,36	125	169,64	200

Com estes fatores foram feitas combinações de variáveis, desta forma é determinado a condição a ser utilizada no experimento. Tendo cinco fatores e três variáveis obtêm-se quinze combinações de condições (ensaios) a serem utilizadas.

Cada ensaio foi realizado com 10 tempos diferentes, são eles, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 1 hora, 1 hora e 30 minutos, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas e 6 horas. Utilizou se estes tempos por conta da otimização do estudo e Do delineamento estatístico.

Cada um dos 17 ensaios citados foi feito nos dez tempos supracitados. Em cada ensaio, adiciona-se 33g de óleo residual em um erlenmeyer com a respectiva massa de adsorvente.

A Tabela 03 apresenta as quinze combinações possíveis entre as cinco variáveis e os três níveis e as combinações em triplicatas, com os valores codificados de temperatura, massa de adsorvente e agitação.

TABELA 03: Condições de ensaios.

Ensaio	Valores Reais		
	Temperatura (°C)	Massa de adsorvente (g)	Agitação (rpm)
1	20,83	1,26	80,36
2	29,17	1,26	80,36
3	20,83	2,74	80,36
4	29,17	2,74	80,36
5	20,83	2,74	169,64
6	29,17	1,26	169,64
7	20,83	2,74	169,64
8	29,17	2,74	169,64
9	18	2,00	125
10	32	2,00	125
11	25	0,75	125
12	25	3,25	125
13	25	2,00	50
14	25	2,00	200
15	25	2,00	125
16	25	2,00	125
17	25	2,00	125

Para realização da etapa de tratamento pesa-se o óleo e o respectivo agente adsorvente em um erlenmeyer que é levado à um agitador mecânico do tipo Shaker com temperatura controlada com as respectivas condições de agitação e temperatura utilizadas para cada ensaio conforme citado na tabela acima. Cada ensaio é realizado nos dez tempos já citados. A amostra é filtrada à vácuo com a utilização de um papel de filtro em um kitassato, para que ocorra a separação do óleo e do agente adsorvente para que o óleo possa ser posteriormente analisado.

3.3. ANÁLISES REALIZADAS COM O ÓLEO TRATADO

As análises finais consistem na determinação do índice de acidez, através do Método Adolfo Lutz.

Segundo Fernandes *et al.* (2010) o Método do Instituto Adolfo Lutz constitui-se em pesar 2 g de amostra, em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionar 25 mL de solução éter-álcool (2:1), duas gotas de indicador fenolftaleína, e titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, até o aparecimento da coloração rósea que determina o ponto de viragem.

Apesar de possuir índices de acidez semelhantes, não foi utilizada a mesma amostra de óleo para a realização completa do experimento, pois o tempo de estocagem do óleo favorece o processo de degradação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depois de realizados os ensaios, foram determinados os Índices de Acidez das amostras de óleo residual para que fosse determinada a melhor condição para aumentar a quantidade de ácidos graxos livres adsorvidos no agente adsorvente. A Figura 01 demonstra o resultado do ensaio realizado comparando o mesmo ensaio para os dois agentes adsorventes utilizados.

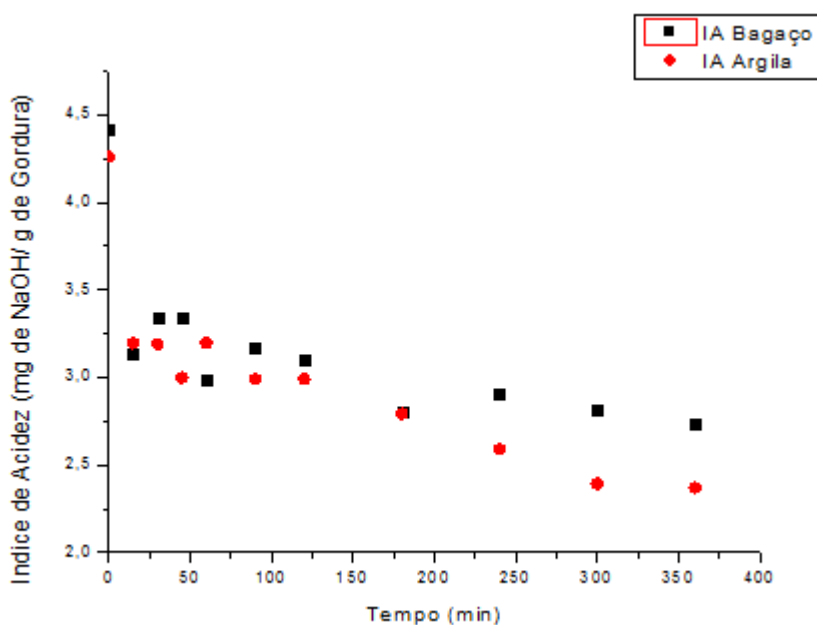


FIGURA 1: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 01.

Na FIGURA 1, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 300 minutos, para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 01 foram 20,83°C, 1,26 g de massa de adsorvente e 80,36 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 38,01%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 44,35%. Em relação às condições do Ensaio 01, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita.

A FIGURA 02 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 02;

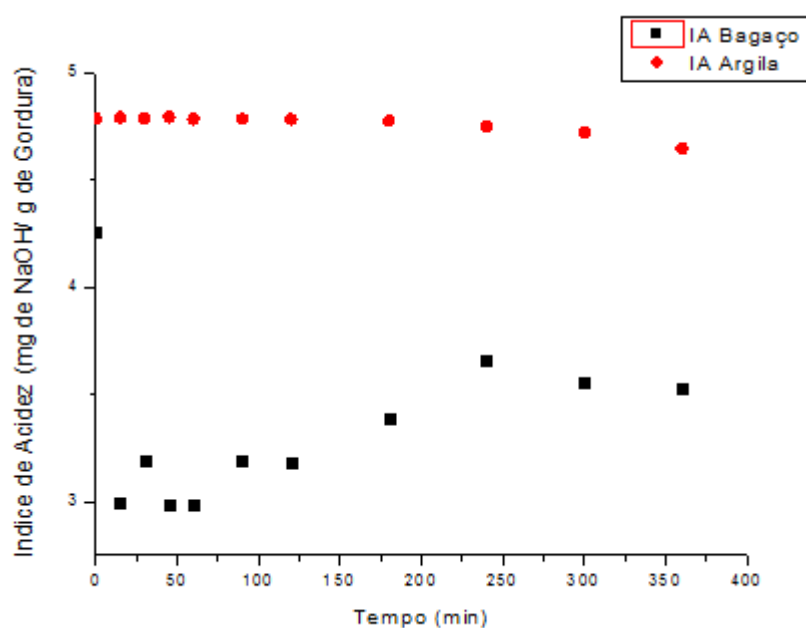


FIGURA 2: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 02.

Na FIGURA 2, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos, para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 02 foram 25°C, 1,26 g de massa de adsorvente e 80,36 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 17,10%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 2,92%. Em relação às condições do Ensaio 02, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar, entretanto estas condições não são indicadas para o processo, tanto para o bagaço quanto para a argila, pois a redução do índice de acidez foi pequena, tornando o processo, nestas condições, economicamente inviável.

