

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**PURIFICAÇÃO DE GLICEROL UTILIZANDO DIFERENTES
ADSORVENTES: ANÁLISE TÉCNICA E TERMODINÂMICA**

AMANDA DE PAULA ALVES

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PURIFICAÇÃO DE GLICEROL UTILIZANDO DIFERENTES
ADSORVENTES: ANÁLISE TÉCNICA E TERMODINÂMICA**

AMANDA DE PAULA ALVES

Sob a Orientação da Professora Dr^ª.

Marisa Fernandes Mendes

e Co-orientação do Professor Dr^º.

Geraldo Martins Rodrigues Filho

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2017

Alves, Amanda de Paula, 1991-
A474 p Purificação de glicerol utilizando diferentes
adsorventes: Análise técnica e termodinâmica. /
Amanda de Paula Alves. - 2017.
84 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Coorientador: Geraldo Martins Rodrigues Filho.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Curso de pós graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Isoterma. 2. Biodiesel. 3. Cinética. 4.
Planejamento Experimental. I. Fernandes Mendes,
Marisa, 1972-, orient. II. Martins Rodrigues Filho,
Geraldo, -, coorient. III Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro. Curso de pós graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

AMANDA DE PAULA ALVES

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 23/02/2017

Prof^a. Dr^a. Marisa Fernandes Mendes (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)
(Orientadora)

Prof^a. Dr^a. Fabíola Oliveira da Cunha (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

Dr^a. Alessandra Ferraiolo N. Domingues (Embrapa Amazônia Oriental)

Dedico esta dissertação à minha família e ao meu noivo Thayson, por serem meu ponto de aconchego e equilíbrio, por me incentivarem e me motivarem em todos os momentos desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por não permitir que os obstáculos me impedissem de chegar até ao final deste trabalho, pela força e bênçãos a mim concedidas sempre.

À toda minha família, meus pais, Zezão e Marília, pelo incentivo, paciência e apoio em todos os momentos desta jornada. À minha irmã, Aline pelo carinho e puxões de orelha. Em especial ao Gabriel, meu Bibi, uma parte do meu coração que bate fora do meu peito, pelo amor incondicional e doçura em minha vida.

Ao meu namorado, amor, noivo e futuro marido, Thayson, pelo carinho, por entender minhas ausências e pela importância de sua presença em minha vida.

À minha orientadora Profa. Dra. Marisa Fernandes Mendes, pela valiosa orientação, incentivo, ensinamentos e pela amizade cultivada.

Aos amigos do mestrado, pelo incentivo de sempre, por compartilhar os “perrengues”, choros, risadas e muitos momentos bons juntos. Cada um de modo especial, me ajudou a concluir este trabalho. Obrigada a todos pela amizade!

Ao grupo do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, pelos momentos de descontração que tanto me ajudaram, por me ouvir e me aconselhar. Tive um grande prazer em trabalhar com vocês e vou levá-los sempre, com muito carinho em meu coração.

Aos “meus meninos de IC”, Guilherme, meu braço direito, e Igor, por me entenderem e me ajudarem tanto na correria do dia a dia. Obrigada por me aturarem e pela paciência.

Ao Prof. Dr. Dari Cesarim Sobrinho, do Laboratório de Síntese Química, Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela grande ajuda nas análises no espectrofotômetro.

Aos demais professores pela prestimosa atenção e ajuda nos trabalhos em geral.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

Aos demais amigos que sempre se fizeram presentes, com apoio e palavras de grande estima.

*“É sobre escalar e sentir
Que o caminho te fortaleceu
É sobre ser abrigo
E também ter morada em outros corações
E assim ter amigos contigo
Em todas as situações...
É saber se sentir infinito
Num universo tão vasto e bonito
É saber sonhar
E, então, fazer valer a pena cada verso
Daquele poema sobre acreditar ”*

(Ana Vilela)

RESUMO

ALVES, Amanda de Paula. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica.** 2017. 84 p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

O excedente de glicerol produzido nas últimas décadas, gerado como subproduto da produção de biodiesel, está associado a constantes pesquisas por fontes alternativas de energia e vem criando uma demanda na busca de diferentes tecnologias para sua purificação. A glicerina bruta obtida como subproduto no processo de transesterificação é composta por álcool, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, mono-, di-, triglicerídeos, entre outras matérias orgânicas e resíduos em diferentes quantidades. É de extrema importância a purificação do glicerol, a fim de reduzir problemas ambientais devido ao seu acúmulo. Existem tecnologias atuais eficazes na purificação e refino do glicerol bruto. Porém, são consideradas inviáveis para pequenas e médias produções, devido às restrições de custos e alta demanda energética. Dessa forma, é indispensável que novas rotas de purificação de menor custo e maior eficiência, assim como novos mercados, sejam desenvolvidos. A adsorção desponta como uma técnica promissora e muito favorável para a remoção dos contaminantes da glicerina, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi selecionar um adsorvente para a purificação do glicerol bruto obtido da reação de transesterificação de óleo residual. Para a avaliação da eficiência e escolha das melhores condições de purificação, foram avaliados três tipos de adsorventes: argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, carvão ativado e terra diatomácea. Experimentos de adsorção foram realizados utilizando uma solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja, com o intuito de verificar a influência da concentração da glicerina na solução, assim como o comportamento dos contaminantes do glicerol no processo de adsorção. Para atingir o objetivo, avaliou-se a influência e otimização das variáveis de processo como temperatura (298,15, 305,65 e 313,15 K), quantidade de adsorvente (1,2, 1,8 e 2,4 g) e concentração de glicerol (30, 50 e 70% v/v) através de um planejamento experimental. A variável mais significativa foi a concentração de glicerol, e resultados indicaram alto teor de glicerol após a purificação: 97,25% para terra diatomácea, 95,59% para carvão e 90,26% para argila. Além disso, foram realizados experimentos para o estudo da termodinâmica e cinética da reação e o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi inferior a 60 minutos para os três adsorventes. Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) mostraram que a adsorção dos contaminantes é um processo espontâneo. Os valores negativos para variação de entalpia (ΔH) e os valores positivos de entropia (ΔS) para argila e carvão ativado, indicam uma natureza exotérmica e que as moléculas dos contaminantes encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido do que em solução. O valor positivo de ΔH para a terra diatomácea indica que o processo de adsorção para esse adsorvente é endotérmico. As análises dos resultados de adsorção obtidos nas temperaturas de 298,15, 305,65 e 313,15 K, mostraram que os dados experimentais foram bem correlacionados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich Peterson. Utilizando as mesmas variáveis para o processo de adsorção usando o glicerol bruto, os resultados mostraram que os adsorventes não foram capazes de adsorver as impurezas, mas sim glicerol. A adsorção realizada para purificação não clarificou a glicerina, indicando que não houve remoção das impurezas, concluindo que somente o processo de adsorção não é apropriado para purificação do glicerol bruto, sendo necessário uma pré-purificação para prévia remoção de alguns contaminantes.

Palavras-Chave: Isoterma, biodiesel, cinética, planejamento experimental.

ABSTRACT

ALVES, Amanda de Paula. **Glycerol purification using different adsorbents: Technical and thermodynamic analysis.** 2017. 84 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

The large amount of glycerol, produced in the last decades, generated as a by product of biodiesel production is object of innumerous studies searching for different technologies for its purification. Crude glycerol obtained as a by-product in the transesterification process is composed of alcohol, water, inorganic salts, free fatty acids, mono-, di-, triglycerides, among other organic materials and wastes in different concentrations. It is of extreme importance the purification of glycerol in order to reduce environmental problems due to its accumulation. There are current effective technologies in purifying and refining crude glycerol. However, they are considered unfeasible for small and medium production units due to the high cost and high energy demand. In this way, it is essential that new purification routes of low cost and high efficiency, as well as new markets, be developed. The adsorption process is promising and very favorable technique to remove the contaminants from glycerin due to its low cost, simplicity of design and operation. In this point of view, the objective of this work was to select an adsorbent for the purification of crude glycerol obtained from the transesterification reaction of residual oil. The evaluation of the efficiency and the best operational conditions were studied using three types of adsorbents: Pure-Flo Supreme B81 clarifying clay, activated charcoal and diatomaceous earth. Preliminary adsorption experiments were carried out using a synthetic solution of glycerin and soybean oil, in order to verify the influence of glycerin concentration in the solution, as well as the behavior of the glycerol contaminants in the adsorption process. In order to reach the objective, the influence and optimization of the process variables as temperature (298.15, 305.65 and 313.15 K), amount of adsorbent (1.2, 1.8 and 2.4 g) and glycerol concentration (30, 50 and 70% v/v) were evaluated through an experimental design. The most significant variable was glycerol concentration, and results indicated high glycerol content after purification: 97.25% for diatomaceous earth, 95.59% for activated carbon and 90.26% for clay. Through the optimization of these variables, experiments were carried out to study the thermodynamics and kinetics of the reaction. The equilibrium time was less than 60 minutes for the three adsorbents. The negative values of Gibbs free energy (ΔG) showed that the adsorption of the contaminants is a spontaneous process. The negative values for enthalpy change (ΔH) and positive entropy (ΔS) values for clay and activated carbon indicate an exothermic nature and that the contaminant molecules are more randomless in the adsorbed state than in solution. The positive value of ΔH for diatomaceous earth indicates that the adsorption process for this adsorbent is endothermic. The adsorption results obtained at 298.15, 305.65 and 313.15 K showed that the experimental data were well correlated with the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherms models. The purification of crude glycerol using the same adsorbents did not show an effective result. The results showed that the adsorbents were not able to adsorb the impurities, but rather a small amount of glycerol. The adsorption carried out for purification did not clarify the glycerin, concluding that only the adsorption process is not suitable for purification of the crude glycerol, and a pre-purification step is necessary for the previous removal of the contaminants.

Keyword: Isotherm, biodiesel, kinetics, experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de Transesterificação de Triglicerídeos	4
Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol.....	4
Figura 3 - Resumo esquemático da geração de glicerol e seus percursos alternativos.	6
Figura 4 - Percentuais de consumo global de diversas formas de aplicabilidade do glicerol ...	8
Figura 5 - Evolução da produção de Biodiesel (B100) – 2005-2014	10
Figura 6 - Projeção global de produção e preços.....	11
Figura 7 - Exportação de Glicerina bruta e Glicerol	12
Figura 8- Isotermas de adsorção	18
Figura 9 - Os seis principais tipos de isotermas de fisissorção gasosa, de acordo com a classificação IUPAC	19
Figura 10 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas nessa dissertação.	30
Figura 11 - Aparato experimental usado nos ensaios em batelada, sendo: (1) erlenmeyers com solução glicerol/adsorvente; (2) mesa agitadora, (3) banho termostatizado.	32
Figura 12 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K obtida para a argila clarificante. .	39
Figura 13 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77K obtida para a terra diatomácea....	40
Figura 14 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77K obtida para carvão ativado.....	40
Figura 15 - Micrografia da argila clarificante (a) antes e (b) após a adsorção.	42
Figura 16 - Micrografia do carvão ativado (a) antes e (b) após a adsorção.	42
Figura 17 - Micrografia da terra diatomácea (a) antes e (b) após a adsorção.....	43
Figura 18 - Difração de raio-x da argila clarificante.	44
Figura 19 - Difração de raio-x do carvão ativado.....	44
Figura 20 - Difração de raio-x da terra diatomácea.....	45
Figura 21- Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com argila clarificante	47
Figura 22- Variação do teor de glicerol final em função da (a) temperatura e quantidade de adsorvente; (b) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente; (c) temperatura e concentração de glicerol.	48
Figura 23 - Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com terra diatomácea	50
Figura 24 - Variação do teor de glicerol final em função da (a) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente; (b) temperatura e quantidade de adsorvente; (c) temperatura e concentração de glicerol.	51
Figura 25 - Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com carvão ativado	53
Figura 26 - Variação do teor de glicerol final em função da (a) temperatura e concentração de glicerol, (b) temperatura e quantidade de adsorvente; (c) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente.	55
Figura 27 - Cinética da adsorção da solução sintética em argila clarificante em diferentes temperaturas.....	56
Figura 28 - Cinética da adsorção da solução sintética em terra diatomácea em diferentes temperaturas.....	56
Figura 29 - Cinética da adsorção da solução sintética em carvão ativado em diferentes temperaturas.....	56
Figura 30 - Isotermas de Langmuir para argila clarificante.	59
Figura 31 - Isotermas de Freundlich para a argila clarificante.	59
Figura 32 - Isotermas de Redlich-Peterson para a argila clarificante.....	60
Figura 33 - Isotermas de Langmuir para a terra diatomácea.	60

Figura 34 - Isotermas de Freundlich para a terra diatomácea.	61
Figura 35 - Isotermas de Redlich-Peterson para a terra diatomácea.	61
Figura 36 - Isotermas de Langmuir para carvão ativado.	62
Figura 37 - Isotermas de Freundlich para carvão ativado.	62
Figura 38 - Isotermas de Redlich-Peterson para carvão ativado.	63
Figura 39 - Coeficiente de distribuição em função da temperatura para a adsorção dos contaminantes pelos adsorventes argila, terra e carvão.	65
Figura 40 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em argila clarificante.	66
Figura 41 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em terra diatomácea	66
Figura 42 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em carvão ativado.	66
Figura 43 - Coloração do glicerol bruto obtido do processo de produção de biodiesel.	68
Figura 44 - Curva analítica utilizada para a determinação do teor de glicerol.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do glicerol.....	5
Tabela 2 - Análise elementar típica de glicerol bruto oriundo da indústria de biodiesel	5
Tabela 3 - Especificações do glicerol quanto à sua pureza	6
Tabela 4 - Principais características dos fenômenos de adsorção física e química.....	15
Tabela 5 – Principais estudos do processo de adsorção de 2008 a 2016.....	27
Tabela 6 - Variáveis e níveis estudados no planejamento 2 ³	31
Tabela 7 - Matriz do planejamento experimental 2 ³	31
Tabela 8 - Propriedades físicas dos adsorventes.	41
Tabela 9 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando argila clarificante como adsorvente	46
Tabela 10 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor	46
Tabela 11 - Análise da variância de purificação do glicerol com argila clarificante	47
Tabela 12 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando terra diatomácea como adsorvente.....	49
Tabela 13 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor	50
Tabela 14 - Análise da variância de purificação do glicerol com terra diatomácea.....	50
Tabela 15 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando carvão ativado como adsorvente	52
Tabela 16 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor	53
Tabela 17 - Análise da variância de purificação do glicerol com carvão ativado	54
Tabela 18 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a argila.	64
Tabela 19 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a terra diatomácea.....	64
Tabela 20 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para o carvão ativado.....	64
Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção	67
Tabela 22 - Resultados das análises físico-químicas da glicerina bruta em comparação com glicerina P.A.	68
Tabela 23 - Porcentagem de pureza das amostras de glicerina bruta purificadas por adsorção	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Glicerol.....	3
2.1.1	Características gerais e propriedades físico-químicas.....	4
2.2	Usos da glicerina purificada.....	7
2.3	Alternativas para uso do glicerol bruto.....	8
2.4	Aspectos econômicos – Mercado da glicerina.....	10
2.5	Métodos de purificação da glicerina.....	12
2.5.1	Adsorção.....	14
2.5.2	Cinética de adsorção.....	17
2.5.3	Isotermas de adsorção.....	17
2.5.3.1	Isoterma de Langmuir.....	19
2.5.3.2	Isoterma de Freundlich.....	20
2.5.3.3	Isoterma de Redlich-Peterson.....	20
2.5.4	Termodinâmica de adsorção.....	21
2.6	Tratamento do glicerol bruto por adsorção – Estado da arte.....	22
2.7	Conclusões da revisão bibliográfica.....	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Materiais.....	29
3.2	Metodologia Experimental.....	29
3.2.1	Tratamento do material adsorvente.....	30
3.2.2	Experimentos de adsorção.....	31
3.2.2.1	Escolha do planejamento experimental.....	31
3.2.2.2	Experimentos de adsorção com Óleo de soja + Glicerina P.A.....	32
3.2.2.3	Experimentos para análise cinética e termodinâmica.....	32
3.2.2.4	Experimentos de adsorção do glicerol bruto.....	33
3.2.2.5	Porcentagem de remoção das impurezas por análise em espectrofotometria no UV/visível (ASTM E169 – 04-2004).....	33
3.2.3	Caracterização dos adsorventes.....	34
3.2.4	Caracterização da glicerina bruta.....	34
3.2.4.1	Análise do índice de acidez.....	34
3.2.4.2	Índice de iodo.....	35
3.2.4.3	Teor de glicerol - AOCS Ea 6-94.....	35
3.2.4.4	Teor de glicerol - EN 14106:2003.....	36
3.2.4.5	Determinação do Potencial Hidrogeniônico.....	36
3.2.4.6	Teor de sabão.....	37
3.2.4.7	Umidade.....	37
3.2.4.8	Densidade.....	37
3.2.4.9	Viscosidade.....	37
3.2.4.10	Índice de Refração (ASTM D1747-99).....	38
3.2.4.11	Teor de cinzas.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	Caracterização dos adsorventes.....	39
4.1.1	Propriedade dos adsorventes.....	39
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.1.3	Difração de Raio-X (DRX).....	43
4.2	Experimentos de adsorção de glicerina P.A e óleo de soja.....	45

4.2.1	Resultados do planejamento experimental utilizando argila clarificante como adsorvente.....	45
4.2.2	Resultados do planejamento experimental utilizando terra diatomácea como adsorvente.....	49
4.2.3	Resultados do planejamento experimental utilizando carvão ativado como adsorvente.....	52
4.3	Experimentos para análise cinética e termodinâmica.....	55
4.3.1	Cinética de adsorção.....	55
4.3.2	Isotermas de adsorção.....	58
4.3.3	Avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.....	65
4.4	Resultados adicionais do processo de adsorção utilizando glicerol bruto.....	68
4.4.1	Caracterização do glicerol bruto.....	68
4.4.2	Experimentos de adsorção do glicerol bruto	69
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas, o constante aumento na demanda por fontes de energias, a insustentabilidade e os desafios ambientais associados à produção e utilização de combustíveis fósseis, vem alertando o planeta para utilização de matérias-primas renováveis como fontes alternativas energéticas aos petroquímicos, para contornar os graves problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico e ataque ao meio ambiente.

A queima de combustíveis fósseis emite grandes quantidades de CO₂ e outros gases do efeito estufa, que são ditos causadores das alterações climáticas e aquecimento global, impactando bruscamente o meio ambiente. Com isso, torna-se imprescindível direcionar esforços tecnológicos para diminuir a queima ou torná-la menos prejudicial.

Neste contexto, o biodiesel é considerado como potencial alternativo e promissor para substituição dos combustíveis fósseis, resultado de preocupações ambientais generalizadas, incentivos políticos e governamentais, e sua produção vem crescendo no mundo. O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos vegetais ou gordura animal, e geralmente a cada 3 mols de biodiesel produzido, 1 mol é de subproduto glicerol, correspondendo a 10% do volume total do biodiesel produzido. O aumento projetado na produção de biodiesel envia inevitavelmente um sinal sobre o aumento simultâneo na produção associada de glicerol, fazendo com que o preço deste coproduto caia consideravelmente, tendo em vista que sua demanda no mercado é relativamente menor que a produção.

A glicerina oriunda da transesterificação de triglicerídeos é chamada de glicerol bruto contendo, aproximadamente, 45-85% de pureza e apresenta impurezas como: material oleoso, álcool não reagido (entre 23,4% e 37,5%), água, sais inorgânicos (oriundo do catalisador não reagido), ácidos graxos livres que não reagiram, mono-, di-, e triglicerídeos, ésteres e impurezas inerentes à matéria prima, que a torna inapta para o uso em certas indústrias e, por isso, o glicerol se tornou um recurso barato e com aplicações limitadas em comparação com o glicerol puro. A sua purificação aumenta seu valor e ajuda a melhorar a economia e viabilidade da produção de biodiesel, criando uma alternativa para diminuir o excedente de glicerol causado pelo crescente desenvolvimento da produção de biodiesel. No entanto, a purificação é um processo caro e inviável para pequenas e médias produções. Em virtude disso, novas rotas de valorização e métodos de refino mais baratos e eficientes são necessários.

Atualmente, muitos processos tem sido desenvolvidos para refinar/purificar o glicerol bruto. Vários processos podem ser usados para alcançar uma glicerina de alta pureza, como a destilação simples, secagem, saponificação, acidificação e neutralização, extração com solventes polares, troca iônica e tecnologia de purificação por membrana. No entanto, cada um deles tem algumas desvantagens. Por exemplo, uma destilação simples é consumidora de energia devido à elevada capacidade calorífica específica do glicerol. Os processos químicos exigem vários tipos de substâncias químicas, levando a um alto custo operacional.

Além dos processos mencionados acima, a adsorção emerge com uma técnica promissora e reconhecida para a remoção de contaminantes presentes na glicerina e tem vantagens sobre outras operações de separação, como o baixo custo, simplicidade de projeto e operação, por ser eficiente, econômica, de fácil operação, tem a possibilidade de regeneração do adsorvente gasto, além de possuir ampla disponibilidade e seletividade de alguns adsorventes.

Uma vez que o glicerol oriundo da produção de biodiesel consiste não só em glicerol, mas também em muitos outros produtos químicos, que reduzem significativamente os rendimentos e eficiências dos processos de recuperação e influenciam negativamente na sua

purificação, é muito importante compreender como a presença das impurezas mais comuns, derivadas da produção de biodiesel, afetam o desenvolvimento da recuperação/purificação do glicerol.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um processo para purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel, baseado na técnica de adsorção e avaliar a eficiência de diferentes materiais adsorventes, assim como avaliar a influência dos contaminantes oriundos do biodiesel na solução de glicerol, através de adsorções de solução sintética de glicerina P.A. contaminada com óleo de soja. Além disso, tem-se como objetivos específicos avaliar as condições de adsorção a partir de um planejamento de experimentos, realizar análises físico-químicas para caracterizar o glicerol bruto e a glicerina purificada, e avaliar os resultados obtidos da adsorção através de um estudo termodinâmico e da cinética da reação.

Com isso, esta dissertação apresenta cinco capítulos. O segundo trata da revisão da literatura sobre o glicerol, suas propriedades, métodos de purificação e utilização da glicerina purificada, estudo sobre a purificação do glicerol por adsorção e uma breve consideração sobre a revisão. O terceiro capítulo aborda os materiais e métodos utilizados ao longo da dissertação e no quarto, são apresentados e analisados os resultados obtidos para os vários experimentos realizados e discussões acerca da metodologia estudada. O quinto capítulo encerra o estudo realizado, mostrando as conclusões observadas e sugestões para trabalhos futuros seguindo a mesma linha de pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados conceitos gerais sobre o glicerol e suas propriedades físico-químicas, os processos tecnológicos utilizados para sua purificação, bem como sua valorização para a química fina. Neste sentido, estudos envolvendo a purificação por adsorção, os modelos termodinâmicos e cinéticos do processo de adsorção comumente empregados para correlacionar os dados de equilíbrio também serão abordados.

2.1 Glicerol

O glicerol, nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl William Scheele, durante o aquecimento para separação de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Essa substância foi nomeada por Carl de “o doce princípio das gorduras” (ADHIKARI *et al.*, 2007). O nome "glicerol" foi usado pela primeira vez por Michel Eugene Chevreulin em 1813, originado da palavra “glycos”, que significa doce. Em 1866, teve seu primeiro uso técnico na produção de dinamite e nitroglicerina (BEHR *et al.*, 2008). Até os anos 1930, o glicerol era produzido principalmente através do processo de separação de gordura e, depois disso, passou a ser produzido sinteticamente a partir do propeno (C_3H_6). Até 1945, já haviam sido documentados 1583 usos diferentes da substância (KIRK-OTHMER, 2007).

Os seus sinônimos são trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e 1,2,3-trihidroxipropano. Ele ocorre naturalmente em formas combinadas com ácidos graxos, em todos os óleos vegetais e gorduras animais (MOTA *et al.*, 2009).

Subproduto natural do processamento de óleos e gorduras, o glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa. Tradicionalmente, é obtido através da reação de saponificação de ácidos graxos, com base alcalina, sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão. No entanto, esse processo não tem sido mais utilizado a nível industrial devido à substituição do sabão por detergentes (WANG *et al.*, 2001). Pode ser obtido também por cloração a altas temperaturas, a partir de derivados do petróleo, mas essa rota também entrou em declínio devido à formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente (REHM, 1988; HESTER, 2000). Outra rota de produção é durante a produção de bioetanol (ALDIGUIER *et al.*, 2004), a partir da fermentação biológica com fontes renováveis para diferentes aplicações na indústria e a ocorrência em vários processos fisiológicos vitais, tanto em procarióticos quanto em eucarióticos (TAHERZADEH *et al.*, 2002). Outra via de obtenção é por hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador sob altas condições de pressão e temperatura (LOPES *et al.*, 1999). Além disso, diferentes microrganismos como bactérias, leveduras, fungos, algas e alguns protozoários são mencionados na literatura como produtores de glicerol (WANG *et al.*, 2001; TAHERZADEH *et al.*, 2002). A reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais no processo de síntese de biodiesel, também é outro método utilizado para obtenção do glicerol, que é considerado como coproduto da reação (SILVA *et al.*, 2009).