A FIGURA 03 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 03;

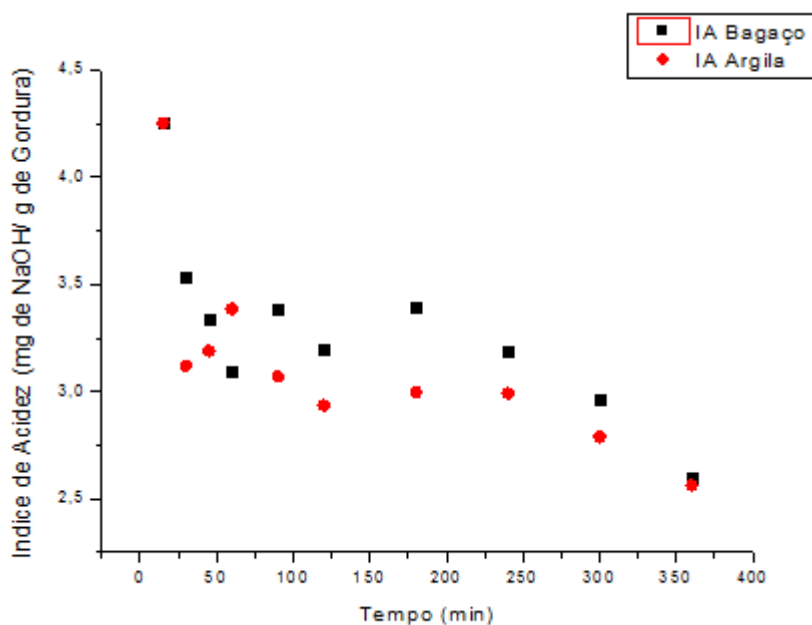


FIGURA 3: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 03.

Na FIGURA 3, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para o agentes adsorventes argila bentonita e para o adsorvente bagaço de cana após 250 minutos. As condições utilizadas no Ensaio 03 foram 20,83°C, 2,74 g de massa de adsorvente e 80,36 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 34,95%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 31,13%. Em relação às condições do Ensaio 03, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar, entretanto o ensaio também demonstrou-se eficiente utilizando como adsorvente a argila bentonita.

A FIGURA 04 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 04;

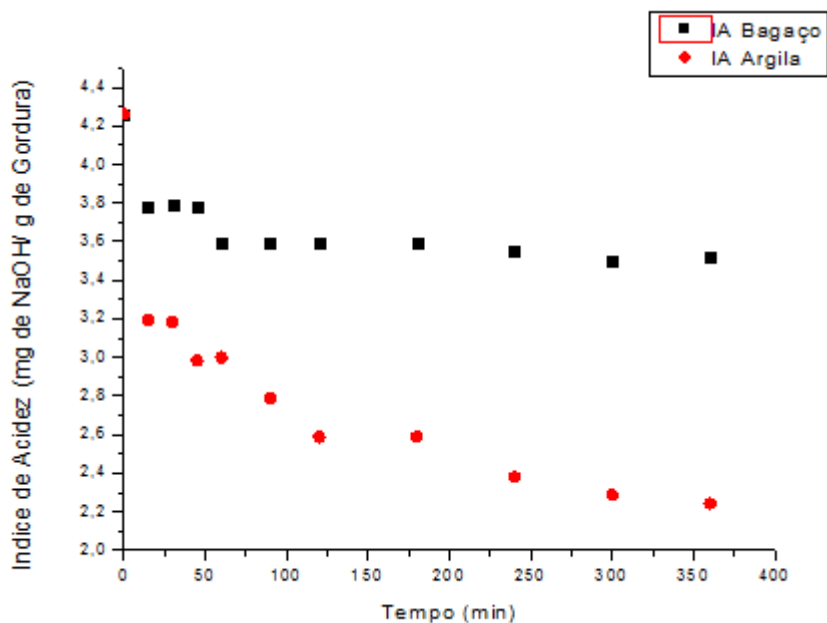


FIGURA 4: Comparação dos resultados do índice de acidez para o Ensaio 04.

Na FIGURA 4, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 300 minutos para o agentes adsorventes argila bentonita e para o adsorvente bagaço de cana após 150 minutos. As condições utilizadas no Ensaio 04 foram 25°C, 2,74 g de massa de adsorvente e 80,36 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 17,34%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 47,37%. Em relação às condições do Ensaio 04, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita e economicamente inviável para o agente adsorvente bagaço de cana de açúcar.

A FIGURA 05 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 05;

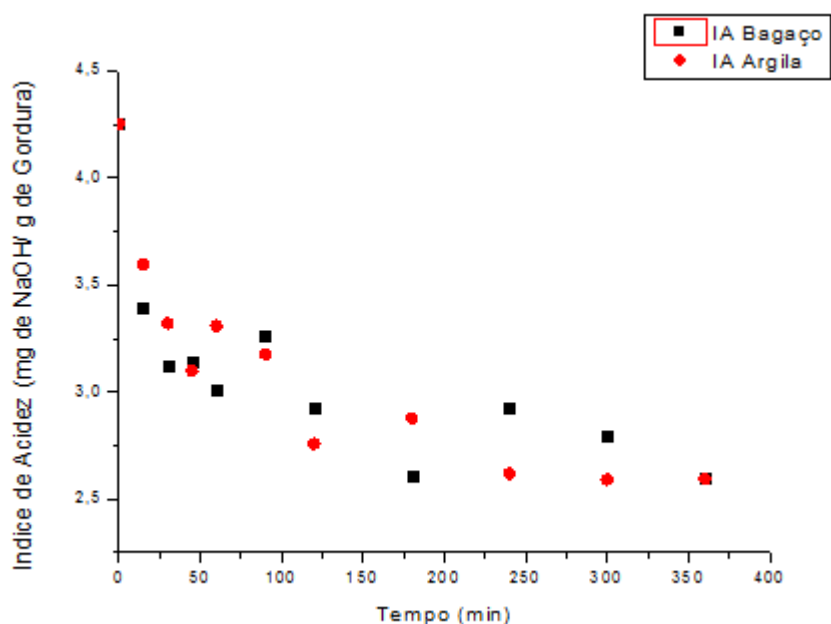


FIGURA 5: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 05.

Na FIGURA 5, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 05 foram $20,83^{\circ}\text{C}$, 2,74 g de massa de adsorvente e 169,64 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 38,89%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 38,98%. Em relação às condições do Ensaio 05, pode-se concluir que foi mais eficiente para a utilização dos dois agentes adsorventes.

A FIGURA 06 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 06;

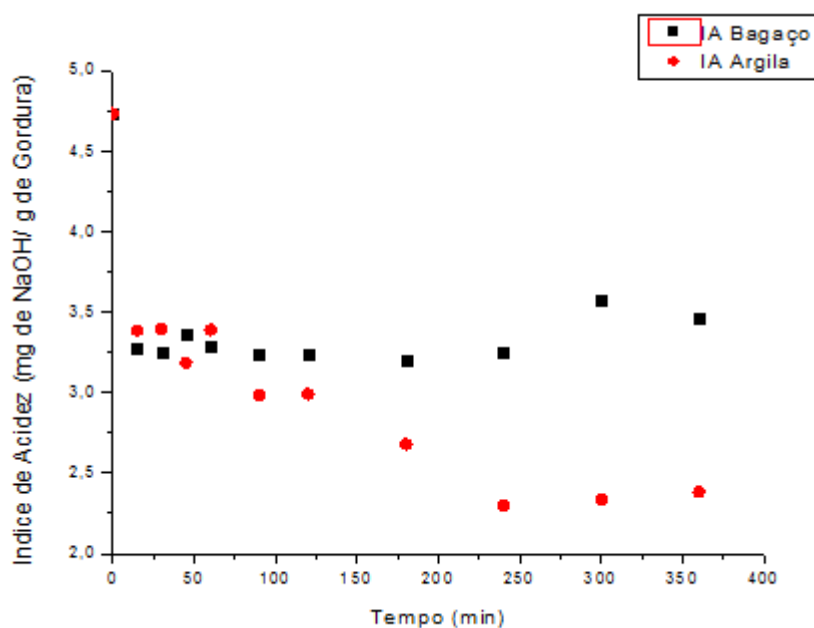


FIGURA 6: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 06.

Na FIGURA 6, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 300 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 06 foram 25°C, 1,26 g de massa de adsorvente e 169,64 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 26,72%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 49,66%. Em relação às condições do Ensaio 06, pode-se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita.

A FIGURA 07 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 07.

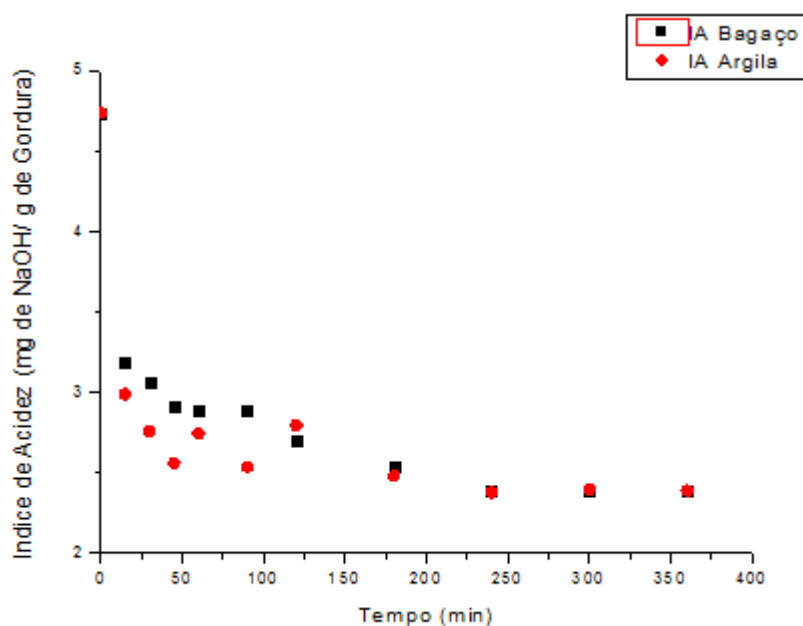


FIGURA 7: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 07.

Na FIGURA 7, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 07 foram 20,83°C, 2,74 g de massa de adsorvente e 169,64 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 49,47%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 49,55%. Em relação às condições do Ensaio 07, pode-se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita, entretanto para o agente adsorvente bagaço de cana de açúcar, o referido ensaio apresentou as melhores condições reacionais.

A FIGURA 08 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 08.

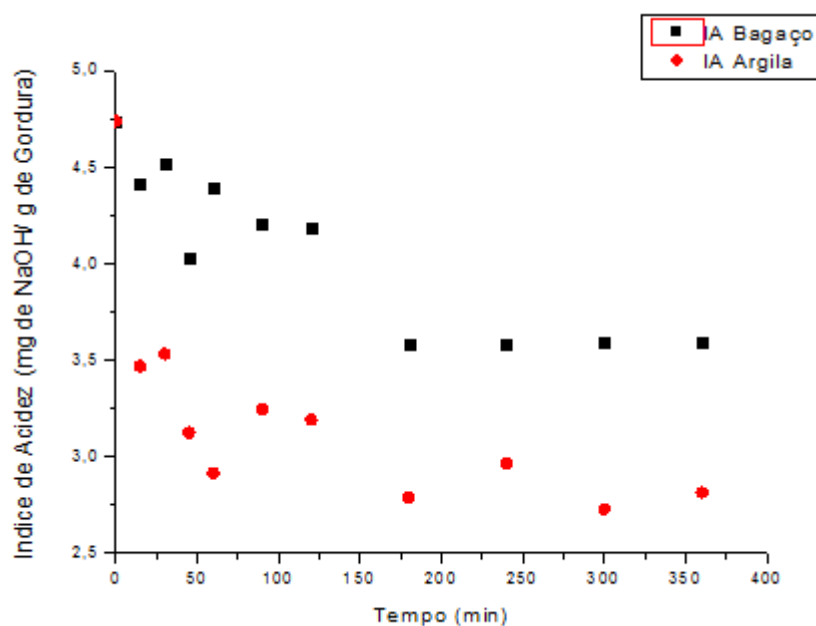


FIGURA 8: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 08.

Na FIGURA 8, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para o agente adsorvente bagaço de cana de açúcar, já para o agente adsorvente argila bentonita, ocorreu a redução do índice de acidez, entretanto não houve estabilização. As condições utilizadas no Ensaio 08 foram 25°C, 2,74 g de massa de adsorvente e 169,64 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 24,14%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 40,58%. Em relação às condições do Ensaio 08, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita.

A FIGURA 09 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 09.

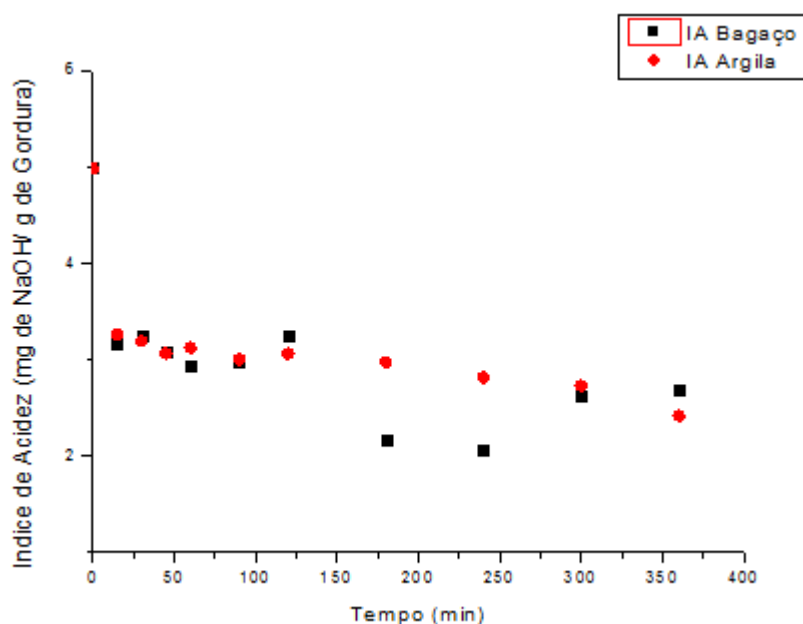


FIGURA 9: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 09.