A indústria de biodiesel gera milhões de toneladas de glicerina bruta a cada ano. Geralmente, a cada 3 mols de biodiesel produzido, 1 mol é de glicerol, que corresponde a, aproximadamente, 10% do volume total de biodiesel produzido. Logo, o aumento da produtividade de biodiesel e, conseqüentemente, do subproduto glicerol, fez com que o preço deste coproduto caísse consideravelmente, tendo em vista que sua demanda no mercado é relativamente menor que a produção (DASARI *et al.*, 2005).

A reação representada na Figura 1 mostra a reação de transesterificação entre um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeo) para obtenção de metil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e conseqüente liberação do glicerol, na presença de um álcool (geralmente

metanol) e de um catalisador químico (normalmente uma base forte, como NaOH ou KOH). A transesterificação é, atualmente, o processo mais utilizado para a produção de biodiesel.

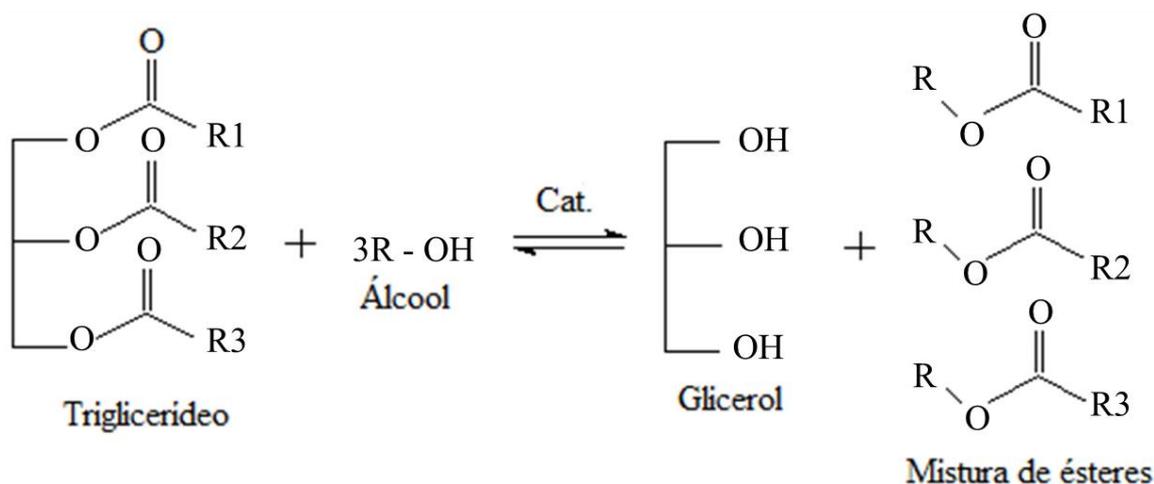


Figura 1 - Reação de Transesterificação de Triglicerídeos (MERÇON, 2010).

A glicerina bruta oriunda da transesterificação de triglicerídeos com álcool é chamada de glicerina loira ou glicerol bruto e apresenta impurezas como: material oleoso, álcool, água, sais inorgânicos (oriundo do catalisador não reagido), ácidos graxos livres que não reagiram, mono-, di- e triglicerídeos, ésteres e impurezas inerentes à matéria-prima, que a torna inapta para o uso de certas indústrias, mas que podem ser purificadas atingindo os valores exigidos pela USP (United States Pharmacopeia) ou transformadas em matéria-prima para obtenção de produtos de alto valor agregado na indústria química (CONTRERAS-ANDRADE *et al.*, 2015). O teor dessas impurezas depende do tipo de óleo usado na transesterificação, que pode ser caracterizado por suas origens vegetais, do tipo de reagente alcoólico, ou ainda da via química de reação catalítica ou não catalítica. Cada rota química utilizada pode gerar diferentes subprodutos, além do biodiesel e glicerina (THOMPSON, 2006).

2.1.1 Características gerais e propriedades físico-químicas

O glicerol tem três grupos hidroxilas hidrofílicos, como mostrado na Figura 2, que são responsáveis pela sua solubilidade em água e natureza higroscópica. A molécula apresenta grande flexibilidade por apresentar ligações químicas entre átomos de carbono com hibridização Sp³ (PAGLIARO e ROSSI, 2008; SOLOMONS e RYHLE, 2009).

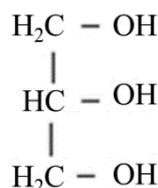


Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol (RAHMAT *et al.*, 2010).

Em condições normais de armazenamento, este poliálcool apresenta boa estabilidade, facilmente compatível com muitos compostos químicos, praticamente não tóxico em seus vários usos para a saúde humana e não apresenta efeitos ambientais negativos (BERTOZZO *et al.*, 2009).

Dentre as características físico-químicas do glicerol, destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPEZ, REVILLA e MUNILLA, 1999). Há risco de explosão quando em contato com agentes oxidantes fortes, tais como: trióxido de cromo, cloreto de potássio e permanganato de potássio (KIRKOTHMER, 2007). Uma lista de propriedades físicas e químicas que são importantes para as suas aplicações, é mostrada na Tabela 1.

A Tabela 2 mostra a análise elementar típica de glicerol bruto gerado pela indústria de biodiesel, indicando que os maiores conteúdos elementares deste material são C, H e O. O elevado valor de conteúdo de carbono no glicerol (52,77%) o torna fonte de energia renovável para várias aplicações, enquanto o segundo maior valor, teor de oxigênio (36,15%), sugere que ele é realmente um composto valioso (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Valor/Expressão
Fórmula química	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH
Peso molecular	92.09 g.mol ⁻¹
Densidade (25 °C)	1,262 g.cm ⁻³
Viscosidade (20 °C)	1410 mPa
Índice de Refração (20 °C)	1,4723 min
pH (solução)	Neutro
Ponto de ebulição (101,3 kPa)	290 °C
Ponto de Fusão	18 °C
Tensão superficial (20 °C)	63,4×10 ⁻³ N.m ⁻¹
Calor específico (glicerol 99,94%)	2,435 J.g ⁻¹
Calor de Evaporação (55 °C)	88,12 J.mol ⁻¹
Calor de Dissolução	5,8 kJ.mol ⁻¹
Calor de Formação	667,8 kJ.mol ⁻¹
Condutividade Térmica	0,28 w.(mK) ⁻¹

Fonte: PERRY, GREEN e MALONEY, 1997.

Tabela 2 - Análise elementar típica de glicerol bruto oriundo da indústria de biodiesel

Elementos	Porcentagem	Desvio padrão
Carbono (C)	52,77	1,703
Hidrogênio (H)	11,08	0,051
Nitrogênio (N)	< 0,0001	< 0,0001
Oxigênio (O)	36,15	-
Enxofre (S)	-	-

Fonte: YOU *et al.*, 2008

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol, conforme a nomenclatura descrita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), e a terminologia glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo, pelo menos, 95% de glicerol. A concentração é definida em porcentagem e obtida por conversão a partir de medições de densidade específica (FELIZARDO, 2003).

O glicerol comum purificado disponível no mercado é fabricado para atender aos requisitos da United States Pharmacopeia (USP) e a Food Chemicals Codex (FCC). No entanto, as qualidades técnicas da glicerina que não são certificadas pela USP ou FCC também estão disponíveis no mercado. Portanto, a qualidade da glicerina purificada pode ser identificada pelo seu grau em porcentagem. Este tipo de glicerol pode ser dividido em três graus de base, de acordo com a pureza e utilização final, como mostrado na Tabela 3. A pureza do glicerol produzido a partir da síntese de biodiesel é de crucial importância, uma vez que aumenta o valor agregado do produto, aumentando seu preço de venda e diminuindo o custo do biodiesel.

Tabela 3 - Especificações do glicerol quanto à sua pureza

Grau	Tipo de glicerol	Preparação e uso
Grau I	Grau técnico ~99,5%	Preparado pelo processo sintético e utilizado na indústria de produtos químicos, mas não se aplica aos alimentos ou formulação de remédios.
Grau II	Grau USP 96-99,5%	Preparado a partir de fontes de gordura animal ou óleo vegetal, adequados para produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos.
Grau III	Kosher ou USP/FCC 99,5-99,7%	Preparado a partir de fontes de óleo vegetal, adequado para uso em alimentos e bebidas kosher.

Fonte: KENKEL e HOLCOMB, 2008.

A Figura 3 resume os principais processos, produtos e subprodutos da produção de biodiesel. Da mesma forma, os tópicos seguintes apresentam as alternativas viáveis para a utilização da glicerina purificada e glicerol bruto.

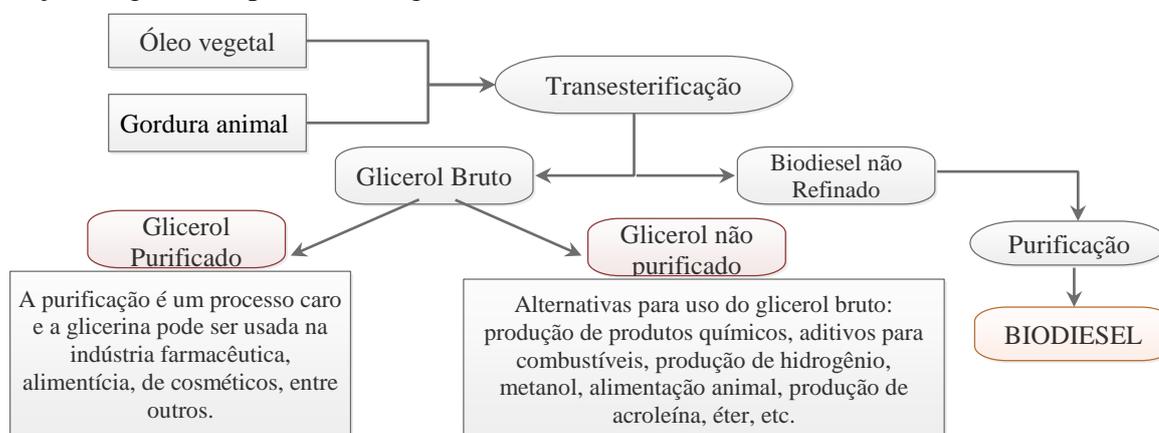


Figura 3 - Resumo esquemático da geração de glicerol e seus percursos alternativos.
Adaptado de LEONETI, ARAGAO-LEONETI e OLIVEIRA (2012).

2.2 Usos da glicerina purificada

O glicerol pode ser convertido em produtos químicos de alto valor agregado devido à combinação de suas propriedades físico-químicas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2012). Assim, os produtores de biodiesel em larga escala podem refinar o glicerol bruto com purezas de até 99,5% e 99% para ser usado nas indústrias farmacêuticas, de alimentos ou de cosméticos (WEN, 2012). No entanto, os pequenos produtores estão procurando alternativas para permitir o uso do glicerol bruto, sem a necessidade de passar por um processo de purificação, para aplicações benéficas e rentáveis, assim como transformações em produtos para química fina (ANITHA *et al.*, 2016).

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo.

Na indústria farmacêutica e cosméticos, por ser atóxica, não-irritante e sem cheiro, pode ser usada como ingrediente de tinturas e loções para manter ou recuperar a maciez da pele, loções pós-barba, desodorantes, medicamentos contra a tosse, anestésicos e composição de cápsulas. Seus derivados como a nitroglicerina, são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle de pressão. É amplamente utilizada em cremes dentais para dar viscosidade adequada e brilho à pasta (JUNGERMANN, SONNTAG, 1991; KIRK-OTHMER, 2007).

Na indústria química, é importante na fabricação de tintas, explosivos, resinas, uretanas, adesivos, polióis, poliésteres, poliglicerois, detergentes, fluidos hidráulicos, solventes, produção de clorohidrinas, lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, entre outros. No ramo de materiais, o glicerol é importante, devido à sua flexibilidade e resistência dada ao material (PAGLIARO e ROSSI, 2008).