Na FIGURA 9, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para o agente adsorvente argila bentonita, já para o agente adsorvente cana de açúcar, ocorreu a redução do índice de acidez, entretanto não houve estabilização. As condições utilizadas no Ensaio 09 foram 18°C, 2 g de massa de adsorvente e 125 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 46,15%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 51,47%. Em relação às condições do Ensaio 09, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente argila bentonita e para as condições reacionais propostas no respectivo ensaio o adsorvente argila bentonita apresentou o seu melhor resultado.

A FIGURA 10 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 10.

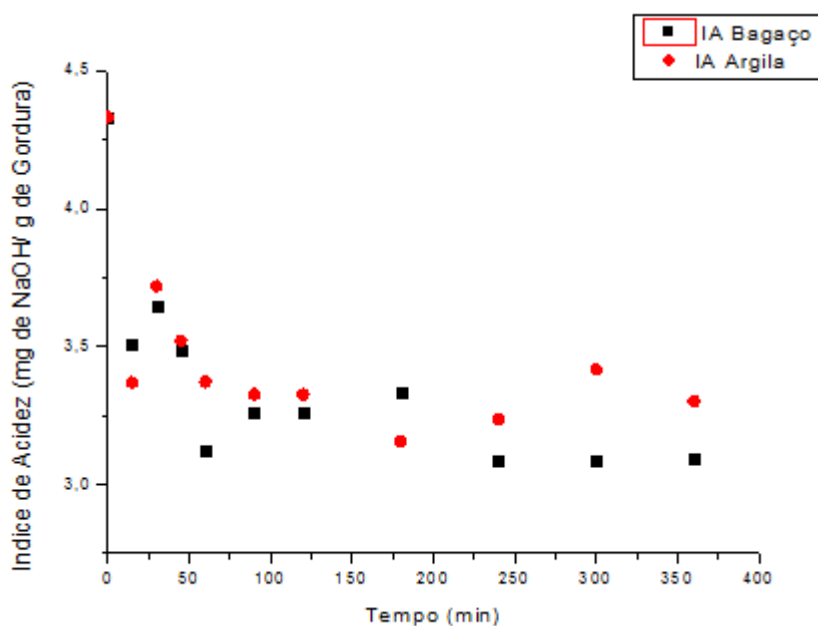


FIGURA 10: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 10.

Na FIGURA 10, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 10 foram 32°C, 2 g de massa de adsorvente e 125 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 28,54%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 23,78%. Em relação às condições do Ensaio 10, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar.

A FIGURA 11 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 11.

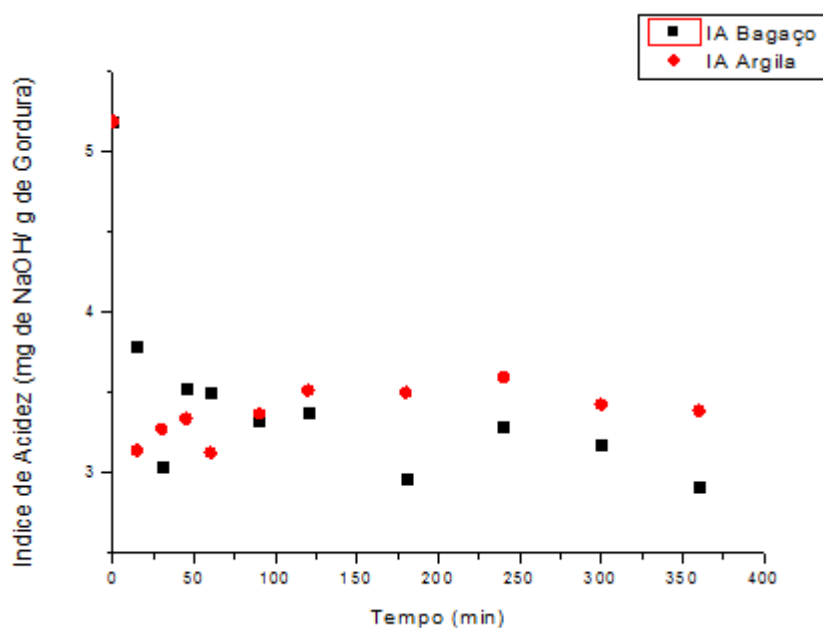


FIGURA 11: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 11.

Na FIGURA 11, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 200 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 11 foram 25°C, 0,75 g de massa de adsorvente e 125 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 43,88%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 34,69%. Em relação às condições do Ensaio 11, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar. Para a utilização do agente adsorvente argila bentonita, as condições mostraram se economicamente inviável.

A FIGURA 12 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 12.

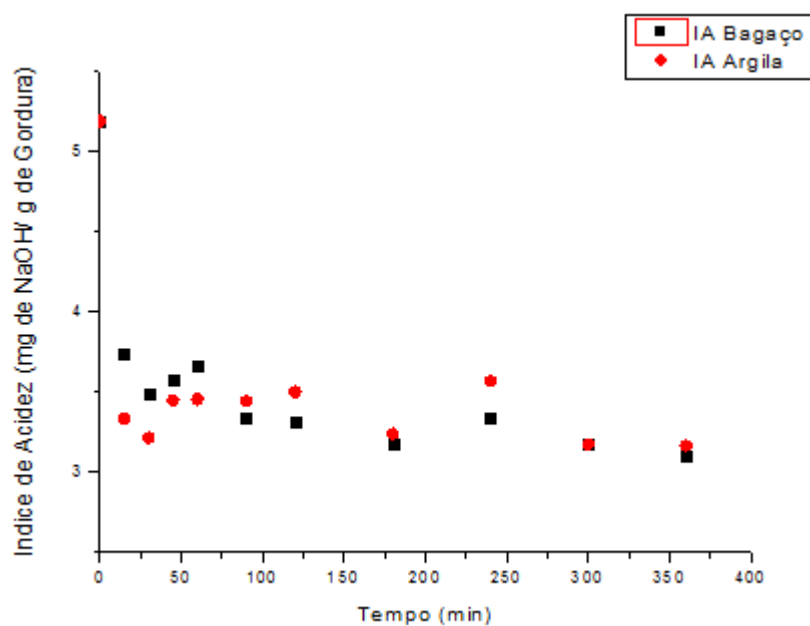


FIGURA 12: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 12.

Na FIGURA 12, podemos observar que a estabilização do ensaio se deu após 300 minutos para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 12 foram 25°C, 3,25 g de massa de adsorvente e 125 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 40,07%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 38,95%. Em relação às condições do Ensaio 12, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar.

A FIGURA 13 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 13.