O glicerol pode ser usado com lubrificante devido à sua viscosidade elevada e capacidade de permanecer fluido, a baixas temperaturas, sem qualquer modificação química. Sua viscosidade pode ser acentuadamente diminuída com o acréscimo de pequenas quantidades de água, álcool ou glicóis ou aumentada pela polimerização ou mistura com amido (KNOTHE *et al.*, 2006).

A glicerina torna as fibras do fumo, na indústria do tabaco, mais resistentes e evita o ressecamento das folhas, da mesma forma que é usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis. É empregada na composição dos filtros de cigarros e como veículos de aromas (APOLINÁRIO *et al.*, 2012).

Dentre outros usos, a glicerina pode também ser incorporada em embalagens de carne e tipos especiais de papéis como o laminado e papel impermeável. Na indústria de papel, é utilizada para conferir maleabilidade aos papéis especiais que necessitam de agentes plastificantes (KIRK-OTHMER, 2007).

Na indústria alimentícia, pode ser aplicado como umectante, anti-oxidante e estabilizante em refrigerantes, bolos, carnes, ração animal, como solvente e agregadora de consistência em flavorizantes e corantes (MORRISON, 1994).

Algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas com a glicerina voltada para uso na agricultura como, por exemplo, o desenvolvimento de um hidrogel, que adsorve a água da chuva e impede que ela evapore liberando-a para a planta. Há também linhas de pesquisas que buscam uma utilidade do produto na nutrição animal e como adubo orgânico (PARENTE, 2003).

As três principais utilizações para a glicerina refinada são produtos alimentícios, produtos de higiene pessoal e oral, representando cerca de 64% do consumo total (QUISPE *et al.*, 2013). Resumidamente, a Figura 4 relaciona as aplicações da glicerina com os respectivos percentuais de consumo.



Figura 4 - Percentuais de consumo global de diversas formas de aplicabilidade do glicerol Adaptado de (ARDI *et al.*, 2015).

2.3 Alternativas para uso do glicerol bruto

Recentemente, pesquisadores têm focado na valorização do glicerol para química fina através de reações como oxidação seletiva, desidratação, acetilação, transesterificação, modificação de vapor, hidrogenólise e eterificação (PAGLIARO e ROSSI, 2008; TALEBIAN, 2014; BAGHERI, 2015). Algumas novas aplicações estão voltadas aos processos de utilização da glicerina na chamada gliceroquímica ou petroquímica verde.

Existe uma grande variedade de produtos químicos que podem ser preparados utilizando glicerol como matéria-prima, tais como 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, ácido succínico, poliésteres, ácido láctico, poligliceróis, entre outros (LEONETI, ARAGÃO-LEONETI e OLIVEIRA, 2012).

A reação de hidrogenólise catalítica do glicerol produz o composto conhecido comercialmente como propilenoglicol (1,2 e 1,3 propanodiol) que possui as mais variadas aplicações, onde se destaca sua ação como anticongelante para combustíveis e como monômero na produção de polímeros (MARÇON, 2010).

O glicerol pode ser utilizado ainda como matéria prima para produção de etano e propano, compostos oxigenados valiosos, ácido glicérico e dihidroxiacetona. Estes são utilizados como compostos intermediários para a síntese de produtos químicos finos e de polímeros e constitui o principal ingrediente ativo em preparações de protetor solar para a pele (HU *et al.*, 2010).

Os éteres preparados com o próprio glicerol têm muitas das propriedades do glicerol, solúveis em água, álcool e outros solventes polares. O processo de eterificação produz compostos menos viscosos e polares. O principal método de eterificação do glicerol é a reação com alcenos, catalisada por ácidos. Pode ser realizado também por meio da síntese de Williamson (que envolve uso de alcóxidos e agentes alquilantes) e eterificação com álcoois (MOTA *et al.*, 2012).

O DHA (1,3-di-hidroxiacetona), principal ingrediente ativo nas preparações de bronzeamento artificial da pele e um precursor importante para a síntese de diversos produtos químicos finos, atualmente tem sido produzido por fermentação microbiana de glicerol sob ação de glucanobactérias (WANG *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, a demanda por hidrogênio tem aumentado rapidamente devido ao seu potencial de crescimento como combustível, devido ao seu excelente desempenho na queima e também por causa dos avanços em aplicações na célula de

combustível. A reforma de fase aquosa e de vapor são os métodos mais utilizados para converter o glicerol em hidrogênio (LIN, 2013; DOU *et al.*, 2014).

A partir da oxidação catalítica do glicerol, pode-se produzir ácido fórmico, um produto químico amplamente utilizado nas indústrias químicas, agrícolas, têxteis, couro, farmacêuticos e borracha (XU *et al.*, 2014).

O aldeído acrílico (acroleína) pode ser obtido da desidratação da glicerina e empregado na síntese de ácido acrílico e seus ésteres, polímeros superabsorventes e detergentes. Essa nova rota potencializa a sustentação de produção e comercialização da acroleína (CHAI *et al.*, 2014; GINJUPALLI *et al.*, 2014).

Processos como fermentação, hidrogenólise ou desidroxilação do glicerol, produzem o composto 1,3-Propanodiol, matéria-prima muito utilizada para produção de lubrificantes, polímeros, bem como na fabricação de solventes e adesivos (GONG *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2010; DURGAPAL *et al.*, 2014).

Vários sistemas catalíticos viáveis tem sido desenvolvidos para realizar a acetalização do glicerol para obtenção de acetais. É feita através da reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, sob ação de catalisadores ácidos (PAWAR *et al.*, 2014). Quando esta mesma reação é realizada com acetona forma-se como único produto o solketal, que adicionado à gasolina é capaz de diminuir a formação de goma e aumentar a octanagem (TORRES *et al.*, 2012).

A esterificação, reação da glicerina com ácido acético em presença de catalisadores ácidos, é uma das mais promissoras abordagens para utilização do glicerol e resulta na produção de mono, di e triacetatos de glicerol. Os monoésteres de glicerol podem ser usados como emulsificantes nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. A diacetina é utilizada como plastificante, agente de amaciamento, solvente para as resinas e derivados de celulose, como a nitrocelulose. A triacetina é usada como solvente, antimicrobiano e agente emulsionante (HU *et al.*, 2015).

Diversos compostos podem ser produzidos a partir da oxidação do glicerol como por exemplo: ácido glicérico e tartrônico, di-hidroxiacetona, hidróxi-pirúvico e ácido mesoxálico. Além disso, novos produtos como ácido oxálico, hidroxietanóico e fórmico, podem ser formados com a quebra da ligação carbono-carbono (OLMOS *et al.*, 2016).

Novas tecnologias tem sido desenvolvidas e a bioconversão de glicerol bruto a espumas de poliuretano, biopolióis, poliglicerol e pigmentos expõe uma abordagem mais sustentável em relação à conversão (GARLAPATI *et al.*, 2016).

Há um grande interesse na utilização da glicerina bruta na alimentação animal devido ao seu alto valor energético e tem surgido como uma fonte alimentar alternativa para substituição, em partes, dos concentrados energéticos da ração como o milho (MENTEN *et al.*, 2008; FÁVARO, 2010). A glicerina comumente utilizada é de média pureza, contendo aproximadamente 812 g de glicerol, 47,6 g de cinzas, 0,3 g de metanol, 0,1 g de proteína bruta, 3,3 g de extrato etéreo, 232 g de água, 11634,4 mg/kg de sódio, 79,1 mg/kg de potássio, 35,8 mg/kg de cálcio, 16,3 mg/kg de magnésio, 239,8 mg/kg de fósforo e 3656 cal/g de energia (ALMEIDA, 2014)

Muitos são os estudos da transformação química do glicerol puro, mas poucos mostram o uso do glicerol bruto, oriundo do processo de produção de biodiesel. Embora potencialmente sustentado por novas aplicações, a transformação do glicerol bruto por vias químicas ainda é um objeto de estudo que necessita de uma investigação adicional e seus custos ainda não podem ser comparados com os custos de purificação do glicerol (SKRZYNSKA, 2014).

2.4 Aspectos econômicos – Mercado da glicerina

O glicerol é predominantemente produzido a partir da síntese de biodiesel, ácidos graxos e da fabricação de sabão. Em 1999, a produção mundial da glicerina obtida a partir de sabão, ácidos graxos e biocombustíveis representava 93%. Com o passar dos anos, o fornecimento de glicerol aumentou à medida que o interesse se deslocou para a produção de biodiesel onde, em 2011, mais de 65% do glicerol foi produzido por plantas de biodiesel e cerca de 23% a partir da produção de ácidos graxos (ULLMANN, 1992; FELIZARDO *et al.*, 2003).

A produção de glicerol em todo o mundo é de cerca de 910 mil toneladas e seu valor anual é de 1 bilhão de dólares (MDIC, 2016). A Figura 5 mostra a produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2014.

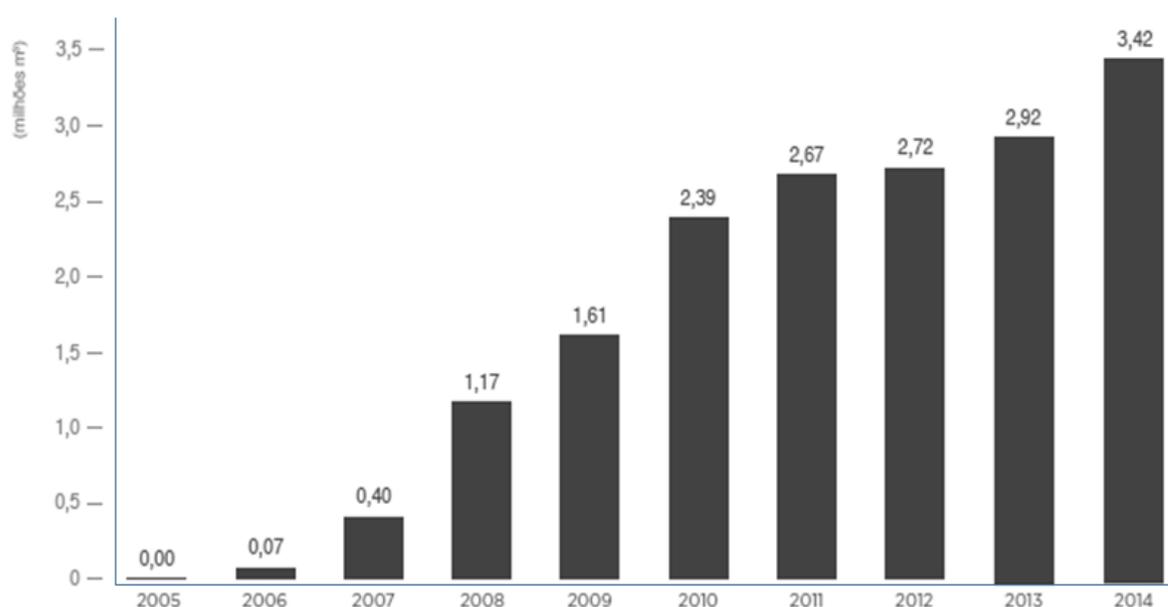


Figura 5 - Evolução da produção de Biodiesel (B100) – 2005-2014 (MME, 2015).

Na última década, o rápido aumento do número de usinas de biodiesel devido ao aumento dos preços do petróleo, preocupação e busca por alternativas viáveis de fontes de energia tem se destacado. Sendo assim, esta questão muito contribuiu para o excesso de glicerol no mercado global. De acordo com os dados do Anuário Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, durante o ano de 2015, a capacidade nominal para produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 7,4 milhões de m³ (20,4 mil m³/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 3,9 milhões de m³, o que correspondeu a 53,3% da capacidade total. Em comparação a 2014, a produção de biodiesel (B100) foi 15,1% maior. Como consequência dessa alta produção de biodiesel, foram gerados 346,8 mil m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 11,2% a mais que em 2014 (ANP, 2016).

Ao longo dos últimos anos, os preços do glicerol bruto caíram consideravelmente de \$0,33/kg para \$0,04/kg (ANITHA, 2016). A Figura 6 ilustra as flutuações de preços do glicerol bruto entre os anos 2001-2011.

Ayoub e Abdullah (2012) afirmaram que a redução dos preços de glicerol bruto iria continuar em um mercado sobre-abundante. A volatilidade do mercado do glicerol é devido à sua dependência sobre a oferta e demanda mundial da produção de petróleo e biodiesel (HASS, 2006).