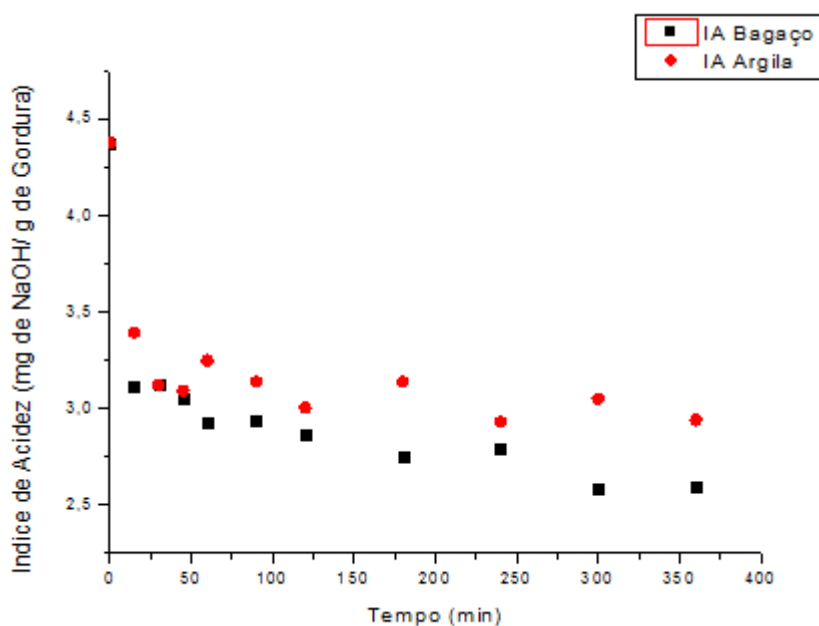


FIGURA 13: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 13.

Na FIGURA 13, podemos observar que não ocorreu a estabilização do ensaio, entretanto houve a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 13 foram 25°C, 2 g de massa de adsorvente e 50 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 40,72%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 32,80%. Em relação às condições do Ensaio 13, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar.

A FIGURA 14 apresenta a comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 14.

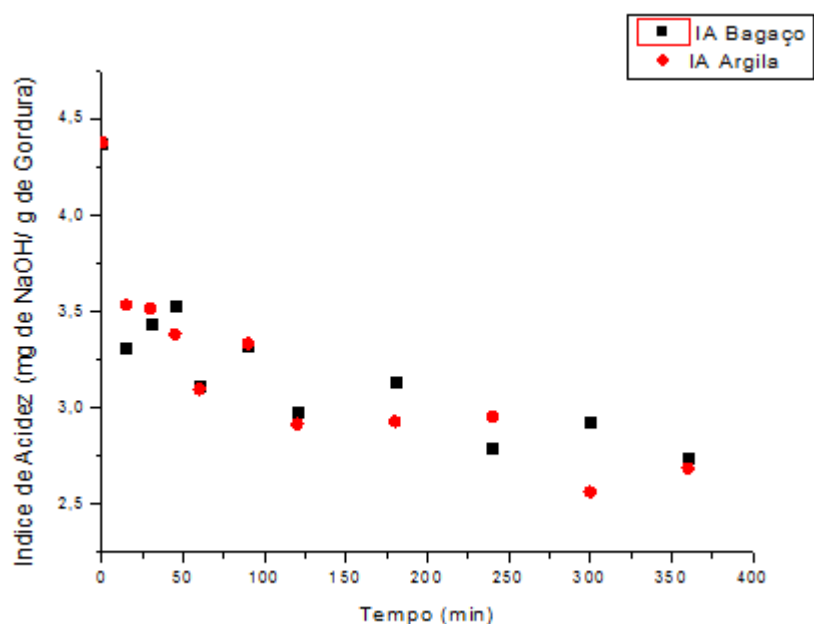


FIGURA 14: Comparação dos resultados do índice de acidez para o Ensaio 14.

Na FIGURA 14, podemos observar que não ocorreu a estabilização do ensaio, entretanto houve a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados. As condições utilizadas no Ensaio 14 foram 25°C, 2 g de massa de adsorvente e 200 rpm de agitação.

Neste ensaio, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar a redução do índice de acidez foi de 37,29%, enquanto para o adsorvente argila bentonita a redução foi de 38,63%. Em relação às condições do Ensaio 14, pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar.

Os ensaios 15, 16 e 17 foram realizados com as mesmas condições, pois são os ensaios que foram realizados em triplicatas. As FIGURAS 15, 16 e 17 apresentam a comparação do resultado do índice de acidez para os Ensaio 15, 16 e 17.

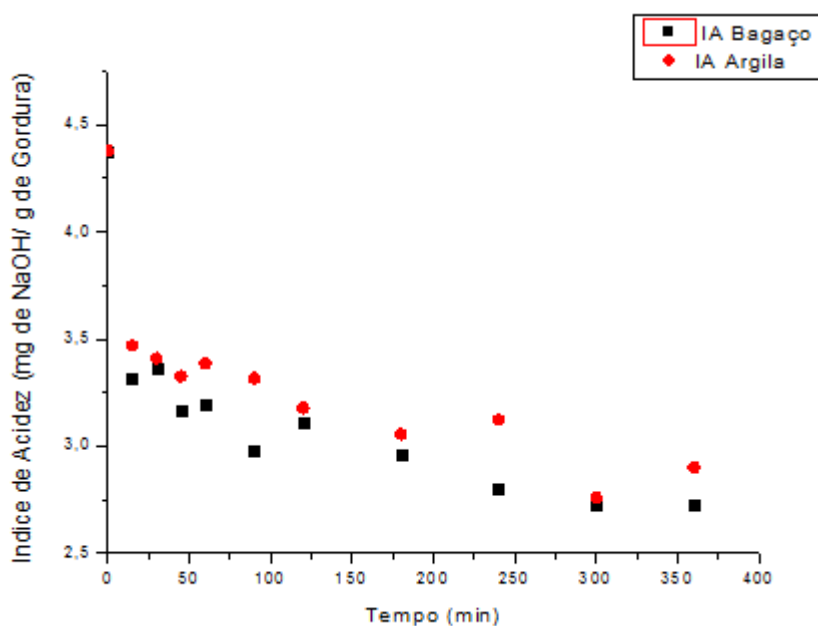


FIGURA 15: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 15.

Na FIGURA 15, podemos observar que não ocorreu a estabilização do ensaio, entretanto houve a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados.

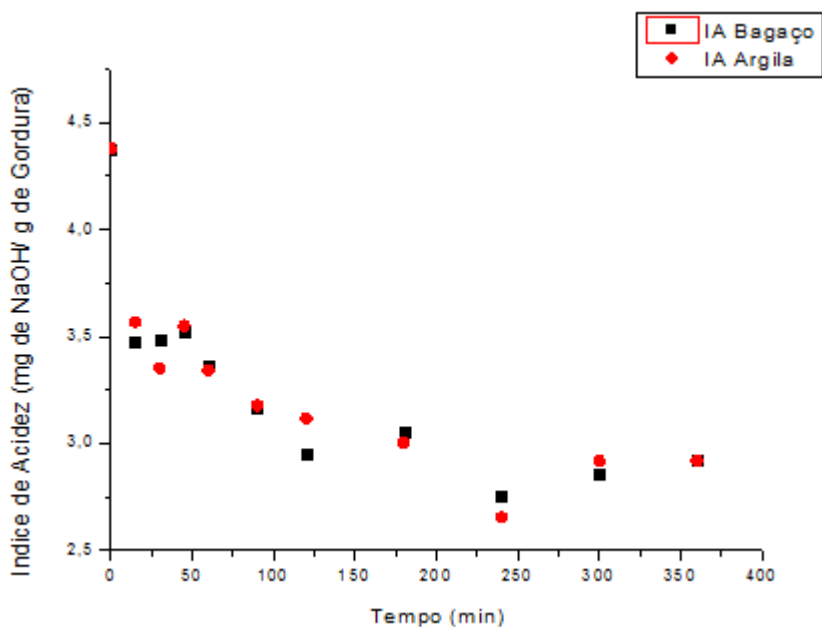


FIGURA 16: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 16.