Uma alternativa interessante a esse quadro econômico, poderá estar no mercado internacional (ULLMANN, 1992; FELIZARDO *et al.*, 2003). A exportação do glicerol atingiu um total de 246 mil toneladas, em 2015, no Brasil, gerando 51 milhões de dólares. A China é o maior destino das exportações mundiais, com cerca de importação de 80% do total de glicerol. A exportação da glicerina refinada aumentou rapidamente entre 2013 e 2015, como mostrado na Figura 7 (MDIC, 2016).

A União Européia produziu 503.432 toneladas de glicerol refinado em 2010, um aumento de 32% em relação aos anos anteriores e o consumo da glicerina também aumentou em cerca de 21% nesse mesmo ano (REZLER, 2011). Quarenta por cento do consumo mundial total de glicerina purificada foi oriunda de países da região da Ásia, especialmente a China, devido ao crescimento da produção de epicloriglicerina, para fabricação de poliéster e aplicações farmacêuticas (WU *et al.*, 2015).

Segundo a Oleoline, a demanda chinesa alcançou um incremento de cerca de 130% entre 2006 e 2007, atingindo 300 mil toneladas de glicerina. O Japão produz cerca de 46000 toneladas/ano de glicerina refinada, mas ainda precisa importar cerca de 43000 toneladas por ano para atender suas demandas.

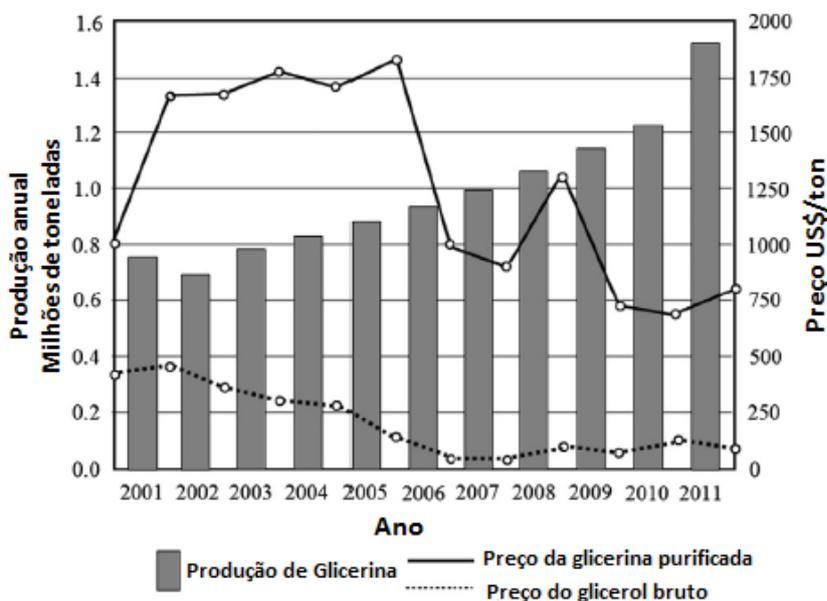


Figura 6 - Projeção global de produção e preços. Adaptado de AYOUB e ABDULLAH, (2012).

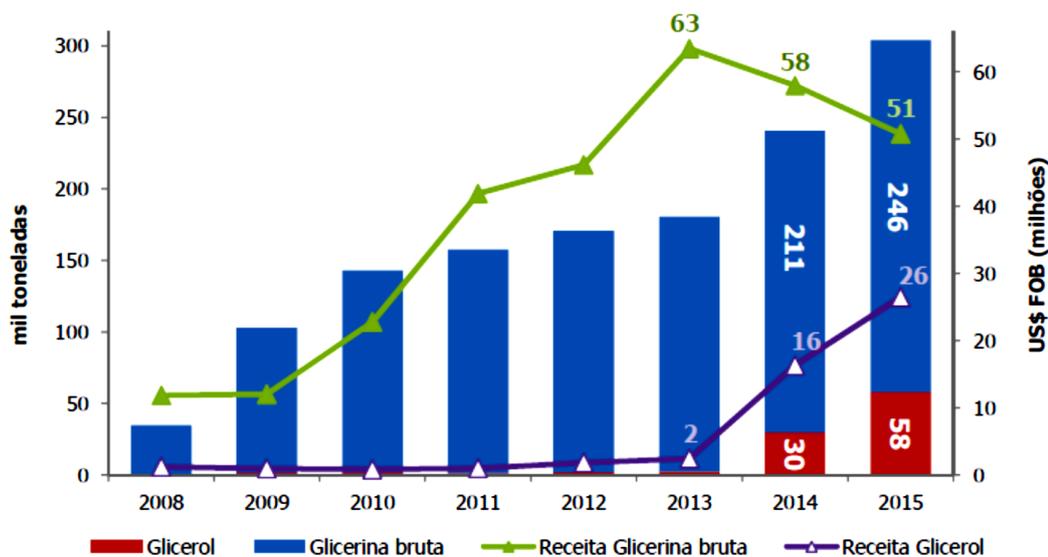


Figura 7 - Exportação de Glicerina bruta e Glicerol (MDIC, 2016).

Segundo o “*Glycerine Market Report*”, publicado pela *Oleoline*, em setembro de 2007, a elevação da demanda por glicerina foi extremamente significativa nos Estados Unidos e os estoques do produto alcançaram os níveis mais baixos desde 1999, quando o mercado norte-americano era apenas dois terços do atual. O forte crescimento da demanda, aliado à redução dos estoques de glicerina, pressionou as cotações do produto, que subiram 65% em 2007, com alto teor de glicerol. O consumo de glicerol refinado nos Estados Unidos foi de quase 500 milhões de libras por ano em 2013 (LANDRESS, 2013).

A demanda de glicerol global foi de 1995,5 kt em 2011. Pesquisas de mercado indicam que a demanda pode aumentar para 3060,6 kt em 2018. É estimado que entre os anos de 2012 e 2018, a demanda de glicerol aumente numa porcentagem de 7,7% (SHEELA, 2014).

A superabundância de glicerol advindo da fabricação de biodiesel causará uma disponibilidade de glicerol, a um preço muito baixo e, como consequência, cria um valor de mercado do glicerol bruto para aplicações diversas. Os mercados de glicerina são famosos por sua complexidade e imprevisibilidade devido às flutuações de preço. A procura e a oferta de glicerol, especialmente obtido da indústria de biodiesel em expansão, está diretamente correlacionada com a sua utilização e novos mercados. Houve muitas mudanças no mercado do glicerol bruto ao longo das últimas duas décadas. Por essa razão, é difícil desenvolver um modelo para prever os futuros preços de glicerol. Novas aplicações sob pesquisa do glicerol bruto e desenvolvimento de novas rotas de purificação e valorização, são promissoras e podem fornecer novas saídas para grandes quantidades de glicerol bruto gerado pela indústria de biodiesel. Isso vai ajudar a aliviar o excesso de glicerol bruto e gerar maior produção de biodiesel com melhora no custo global (ANITHA, 2016).

2.5 Métodos de purificação da glicerina

Uma vez que o glicerol bruto obtido como subproduto no processo de transesterificação é composto por impurezas inerentes à produção, somente depois de purificado é que ele passa a ter valor comercial e pode ser utilizado na área de química fina e no setor alimentício.

Como a composição pode ser diferente dependendo da técnica utilizada na produção de biodiesel, o processo de purificação da glicerina é altamente dependente do destino final do

glicerol e dependente dos efeitos das impurezas sobre o processo. A aplicação do glicerol em alimentos e na indústria farmacêutica exige um alto grau de pureza; já para aplicações técnicas, a presença de alguns contaminantes é aceitável (ARDI *et al.*, 2015).

De acordo com a literatura, os principais métodos capazes de purificar a glicerina bruta são a hidrólise ácida, emprego de resinas de troca iônica (catiônica ou aniônica), utilização de materiais adsorventes e a destilação (CHUN-HUI *et al.*, 2008).

O processo convencional de purificação da glicerina consiste inicialmente com um pré-tratamento para a separação de gorduras, sabão e outras impurezas orgânicas, seguida da remoção por filtração e/ou centrifugação. A purificação é finalizada utilizando destilação a vácuo, descoloração e uma separação por adsorção utilizando carvão ou troca iônica, seguida por evaporação e remoção de impurezas remanescentes. O problema deste processo é o alto custo envolvido (SDRULA, 2010).

O método mais comum utilizado como pré-tratamento no processo de purificação da glicerina é a neutralização, usualmente com ácido clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, que promove a remoção dos catalisadores usados na reação química e sabão proveniente da produção. O aspecto do glicerol bruto está intensamente relacionado à presença de sabão, que proporciona uma aparência viscosa e escura (ARDI *et al.*, 2015). Com a neutralização, a pureza da glicerina pode aumentar para 99,5% se seguida por destilação a vácuo ou adsorção (MARÇON, 2010). Kongjao *et al.* (2010) realizaram a acidificação do glicerol bruto derivado de um planta de éster metílico, usando H_2SO_4 e concluíram que a acidificação aumenta o rendimento da camada rica em glicerol.

O segundo passo no processo comum de purificação do glicerol é a evaporação para remoção do metanol. Na produção de biodiesel, metanol em excesso é utilizado para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos e aumentar o rendimento. No entanto, a toxicidade do metanol pode causar graves efeitos ao meio ambiente e à saúde pública, por isso, o excesso de metanol deve ser removido do glicerol e reciclado de volta ao processo (DHAR, 2009).

Após a neutralização e remoção do álcool, a glicerina com, aproximadamente, 85% de pureza é submetida a outros processos como destilação, purificação por troca iônica, filtração por membranas ou adsorção, a fim de aumentar sua pureza e refino.

A destilação a vácuo é uma das operações de maior consumo energético, geralmente efetuada em evaporadores de múltiplos efeitos a baixas pressões, o que torna o processo dispendioso (OPPE *et al.*, 2007). Ruymbeke (1896) desenvolveu a primeira patente propondo um sistema de destilação para a glicerina bruta oriunda da indústria de sabão e obteve neste processo, glicerol em grau estabelecido pela Farmacopéia Americana (acima de 96%). O processo consiste, primeiramente, na remoção da água do resíduo de glicerol e, em seguida, na destilação em duas etapas sob condições de vácuo. Na primeira destilação, os sais contidos inicialmente no resíduo são removidos pelo fundo do destilador e para a obtenção do glicerol com maior grau de pureza é realizada a segunda destilação.

O processo de troca iônica representa o melhor avanço na produção de glicerina de alta qualidade e é largamente utilizado para purificação da glicerina bruta, devido a sua simplicidade e baixo consumo de energia, pois consiste na passagem da glicerina por sucessivos leitos de resina catiônica forte, resina aniônica fraca e de resinas mistas de cátions e ânions fortes. Esses leitos de troca iônica funcionam com eficiências de 90% de remoção para soluções aquosas diluídas de glicerol, contendo de 20 a 40% de material glicérico (MARÇON, 2010). Com a passagem do subproduto por esses sucessivos leitos de resinas, há a eliminação de traços de ácidos graxos livres, cor, odor e outras impurezas minerais presentes (MENDES, 2012).

Outro caminho muito simples que pode ser aplicado ao biodiesel, geralmente usado para a extração de componentes líquidos orgânicos solúveis em água, é a separação por membranas. É uma tecnologia emergente, identificada como uma solução viável, que

proporciona uma alternativa para a purificação do glicerol. Nesta tecnologia, membranas porosas hidrofóbicas são usadas como barreiras que separam as duas fases, limitam o transporte de várias espécies químicas de uma forma seletiva e facilitam o contato e a transferência de massa entre as duas fases (DUBÉ *et al.*, 2007).

A adsorção desponta com uma técnica promissora e reconhecida para a remoção dos contaminantes presentes na glicerina. Como vantagens sobre as outras operações de separação, a adsorção apresenta baixo custo, simplicidade de projeto e operação, eficiência e economia para operar à temperatura e pressão ambiente, bem como regenerar o adsorvente gasto, além de possuir ampla disponibilidade e seletividade de alguns adsorventes como quitosana modificada ou não modificada, bentonita, argilas minerais, óxidos de metal e carvão ativado (WANG, 2007). Assim, há grande interesse na utilização de processos alternativos como a adsorção e, para remover os compostos oleaginosos (OKIEL, 2011).

A adsorção, geralmente, é o passo final para refinar o glicerol sendo utilizado na remoção da coloração e de odores existentes, bem como alguns componentes de ácidos graxos (SALVADOR *et al.*, 2006). No entanto, estudos recentes mostram a aplicabilidade da adsorção para remoção dos contaminantes na glicerina sem a realização das etapas de pré-purificação anteriores. Alguns trabalhos realizados com o intuito de avaliar o uso da adsorção como método de remoção dos contaminantes do glicerol estão descritos no item 2.6.

2.5.1 Adsorção

Conhecido desde o século XVIII, o fenômeno da adsorção foi descoberto quando observou-se que alguns carvões retinham em seus poros vapor d'água, que era liberado quando submetido ao aquecimento (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno físico-químico, onde ocorre transferência de massa de um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), permitindo que ocorra a separação de determinadas substâncias existentes na fase fluida dos demais componentes da solução. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção (GISI *et al.*, 2016). Este fenômeno superficial é uma manifestação de interações entre os três componentes envolvidos, adsorvente, adsorvato e solvente (FURUYA *et al.*, 1996).

A força motriz para migração dos componentes de uma fase para outra é a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. A afinidade entre o adsorvente e o adsorvato é a principal força de interação que controla a adsorção e, como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, mais favorável será a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorvato e o solvente (solubilidade) também pode influenciar a adsorção (MASEL, 1996).

Quando as moléculas de um fluido entram em contato com um sólido, uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua fixação na superfície do adsorvente. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições da superfície (pH, forças iônicas) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração (GOMIDE, 1980).

A união entre o sólido e o adsorbato pode ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado quimissorção. Em outras situações, a união do adsorbato com o adsorvente é fraca e o processo é chamado

de fisissorção ou adsorção física. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física não possui sítios específicos, não envolve o compartilhamento ou transferência de elétrons. As interações são reversíveis e o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças do tipo van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo induzido), cujos níveis de energia são próximos aos níveis de energia de condensação e ocorre espontaneamente. A adsorção química é específica e existe o compartilhamento ou transferência de elétrons. O adsorvato encontra-se ligado à superfície por forças cujos níveis de energia se aproximam ao de uma ligação química (covalente, por exemplo) (GOMIDE, 1980).

A adsorção física é muito eficaz a uma temperatura próxima da temperatura crítica de um determinado gás. A quimissorção ocorre, geralmente, a temperaturas muito mais elevadas que a temperatura crítica. Além disso, na adsorção física pode-se formar camadas moleculares sobrepostas (multicamadas), enquanto na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982). As principais características destes dois fenômenos são descritas na Tabela 4.

O fenômeno de adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como, por exemplo, a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT *et al.*, 2002).

Tabela 4 - Principais características dos fenômenos de adsorção física e química

CARACTERÍSTICAS	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato Forças de Van der Waals	Com transferência de elétrons Forças comparáveis a ligações químicas
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1–5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 1–5 vezes o calor latente de vaporização
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma gama extensa de temperatura
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies

Fonte: Adaptado de RUTHVEN, 1984.

A adsorção é uma alternativa promissora industrialmente devido ao elevado grau de remoção de certos componentes e a seletividade de alguns adsorventes. Como vantagens sobre outras tecnologias de separação, a técnica de adsorção apresenta um baixo consumo de energia, possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, simplicidade de projeto e operação, entre outros (KUMAR *et al.*, 2010).

Segundo Basta *et al.* (1994), a demanda por novas tecnologias mais econômicas para controle de impacto ambiental, tem ajudado a desenvolver e tornar a adsorção um processo mais amplo. Alguns exemplos de aplicações industriais são: desumidificação de gases, recuperação de vapores de solventes valiosos, branqueamento, separação de gases raros, desodorização, remoção de contaminantes, entre outros (GOMIDE, 1980).

O agente de separação do processo de adsorção é o adsorvente; por consequência, o desempenho de qualquer separação ou purificação por adsorção é diretamente determinado pela qualidade do adsorvente. As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida, polaridade, distribuição e tamanho dos poros. Adsorventes polares tendem a adsorver fortemente adsorvatos polares e fracamente adsorvatos não polares e vice versa. Solutos polares tendem a ser adsorvidos fortemente por solventes apolares (baixa solubilidade) e fracamente por solventes polares (alta solubilidade) e vice versa (RUTHVEN, 1984).

Para que o adsorvente tenha uma capacidade adsorptiva significativa, ele deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial. Os materiais adsorventes, normalmente empregados, são sólidos amorfos, possuindo uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variáveis. Os principais adsorventes de importância industrial são apresentados a seguir:

- Carvão ativado: entre todos os adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado e é um dos primeiros adsorventes conhecidos. É de grande conveniência na indústria química, alimentícia e farmacêutica, bem como nos tratamentos de ar, água, efluentes e resíduos industriais, em virtude de sua grande capacidade de adsorção promovida pelas suas propriedades textuais e natureza química de sua superfície (BONI, 2008). É considerado um trocador iônico natural com carga negativa e positiva, atraindo todos os íons livres da solução. Tem caráter apolar e possui todos os sítios ativos, fazendo com que ele tenha uma ótima capacidade adsorptiva. Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna, que é comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna, localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO, 1995).

Pode ser produzido de várias maneiras e suas características irão depender da matéria-prima utilizada e da forma de ativação. A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo (CLAUDINO, 2003).

- Sílica-gel: produto granular, duro e com grande porosidade, formada quando um silicato solúvel é neutralizado por ácido sulfúrico, retirando-se a água. Sua composição química pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sua principal aplicação industrial, como adsorvente, é a retirada de umidade de correntes gasosas, condicionamento de ar, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, entre outras (SANTOS, 1989).

- Alumina ativada: é constituída de óxido de alumínio e usualmente obtida da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Sua ativação consiste em tratamento térmico para retirar a umidade, resultando em um produto altamente poroso, granular ou em pó, com significativa aplicação industrial na desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas (FERREIRA, 2009).

- Peneiras moleculares: as peneiras moleculares são adsorventes sintéticos de estrutura cristalina e porosa similar à zeólita, compostos de alumínio e silício (aluminos silicatos) com alto grau de ordenação a nível microscópico. A estrutura cristalina das zeólitas é formada pela união de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que formam poliedros característicos. Apresentam um tamanho de poro bem definido, podendo ser seletivo à adsorção de uma espécie cujo tamanho da molécula é da mesma ordem de grandeza dos poros (RODRIGUES FILHO, 2012). Diferente de outros materiais inorgânicos cristalinos, as zeólitas apresentam várias propriedades que as tornam importantes, tais como: caráter microporoso com dimensão de poro uniforme, seletividade de adsorção pelo tamanho molecular, propriedades de troca iônica, acidez, estabilidade térmica (acima de 500 °C) e facilidade de ser regenerada (BURKERT, 2003).

- Argilas: a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por um ou mais argilominerais, além de impurezas como quartzo, carbonatos e feldspatos (SANTOS, 1992).

Argilas como bentonita, esmectita, montmorolonitas, vermiculitas, entre outras, vem sendo utilizadas em uma grande diversificação de processos industriais e tem se mostrado de grande eficiência do processo de adsorção com muitas vantagens sobre os outros adsorventes comerciais disponíveis por possuírem baixo custo, alta disponibilidade, elevada propriedade de adsorção, não toxicidade e alto poder de troca iônica (KARAOGLU, DOGAN e ALKAN, 2010).

2.5.2 Cinética de adsorção

Para a determinação da eficiência da adsorção, são necessários os estudos de equilíbrio da adsorção. Com o intuito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo, modelos cinéticos tem sido desenvolvidos para analisar os dados experimentais (HO e MacKAY, 1999; FEBRIANTO *et al.*, 2009). A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade, etc), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

Os parâmetros cinéticos também fornecem informações que são requeridas para selecionar as melhores condições para aplicações em outros processos. Todas as informações cinéticas permitem calcular a velocidade de adsorção, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato, e avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, como o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida, o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido e a capacidade adsorviva do adsorvente (AZIZIAN, 2004; SCHEER, 2002).

2.5.3 Isotermas de adsorção

No desenvolvimento de um processo de adsorção para remoção/separação de um adsorbato, é necessário descrever os dados de equilíbrio através de modelos matemáticos. Esses dados de equilíbrio são, em geral, representados na forma de isotermas de adsorção, que são as relações de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (ROOSTEI e TEZEL, 2003; CASTILLA, 2004).

As isotermas são as primeiras ferramentas experimentais para se conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, e fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, como sua capacidade máxima de adsorção. Também permite a comparação entre diferentes adsorventes, avaliação da influência de variáveis, tais como pH, temperatura, tempo de contato e permite avaliar se um composto específico é removido a um grau desejável por um adsorvente particular. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão. É um excelente recurso para se definir as condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente (GOLIN, 2007).

As curvas chamadas isotermas de adsorção, características dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção, ilustradas na Figura 8, podem fornecer informações úteis sobre este processo. Algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis, e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis. Estes termos corretamente implicam que a adsorção frequentemente será usada para capturar pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como um resultado, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições.

Na literatura são encontradas diversas isotermas de adsorção determinadas para uma grande variedade de sólidos. As cinco primeiras foram originalmente propostas por S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller como a classificação BDDT (1940) que, por vezes, é chamada de classificação Brunauer (1945). Entretanto, as isotermas podem ser agrupadas em seis classes como mostrado na Figura 9. Em 1985, foi incluída dentre as isotermas de fisissorção, a tipo VI, que foi mais recentemente observada (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

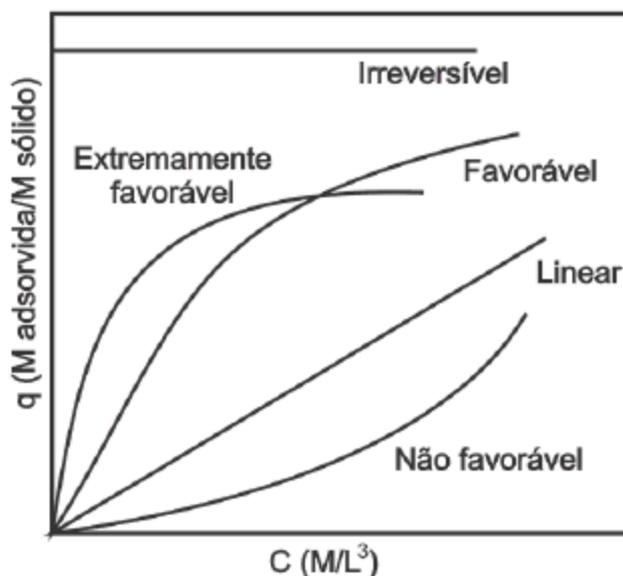


Figura 8- Isotermas de adsorção (McCABE *et al.*, 1993).

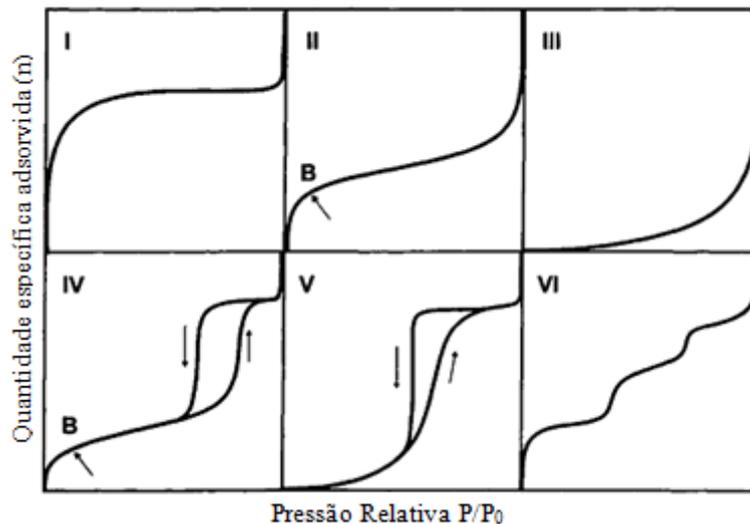


Figura 9 - Os seis principais tipos de isothermas de fisissorção gasosa, de acordo com a classificação IUPAC (SCHEER, 2002).

A isoterma do tipo I é considerada limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente; é encontrada quando acontece a quimissorção. As isothermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material e na isoterma do tipo IV tem-se a presença de microporos associados a mesoporos (RODELLA, 2001). Já as isothermas do tipo III e V estão relacionadas às interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma tipo VI é relativamente rara e está associada com a adsorção camada-camada sobre uma superfície altamente uniforme e encontrada quando acontece adsorção física (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isothermas de adsorção podem ser encontrados na literatura. Neste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson, e cada modelo é descrito a seguir.