Na FIGURA 16, podemos observar que também não ocorreu a estabilização do ensaio, entretanto houve a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados.

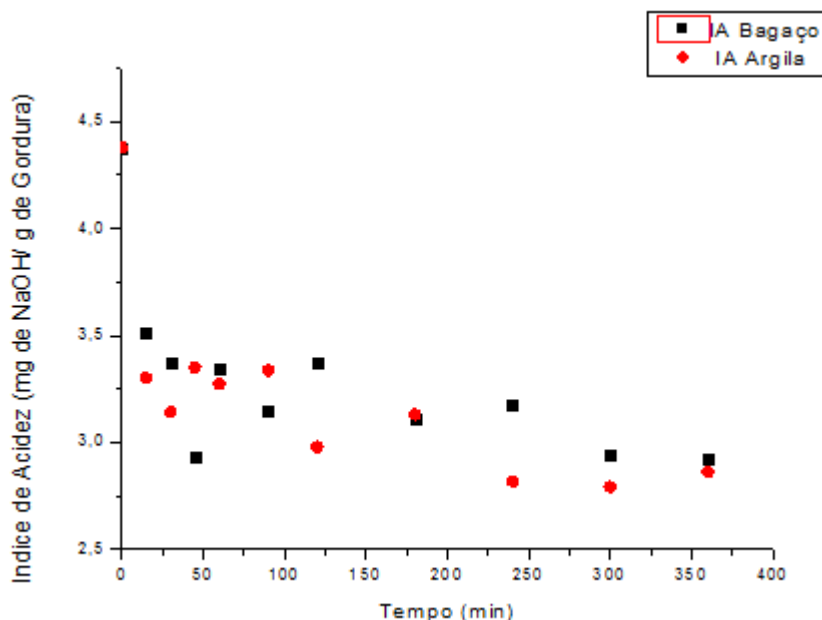


FIGURA 17: Comparação do resultado do índice de acidez para o Ensaio 17.

Na FIGURA 17, podemos observar que também não ocorreu a estabilização do ensaio, entretanto houve a redução do índice de acidez para os dois agentes adsorventes utilizados.

As condições utilizadas nos Ensaio 15, 16 e 17 foram 25°C, 2 g de massa de adsorvente e 125 rpm de agitação.

Nestes ensaios, para o adsorvente bagaço de cana de açúcar as reduções dos índices de acidez foram de 37,75%, 33,29% e 33,25% para os ensaios 15, 16 e 17 respectivamente, enquanto para o adsorvente argila bentonita as reduções foram de 33,73%, 33,30% e 34,61%. Em relação à condição dos Ensaio 15, 16 e 17 pode se concluir que foi mais eficiente para a utilização do agente adsorvente bagaço de cana de açúcar, entretanto para este adsorvente a primeira amostra da triplicata (ensaio 15) teve uma redução maior do índice de acidez. Quanto ao adsorvente argila bentonita a redução manteve a média de 33,88%. A redução média para o adsorvente bagaço de cana de açúcar foi de 34,76%

A Tabela 4 indica os valores de Índice de Acidez inicial e final para o bagaço de cana de açúcar e as reduções em porcentagens de redução do Índice de Acidez.

Tabela 4: Índice de Acidez inicial e final por ensaios e proporção de redução do Índice de Acidez

Ensaio	IA Inicial (mg de NaOH/g de gordura)	IA Final (mg de NaOH/g de gordura)	Redução (%)
1	4,4168	2,7380	38,01
2	4,2606	3,5320	17,10
3	4,2524	2,7661	34,95
4	4,2606	3,5216	17,34
5	4,2425	2,5987	38,89
6	4,7365	3,4711	26,72
7	4,7403	2,3954	49,47
8	4,7403	3,5960	24,14
9	4,9887	2,6882	46,15
10	4,3327	3,0963	28,54
11	5,1873	2,9112	43,88
12	5,1873	3,1085	40,07
13	4,3790	2,5960	40,72
14	4,3790	2,7461	37,29
15	4,3790	2,7260	37,75
16	4,3790	2,9214	33,29
17	4,3790	2,9230	33,25

A partir dos dados acima, foram gerados os gráficos de Pareto para avaliar quais as variáveis independentes (temperatura, massa de adsorvente e agitação) possuem influência sobre a variável dependente (índice de acidez), considerando significativas aquelas cujas colunas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para o intervalo de 95% de confiança ($p < 0,05$).

A partir dos dados apresentados na Tabela 4, foi gerado o gráfico de Pareto Figura 18 para avaliar a influência da temperatura, massa de adsorvente e agitação sobre índice de acidez quando utilizou-se bagaço de cana como agente adsorvente

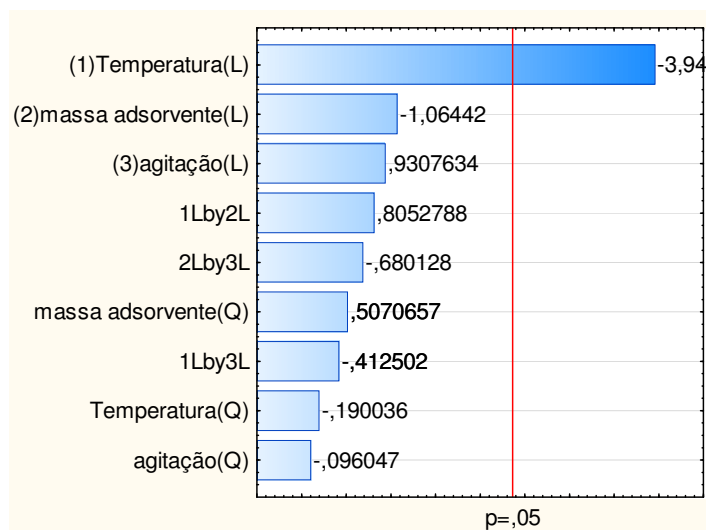


FIGURA 18: Gráfico de Pareto para o índice de acidez utilizando-se bagaço de cana como agente adsorvente.

Portanto, pode-se afirmar que apenas a temperatura linear apresentara efeito significativo sobre a redução do índice de acidez do óleo residual utilizando-se o bagaço de cana de açúcar como agente adsorvente, para um nível de 5% de significância. Dessa forma, gerou-se um modelo linear para representar a redução do índice de acidez em função da temperatura, representado pela equação 1 com coeficientes de regressão de 59,31% (Tabela 5) respectivamente.

$$\text{PIA} = 55,596554171187 - 17,808213274565 * \text{Temperatura} \quad (1)$$

Onde:

PIA = Porcentagem de Índice de Acidez

Ressalta-se que, nessa equação, são considerados o fator temperatura na sua forma codificada. Através da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 5, o modelo mostra uma concordância acima de 59% com os dados obtidos a partir da realização das simulações.