2.5.3.1 Isotherma de Langmuir

O modelo de Langmuir (Langmuir *apud* Kumar *et al.*, 2010) foi proposto, em 1918, por Langmuir e originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. Este modelo é representado por uma isoterma com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas, com pouca interação entre as moléculas adsorvidas e energia de adsorção constante não havendo migração de moléculas de adsorbato no plano de superfície (WEBB e ORR Jr., 1997).

Segundo Schneider (2008), as principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula (monocamada);
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

A Equação 1 representa o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_l \cdot C_e}{1 + k_l \cdot C_e} \quad (1)$$

rearranjando para a forma linear, tem-se que:

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot Cl} \quad (2)$$

sendo C_e a concentração do adsorvato o equilíbrio (mg.L^{-1}), q_m representa a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), kl e Cl são as constantes do modelo de Langmuir (L.mg^{-1}) equivalentes às constantes de energia relacionadas com o calor de adsorção.

2.5.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich proposto em 1906 (Freundlich *apud* Triki, Tanazefi e Kochkar, 2017) é a relação que mais descreve o processo de adsorção. Aplica-se a superfícies heterogêneas com interações entre as moléculas adsorvidas. É modelada como uma equação exponencial e parte do pressuposto que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato. Essa correlação empírica pode ser utilizada para a adsorção multicamada, onde a distribuição não uniforme do calor de adsorção sobre a superfície heterogênea pode ocorrer (KUMAR *et al.*, 2010).

A isoterma de Freundlich, que é uma formulação empírica, é expressa como:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

sendo k_f a constante de Freundlich relacionada com a energia de ligação, podendo ser definido como o coeficiente de adsorção ou de distribuição, representando a quantidade de contaminante adsorvido sobre adsorvente por unidade de concentração de equilíbrio. $1/n$ é o fator de heterogeneidade e n é uma medida do desvio da linearidade de adsorção. O seu valor indica o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e a adsorção da seguinte forma: se o valor de n é igual à unidade, a adsorção é linear, se o valor for inferior à unidade, isso implica que processo de adsorção é químico, se o valor for acima de unidade, a adsorção é um processo físico favorável.

2.5.3.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson foi proposta em 1959 (Redlich-Peterson *apud* Mthombeni, 2016) para obter um melhor ajuste, combinando os modelos de Langmuir e Freundlich. Este modelo foi obtido empiricamente apresentando bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas, e é dado pela Equação 4.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (4)$$

sendo k_R e α_R , as constantes isotérmicas de Redlich-Peterson em (L.g^{-1}) e (g.mg), respectivamente. β é o expoente que se encontra entre 0 e 1 e pode caracterizar a isoterma

como: se $\beta=1$, a isoterma de Langmuir é mais favorável, enquanto se $\beta=0$, a equação se reduz à forma de Freundlich (GASOLA, 2004).

2.5.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔG (variação da energia livre de Gibbs), ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação da entropia). As estimativas desses parâmetros termodinâmicos permitem avaliar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. Além disso, a análise dos valores obtidos dessas grandezas em função da cobertura do adsorbato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (RUTHVEN, 1984).

A variação da energia livre de Gibbs é relacionada com a constante de equilíbrio pela Equação 5:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln k_e \quad (5)$$

sendo R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura em Kelvin. A constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) da relação anterior é dada por:

$$k_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido por litro de solução em equilíbrio (mg.L^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1}). Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção, haverá uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para ΔG .

Pela relação fundamental da termodinâmica, a energia livre de Gibbs também é relacionada com a variação da entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°), como segue:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Assim, a combinação das Equações 5 e 7, resulta na Equação 8, que é a equação de equilíbrio de Van't Hoff, utilizada para o cálculo de ΔH e ΔS :

$$\ln(k) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

Plotando-se $\ln(K)$ em função de $1/T$ e efetuando-se uma regressão linear, obtém-se um coeficiente angular que corresponde a $-\Delta H/R$ e o intercepto corresponde a $\Delta S/R$ (CHU *et al.*, 2004).

A variação de entropia está relacionada à variações de ordem/desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. O valor de ΔG indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo implica que a adsorção é espontânea, favorável e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. A entalpia descreve a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica. Valores positivos de ΔH implicam em natureza endotérmica e valores negativos de ΔH , indicam adsorção de natureza exotérmica. Em um processo exotérmico, a adsorção do componente diminui com o aumento

da temperatura, enquanto que no processo endotérmico ocorre o contrário (ARAÚJO *et al.*, 2009).

2.6 Tratamento do glicerol bruto por adsorção – Estado da arte

Nesse item buscar-se-á descrever os trabalhos encontrados na literatura que envolvam processos de adsorção para o tratamento do glicerol, envolvendo os diferentes adsorventes. Foram analisados trabalhos desde 2008 até o presente momento, verificando o tipo de adsorvente, assim como as condições operacionais em que a adsorção foi realizada.

Sena (2008) desenvolveu um processo de purificação da glicerina, oriunda da produção industrial de biodiesel de óleo de algodão, através de um processo adsorvivo, precedido de pré-tratamento. Foram utilizados adsorventes previamente selecionados para remoção das impurezas presentes no glicerol como carvão ativado e argila esmectita ácido-ativada. O pré-tratamento consistiu das etapas de diluição com água destilada, acidificação com ácido fosfórico para separação dos ácidos graxos, neutralização com carbonato de cálcio e filtração a vácuo para obtenção de um filtrado em condições adequadas para a realização de um processo de purificação por adsorção. Os testes de adsorção foram conduzidos partindo de amostras de glicerina pré-tratadas, com massas individuais de cerca de 100 g, temperatura de 30 e 50 °C, agitação a 250 rpm por 1 hora e massa de adsorvente equivalente a 1,00 g para cada amostra. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm por 30 minutos. O carvão ativado mostrou uma redução de cerca de 69,52% dos pigmentos presentes na glicerina pré-tratada (a 50 °C, nas condições experimentais), enquanto a argila esmectita ácido-ativada não mostrou redução significativa desses pigmentos nas mesmas condições (redução de cerca de 0,02%). A 50 °C atingiu-se o estado de equilíbrio em 4 minutos; já sob operação a 30 °C, atingiu-se o equilíbrio em 8 minutos. O teor final obtido foi de 97,88% em massa de glicerol, com baixo teor de sódio na forma de sais, possibilitando sua classificação como glicerina de grau técnico, segundo a classificação de mercado. As evoluções cinéticas e os dados de equilíbrio foram representados pelos modelos de Langmuir-Freundlich e ajustados aos resultados das avaliações. As isotermas de equilíbrio revelaram valores aproximados das capacidades adsorvivas da ordem de $49,33 \times 10^{-4}$, $52,25 \times 10^{-4}$ e $55,05 \times 10^{-4}$ g adsorvato/g carvão, respectivamente para as operações a 30, 40 e 50 °C. O aumento desta grandeza com a temperatura proporciona uma indicação do caráter químico do processo adsorvivo, evidenciando maior adsorção em níveis superiores de temperatura. Não foram realizados estudos termodinâmicos do processo para determinação dos parâmetros ΔG , ΔH e ΔS .

Ferreira (2009) purificou, através de pré-purificação e adsorção, a glicerina bruta obtida da reação de transesterificação do óleo de algodão. O primeiro passo realizado foi uma pré-purificação da glicerina com acidificação, separação, neutralização, evaporação e, por fim, foi realizada a adsorção com carvão ativado para remover pigmentos, odor e adsorver parte dos metais existentes. Para efeito da remoção da cor foram realizados testes utilizando diferentes massas de carvão ativado (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 5,0 g) para cada 30 mL de solução de glicerina pré-purificada, diluída a 35% de glicerol em água, a temperatura ambiente. A solução de glicerina foi deixada em contato com o carvão ativado durante 15 h seguidas e, ao longo desse tempo, foram retiradas alíquotas, após 1 e 5 h, para que fossem medidas a condutividade, pH, teor de glicerol assim como a avaliação do efeito do tratamento da cor. O glicerol obtido em cada etapa, bem como o glicerol purificado foram analisados por cromatografia gasosa. Foi observado, visualmente, que a partir de 3 gramas de carvão ativado, para cada 30 mL de solução de glicerina, já foi suficiente para eliminar totalmente a cor. Em relação ao tempo de contato da solução de glicerina com carvão ativado, concluiu-se que o tempo de 1 h foi suficiente para tratar a solução de glicerina já que, passado esse tempo, as

características da solução de glicerol se mantiveram praticamente constantes. Após 1 h de contato, o teor de glicerol diminuiu, indicando que o glicerol estava ficando retido no carvão ativado, o que não é favorável. Sendo assim, foi escolhido o tempo de 1 h para o uso do carvão ativado. Foi concluído então, que todos os procedimentos efetuados foram eficientes para o tratamento da solução de glicerina, obtendo uma pureza de 76,8%. Os dados de equilíbrio não foram descritos através de modelos matemáticos e também não foi realizado o estudo da termodinâmica de adsorção.

Em 2010, com o objetivo de purificar a glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel de óleo de girassol, Viesser realizou um tratamento preliminar da glicerina bruta com hidrólise ácida. Posteriormente a isso, foi feita uma purificação com argila bentonita e carvão ativado. A hidrólise ácida foi importante na eliminação de sabões, éteres, ácidos graxos e resíduos de catalisador básico. A avaliação da eficiência de purificação através do uso dos materiais adsorventes foi realizada com auxílio de um planejamento fatorial variando o tempo de contato da glicerina com o material (0,5 h, 1 h e 2 h) e a concentração do adsorvente (1%, 3% e 5%). As caracterizações das amostras de glicerina sinalizaram elevados teores de sabões e baixos índices de glicerol, em torno de 25% para as glicerinhas brutas, demonstrando a reduzida pureza e a necessidade de purificação das amostras. Após o processo de pré-purificação, as amostras apresentaram remoção de 68% no teor de sabão e aumento do teor de glicerol, alcançando o percentual de $63,4 \pm 2,9\%$. Os resultados para as amostras purificadas com bentonita e carvão foram bons, apesar de não ter ocorrido a diminuição na acidez e no teor de sabão. A pureza máxima atingida foi de $85,0 \pm 2,1\%$ com bentonita e $86,5 \pm 2,7\%$ com carvão. A análise do planejamento experimental indicou que o tempo de contato é a variável de maior influência na purificação da glicerina com carvão ativado. O autor não realizou estudo termodinâmico e os dados de equilíbrio não foram ajustados às isotermas de adsorção.

Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011) realizaram um pré-tratamento com acidificação e extração com solvente polar e posteriormente, adsorção em carvão ativado em escala laboratorial e temperatura ambiente, para purificação de glicerol bruto derivado de processo de produção do biodiesel de óleo residual. Na fase de adsorção, o carvão ativado foi misturado com glicerol bruto em diferentes proporções variando de 40-200 g/L de glicerol, agitados a 200 rpm durante 3 h. Em seguida, foi submetido a filtração a vácuo para remover o carvão ativado. Foi obtido, através dos experimentos realizados, glicerol com uma pureza relativamente elevada (~ 96,2%), de cor clara, usando as três fases sequenciais de purificação. O carvão ativado removeu 99,7% da cor do glicerol. O tempo de adsorção foi definido em 3 h e os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, não havendo estudo cinético, bem como termodinâmico do processo de adsorção.

Mota *et al.* (2012) avaliaram três tipos de adsorventes nas mesmas condições de concentração e temperatura para selecionar a melhor condição para a purificação da glicerina. Os adsorventes foram carvão ativado, sílica gel e alumina. Os testes de comparação foram realizados em condições padrão (1% p/p adsorvente, 40 °C, 750 rpm). A massa de glicerina loira usualmente utilizada foi de 100 g, que era adicionada primeiro a um béquer, seguida de uma determinada quantidade de adsorvente. A glicerina presente no béquer era adicionada ao banho termostático aquecido à temperatura de interesse sob agitação. Amostras líquidas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min e, em seguida, era necessária a remoção do adsorvente por filtração a vácuo. Foi verificado também o efeito da temperatura de adsorção (faixa de 40 a 80 °C). Com a análise dos resultados, notou-se que a alumina, a sílica gel e o carvão ativado, conseguiram remover as impurezas presentes na glicerina loira, tais como matéria orgânica e polímeros do glicerol. O teor de glicerol teve um aumento significativo com o uso do carvão ativado (cerca de 10%). Observou-se que houve um decréscimo da quantidade de remoção das impurezas da glicerina com o aumento da

temperatura de 40 para 80 °C. O melhor resultado encontrado foi para o carvão ativado a 2% e 60 min. de contato, a 40 °C, obtendo 96,2% de pureza e remoção total da cor. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e o formato obtido das isotermas indicou uma adsorção extremamente favorável, ou seja, grandes quantidades de adsorbato foram adsorvidas a baixas concentrações no fluido. Apesar de ter sido verificado o efeito da temperatura de adsorção, não foram realizados estudos termodinâmicos para determinação das grandezas ΔG , ΔH e ΔS .