TABELA 5. ANOVA do modelo linear da porcentagem do índice de acidez para o óleo residual utilizando-se bagaço de cana de açúcar como agente adsorvente

	Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ²
Bagaço de cana	Regressão (Modelo)	1	4327,20899	4327,208991	21,86834	4,543077	0,5931
	Resíduo	15	2968,133183	197,8755456			
	Total	16	7295,34217				

Verificou-se que o modelo é válido no intervalo de 95% de confiança, tendo em vista que o F_{calculado} é maior que o F_{tabelado} o que torna esse modelo passível de ser utilizado para estimar os valores da porcentagem de índice de acidez a partir das superfícies de resposta. Na Figura 19 encontra-se a superfície resposta obtida para o processo de adsorção dos ácidos graxos livres pelo bagaço de cana de açúcar moído.

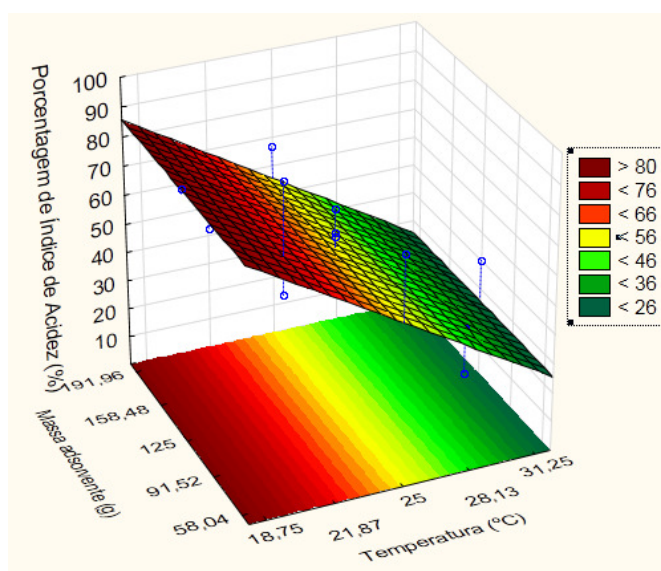


FIGURA 19: Superfície de resposta para porcentagem do índice de acidez do óleo residual utilizando-se como agente adsorvente bagaço de cana moído.

A partir da avaliação dos valores da porcentagem do índice de acidez no óleo residual tratado com bagado de cana, ocorre a maximização quando utiliza-se a menor temperatura avaliada, como esperado, pois o processo de adsorção é favorecido a baixas temperaturas.

A Tabela 6 indica os valores de Índice de Acidez inicial e final para o agente adsorvente argila bentonita, as reduções em porcentagens de redução do Índice de Acidez.

Tabela 6: Índice de Acidez inicial e final por ensaios e proporção de redução do Índice de Acidez

Ensaio	IA Inicial (mg de NaOH/g de gordura)	IA Final (mg de NaOH/g de gordura)	Redução (%)
1	4,2606	2,3711	44,35
2	4,7880	4,6482	2,92
3	4,2524	2,9285	31,13
4	4,2628	2,2436	47,37
5	4,2425	2,5947	38,98
6	4,7365	2,3844	49,66
7	4,7403	2,3917	49,55
8	4,7403	2,8168	40,58
9	4,9887	2,4211	51,47
10	4,3327	3,3023	23,78
11	5,1873	3,3876	34,69
12	5,1873	3,1667	38,95
13	4,3790	2,9428	32,80
14	4,3790	2,6873	38,63
15	4,3790	2,9018	33,73
16	4,3790	2,9208	33,30
17	4,3790	2,8634	34,61

A partir dos dados acima, foram gerados os gráficos de Pareto para avaliar quais as variáveis independentes (temperatura, massa de adsorvente e agitação) possuem influência sobre a variável dependente (índice de acidez), considerando significativas aquelas cujas colunas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para o intervalo de 95% de confiança ($p < 0,05$).

A partir dos dados apresentados na Tabela (arrumar numeração das tabelas e figuras), foi gerado o gráfico de Pareto (Figura 4.18) para avaliar a influência da temperatura, massa de adsorvente e agitação sobre índice de acidez quando utilizou-se argila como agente adsorvente.

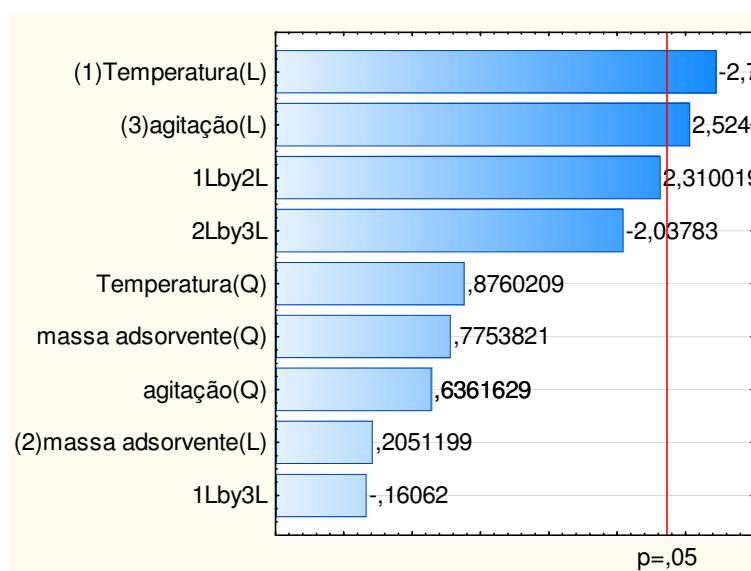


FIGURA 20: Gráfico de Pareto para o índice de acidez utilizando-se argila bentonita como agente adsorvente.

Portanto, pode-se afirmar que apenas a temperatura e a agitação linear apresentaram efeito significativo sobre a redução do índice de acidez do óleo residual utilizando-se argila como agente adsorvente, para um nível de 5% de significância.

Verificou-se que o modelo não é válido no intervalo de 95% de confiança, tendo em vista que o $F_{calculado}$ é menor que o $F_{tabelado}$ o que torna esse modelo impossível de ser utilizado para estimar os valores da porcentagem de índice de acidez a partir das superfícies de resposta.

TABELA 7. ANOVA do modelo linear da porcentagem do índice de acidez para o óleo residual utilizando-se bagaço de cana de açúcar como agente adsorvente

	Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ²
Argila	Regressão (Modelo)	2	645,34048	322,6702389	3,033799	3,738892	0,3024
	Resíduo	14	1489,018888	106,358492			
	Total	16	2134,35937				

A partir dos valores experimentais observou-se que tanto a temperatura quanto a agitação possuem efeito sobre o processo de adsorção de ácidos graxo livres utilizando-se argila como agente adsorvente, porém não foi possível gerar um modelo significativo a partir dos dados experimentais obtidos.

A redução média do Índice de Acidez utilizando o bagaço de cana de açúcar foi de 34,56%. A menor redução foi de 17,10% e a maior redução foi de 49,47% nos ensaios 2 e 7 respectivamente. Já para a argila bentonita a média de redução do Índice de Acidez foi de 36,85%. A menor redução foi de 2,92% e a maior redução foi de 51,47% nos ensaios 2 e 9 respectivamente.

Constatou-se, após realizar os experimentos que a melhor condição reacional para a redução do Índice de Acidez utilizando o bagaço de cana de açúcar como adsorvente foi a condição do Ensaio 7, ou seja, temperatura de 20,83°C, massa de adsorvente de 1,26 gramas e agitação de 169,64 rpm. Entretanto, utilizando a argila bentonita como adsorvente a melhor condição operacional foi a do Ensaio 9 ou seja, temperatura de 18°C, massa de adsorvente de 2 gramas e agitação de 125 rpm.

Com a realização do experimento foi possível observar que a adsorção é um processo exotérmico, ou seja, as menores reduções de índice de acidez foram, para os dois agentes adsorventes, no Ensaio 02, que é o ensaio que apresenta a maior temperatura em suas condições reacionais.

5 CONCLUSÃO

O índice de acidez, se alto, tem um efeito prejudicial na produção de biodiesel, pois pode catalisar reações intermoleculares de glicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, além de ter ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Após realizadas as análises verificou-se que a utilização de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez, em determinadas condições, é viável pois torna o óleo próprio para a produção de biodiesel, além de, no caso do bagaço de cana de açúcar, dar um fim diferenciado à um dos subprodutos produzidos em maior quantidade na indústria sucro alcooleira.

Verificou-se também que a adsorção é um processo exotérmico, pois seus melhores resultados foram encontrados quando utilizadas as temperaturas mais baixas propostas para a realização do estudo.

No estudo foi utilizado apenas amostras com suas respectivas cargas de adsorventes, uma nova proposta seria a utilização de outra carga de adsorvente após a primeira filtração.

Para o estudo foi proposto, como forma de otimização, o Delineamento Composto Centro Rotacional (DCCR), o mesmo demonstrou-se eficiente para a realização do estudo possibilitando-o a ser utilizado como forma de planejamento para o estudo de outros agentes adsorventes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

BARBOSA G. N.; PASQUALETTO A. **Aproveitamento do óleo Residual de Fritura na Produção de Biodiesel.** Disponível em: <<http://www.pucgoias.edu.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/APROVEITAMENTO%20DE%20%C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20NA%20PRODU%C3%87%C3%83O%20DE%20BIODIESEL.pdf>> Acesso em 13/11/2012.

BARBOSA, R. ARAÚJO, E. M. MELO, T. J. A. ITO, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 2, 2007

BASTOS, C. A. **Obtenção de nanocompósitos à base de bentonita, amido e quitosana.** 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2012. *apud* SANTOS, P. S. **Ciências e Tecnologias de Argilas.** 2ª Edição. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 1989. 408p.

BERNARDES O. L.; LANGONE M. A. P.; MERÇON F. **Produção de Biodiesel através da transesterificação de óleo de soja por via química e enzimática.** Trabalho apresentado no XI ENCONTRO DA SBQ - RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2007.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes.** Dissertação – Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós Graduação de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2006.

CARA, D. V. C. **Produção de Biossurfatante por *Flavobacterium Sp.* a partir De Óleo de Soja Residual e Fertilizante Comercial** Dissertação (Mestrado em Ciências) Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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.

CARDOSO, J. J. B. **Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raio X.** Tese (Mestre em Engenharia Nuclear), Mestrado em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

COELHO, A. C. V. SANTOS, P. S. Argilas Especiais: O Que São, Caracterização E Propriedades. **Química Nova**, v30, nº. 1, 2007

DIB, F. H. **Produção de biodiesel à partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto – gerador.** 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Ciências Térmicas, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira (SP), 2010.

FARIAS, B. V. ADRIANO, W. S. AZEVEDO, D. C. S. SILVA JÚNIOR, I. J. Estudo De Adsorção De Celulase Em Quitosana/Alginato Epoxilado. **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia – MG, Julho, 2009.

FERNANDES, M. W. S. FALCÃO, H. A. S. ALMEIDA, S. G. **Índice de Peróxidos e de Acidez em Óleos de Fritura de uma Rede de Fast Food do Distrito Federal**. Científica. Anuário da Produção de Iniciação Científica Discente. Congresso Nacional de Iniciação v13, nº 16, Valinhos - SP 2010.

GONÇALVES, A. SOARES, J. BRASIL, A. N. NUNES, D. L. Determinação Do Índice De Acidez De Óleos E Gorduras Residuais Para produção De Biodiesel. **III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Brasília – DF, 2009

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana de açúcar com anidro succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Ambiental) Pós Graduação em Recursos Hídricos, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

KARNITZ JÚNIOR, O. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidro do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) Pós Graduação em Recursos Hídricos, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

KUMMER, A. C. B. ANDRADE, L. GOMES, S. D. FAZOLO, A. HASAN, S. D. M. MACHADO, F. Tratamento De Efluente De Abatedouro De Tilápia Com Adição De Manipueira Na Fase Anóxica. **Engenharia. Agrícola**, Jaboticabal - SP, v31, n.1, 2011.

LUKIANCHUKI, J. A. **Influência do teor de bentonita na condutividade hidráulica e na resistência ao cisalhamento de um solo arenoso utilizado como barreira impermeabilizante.** 150f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007. *apud* SANTOS, P. S. **Ciências e Tecnologias de Argilas.** 2ª Edição. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 1989. 408p.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar.** 158f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2009.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente.** Dissertação – Mestrado em Engenharia Ambiental, PROAGUA, UFOP, Ouro Preto – MG, 2008.

PIETROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana de açúcar e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais.** 67f. Dissertação (Mestre em Agronomia), Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP), 2008.

RAMOS, C. A. SILVA, V. A. Educação ambiental: Coleta do óleo residual de fritura para a fabricação de sabão, desenvolvido na escola estadual João Paulo I, Município do Jaboatão dos Guararapes, Pernambuco, Brasil. **Cientec – Revista de Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE.** v3, n. 1, Julho de 2011. Disponível em: <http://reitoria.ifpe.edu.br/cientec/userfiles/file/CIENTEC%203/artigo%207.pdf>

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.

SILVA, A. R. V. FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2. Disponível em <<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/77/91>> 2008.

SILVA, R. C. ANDRADE JUNIOR, M. A. S. CESTARI, A. R. Adsorção De Cr (VI) Em Esferas Reticuladas de Quitosana – Novas Correlações Cinéticas e Termodinâmicas Utilizando Microcalorimetria Isotérmica Contínua. **Química Nova**. v33 n4, 2010

SILVA, V. L. M. M. GOMES, W. C. ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v2. Disponível em: <<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/28/64>> 2007

SILVA, W. L. L. OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**. v8, nº 9, 2012.

SOARES, J. GONÇALVES, A. LOREGIAN, H. B. BRASIL, A. N. NUNES, D. L. Acidez De Óleos E Gorduras Residuais Colhidos Nos Anos De 2008 E 2009 Em Itaúna-Mg. **6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Anais do Congresso, Montes Claros – MG**. 2009

SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M.; Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista**

Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 123-126. Disponível em: <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/255/203>. Acesso em 19/01/2013.

TOSE, L. V. SOARES, A. B. Emprego do bagaço de cana de açúcar in natura como tratamento prévio do óleo residual de fritura. **5º Congresso da rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Salvador – BA, 2009.

VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel à partir de óleos de alta acidez: desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. Dissertação – (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande – FURG, 2009.

WUST E. **Estudo Da Viabilidade Técnico-Científica Da Produção De Biodiesel A Partir De Resíduos Gordurosos** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2004.