Hunsom *et al.* (2013) elaboraram um estudo comparativo de enriquecimento do glicerol bruto através de extração com solventes químicos e adsorção, realizado em laboratório a 30 °C. Devido à presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos do glicerol bruto, tais como sabão, ésteres de ácidos graxos, sal mineral, água e matéria orgânica não glicerizada, o glicerol foi primeiro pré-tratado com ácido fosfórico, neutralizado com NaOH e filtrado. Para a adsorção, o carvão ativado comercial foi utilizado para purificação do glicerol bruto na faixa de 33-67 g/L. Testes preliminares foram realizados a fim de determinar o tempo de equilíbrio entre 15 e 180 min. Os resultados evidenciaram que o conteúdo de glicerol e cinzas no glicerol bruto enriquecido, aumentou em relação ao conteúdo inicial com o aumento do tempo de adsorção e atingiu seu equilíbrio após 15 min. Passado esse período, não houve mudança na porcentagem de glicerol e cinzas e então, o tempo foi definido em 15 min. A dose selecionada de carvão ativado foi adicionada a um balão de 250 mL, contendo 150 mL de glicerol bruto pré-tratado, com agitação constante de 200 rpm. Finalmente, o adsorvente foi separado por filtração a vácuo e foram analisadas as propriedades do glicerol enriquecido. O processo de adsorção com carvão ativado foi insuficiente para melhorar a pureza de glicerol (70,3%), mas diminuiu a cor no glicerol para 97,1% a 67 g/L. O processo combinado de extração com solvente seguido por adsorção, forneceu uma pureza elevada de glicerol (99,0%) e redução de 99,1% da cor. Como o tempo e a temperatura de adsorção foram fixados em um ponto ótimo, os autores não realizaram estudo cinético e termodinâmico.

Hunsom e Autthanit (2013) estudaram a purificação do glicerol proveniente de biodiesel utilizando carvões ativados derivados de lamas de depuração em escala laboratorial e condições ambientais. Foram utilizados 15 carvões ativados diferentes. Antes da adsorção, o glicerol bruto foi pré-tratado com H_3PO_4 para separação da fase rica em glicerol, que foi neutralizada com NaOH para eliminar o sal precipitado. Foram utilizados carvões ativados em diferentes soluções: hidróxido de potássio, carbonato de potássio e ácido fosfórico, bem como um carvão ativado comercial. A purificação por adsorção foi realizada a 30 °C e à pressão ambiente. Foi utilizado 1 g de carvão ativado e 15 mL de glicerol bruto pré-tratado (~67 g/L), agitados a uma taxa constante de 250 rpm durante 90 minutos. Finalmente, o carvão ativado foi separado por filtração a vácuo. Os resultados mostraram que a fase purificada possuía, aproximadamente, 80% de glicerol puro e houve clarificação total da solução. Não foram realizados estudos cinético e termodinâmico.

Souza (2013) desenvolveu uma metodologia para a purificação do coproduto glicerina, gerado na produção do biodiesel pela transesterificação do óleo de soja refinado. Realizou-se a pré-purificação da glicerina através de uma hidrólise ácida para retirar impurezas como o catalisador e ácidos graxos para, posteriormente, realizar testes de purificação desta glicerina com diferentes adsorventes comerciais: carvão ativado, argila bentonita e atapulgita. No processo de adsorção, foram realizados 26 experimentos, utilizando diferentes massas de carvão ativado (0,05, 0,1 e 0,3 g) e 10 g de glicerina, obtendo proporções de 0,5%; 1% e 3% m/m de carvão ativado/glicerina. Estas misturas foram mantidas sob agitação e aquecimento a 80 °C em um banho de óleo de silicone nos tempos de 30 minutos, 1 h, 2 h e 3h. Posteriormente, foi realizada uma filtração a vácuo para separar a glicerina purificada do carvão ativado. Os procedimentos de purificação da glicerina pré-purificada com bentonita e

atapulgita foram similares ao descrito com carvão ativado, porém em porcentagens (m/m) diferentes devido às características de cada adsorvente. A bentonita teve adição de 1% e 5% m/m bentonita/glicerina e a atapulgita de 1%, 3% e 5% m/m atapulgita/glicerina. A pré-purificação foi satisfatória porque aumentou a pureza da glicerina em 10% e eliminou vestígios de catalisador e ácidos graxos livres. O melhor teor de glicerol foi obtido utilizando 3% de carvão ativado (m/m carvão/glicerina) em um tempo de 1 hora de agitação e aquecimento a 80 °C (95,8%). Dentre os vários adsorventes, o carvão ativado é o que mais se destaca em ser o mais adequado para a purificação da glicerina. Os dados experimentais não foram ajustados à modelos matemáticos e não foi realizado estudo termodinâmico.

Lopes *et al.* (2014) apresentaram uma rota de purificação de glicerina obtida em processo de transesterificação de óleo de soja residual e gordura animal. Inicialmente, a glicerina bruta foi submetida a processos de pré-purificação através de lavagem com solvente, acidificação e neutralização, seguida de purificação com carvão ativo. Foi utilizado carvão ativado granular para a remoção de pigmentos, odor, e para adsorver parte dos possíveis íons metálicos presentes. Os ensaios foram realizados em sistema batelada adicionando-se 50 mL da solução de glicerina a cerca de 3,0 g de carvão ativado e deixando sob agitação magnética por 1 h. A remoção do carvão ativado da solução foi feita por filtração a vácuo. O processo de pré-purificação foi eficaz para remoção de ácidos graxos livres, sais e impurezas que conferem cor e odor à glicerina bruta. O pré-tratamento foi eficaz na redução de até 86,34 % (amostra proveniente do óleo de soja novo), para o caso da cor. O processo de adsorção com carvão foi eficiente na remoção de sais e de pigmentos que não foram removidos na pré-purificação, obtendo uma pureza de 89,99%. Não foram realizados estudos cinético e termodinâmico.

Uliana *et al.* (2014) estudaram a aplicação da argila bentonita fixada na forma de pó sobre a superfície de polietileno de alta densidade como adsorvente para a purificação de um resíduo de glicerina com acidez inicial de 0,84 mgKOH/g. Pellets com argila foram produzidos utilizando um rota-evaporador com controle de temperatura e agitação. Posteriormente, preparou-se uma solução do resíduo de glicerina em água destilada para a realização de ensaios de adsorção em batelada com os pellets recobertos com argila. Determinou-se o índice de acidez por titulação e este foi o parâmetro utilizado para verificar a eficiência do processo de adsorção para purificação. Os experimentos em batelada foram conduzidos à temperatura ambiente, em erlenmeyers de 100 mL, aos quais foram adicionados uma determinada massa de adsorvente (argila/polietileno) e um volume de glicerol P.A. com concentração de ácido graxo de 3% e 5% tanto puro quanto diluído em água destilada na proporção de 1:4. O contato entre o adsorvente e o adsorvato foi realizado através de agitação com “shaker” por 24 h, retirando amostras do líquido sobrenadante para a realização de análise do índice de acidez. Com os resultados obtidos nesse trabalho, pode-se verificar que o adsorvente utilizado para a redução da acidez de amostras de glicerina apresentou um bom desempenho. Ao se partir de um resíduo industrial com índice de acidez de 0,840 mgKOH/g, obteve-se ao final do processo um índice de acidez de 0,478 mgKOH/g; o resíduo diluído em água apresentou ao final um índice de acidez ainda mais baixo de 0,294 mgKOH/g. Os autores não realizaram estudos cinético e termodinâmico.

Dhabhai *et al.* (2016) exploraram um procedimento sequencial para purificação do glicerol bruto que incluiu saponificação, acidificação, neutralização, filtração por membrana, extração com solvente e por fim, adsorção com carvão ativado. Após a realização dos procedimentos de pré purificação, as amostras de glicerina bruta sofreram tratamento com carvão ativado para remoção total da cor e outras impurezas. Os experimentos foram realizados utilizando 100 g de carvão para 1 L de glicerol, agitação constante por 30 min e a temperatura ambiente. Obteve-se após os experimentos, uma glicerina com pureza de 97,5% e remoção da água, metanol, sal e cor, além de possível remoção dos ácidos graxos tais como

ácido láurico e mirístico. Como os experimentos de adsorção foram realizados a temperatura ambiente durante 30 min, não foram realizados estudos cinético e termodinâmico.

Na Tabela 5 são listados resumidamente os principais parâmetros e condições operacionais discutidas anteriormente para purificação do glicerol pelo processo de adsorção.

Tabela 5 – Principais estudos do processo de adsorção de 2008 a 2016

Autores	Tratamento/ Adsorventes	Condições operacionais	Resultados
Sena, 2008	Pré-tratamento e adsorção com carvão ativado e argila esmectita	Temperaturas de 30 e 50 °C 1 h de agitação a 250 rpm 1 g de adsorvente para 100 g de solução de glicerol	Tempo de equilíbrio em 10 min de adsorção. Melhor resultado com carvão ativado a 50 °C – 97,88%.
Ferreira, 2009	Pré-purificação e adsorção com carvão ativado	Temperatura ambiente 15 h de contato sem agitação 0,1 a 5 g de adsorvente em 30 ml de glicerol	Tempo de equilíbrio de 1 h 3 g de carvão foram suficientes Remoção da cor e pureza de 76,8%
Viesser, 2010	Pré-purificação química, adsorção com carvão ativado e argila bentonita	Temperatura de 80 °C Tempo de contato de 0,5; 1 e 2 h 1, 3 e 5% de adsorvente na solução	1% de bentonita com 2 h de adsorção= 85% 5% de carvão com 0,5 h= 86,5%. Não houve remoção total da cor
Manosak <i>et al.</i> , 2011	Pré-tratamento químico e adsorção com carvão ativado comercial	Temperatura ambiente 200 rpm por 3 h Razões de 40 a 200 g carvão por L de glicerol.	Remoção da cor 96,2% de pureza na dose de 200 g de carvão.
Mota <i>et al.</i> , 2012	Adsorção com carvão ativado, sílica gel e alumina	Temperatura de 40 a 80 °C 0,1 a 2 g de adsorvente em 100 g de solução. 250 rpm de 0 a 60 min	95,46% de pureza com carvão a 2% e 60 min de contato a 40 °C
Hunsom e Autthanit, 2013	Pré-tratamento e adsorção com carvões ativados derivados de lamas de depuração	Temperatura ambiente 1 g de carvão para 15 ml glicerol Agitação a 250 rpm por 90 min	80% de glicerol puro e clarificação da solução.
Hunsom <i>et al.</i> , 2013	Extração com solvente e adsorção com carvão ativado	Temperatura ambiente Faixa de 33 a 67 g de carvão por L de glicerol 200 rpm	Remoção da cor e obtenção de 99% de pureza com dose de 67 g/L de carvão.
Souza, 2013	Pré-tratamento e adsorção com carvão ativado, argila bentonita e atapulgita	80 °C, 3 h de agitação 10 g de glicerol e variação de 0,05; 0,1 e 0,3 g de adsorvente	95,8% de glicerol puro com carvão ativado a 3% em 1 h de contato.
Lopes, 2014	Pré-purificação e adsorção com carvão ativado granular	Temperatura ambiente 50 ml de glicerol/ 3 g de carvão Agitação magnética por 1 h	89,99% pureza e remoção da cor.
Uliana <i>et al.</i> , 2014	Adsorção com argila bentonita de solução de glicerina P.A. e ácidos graxos	Temperatura ambiente Agitação por 24 h Solução com 3 e 5% de ácidos graxos	Redução da acidez de 0,840 para 0,294 mgKOH/g
Dhabhai <i>et al.</i> , 2016	Tratamento químico, filtração por membrana e adsorção com carvão ativado	Temperatura ambiente 1% de carvão na solução 30 min de contato	97,5% de pureza Remoção de água, metanol, sal e cor.

2.7 Conclusões da revisão bibliográfica

Após a pesquisa sobre os estudos e experimentos realizados para purificação do glicerol bruto, foi observado que não existem na literatura estudos de adsorção do glicerol com terra diatomácea e a argila Pure-Flo Supreme B81. A maior eficiência de adsorção dos contaminantes do glicerol, na maioria dos trabalhos, foi encontrado com carvão ativado, o adsorvente mais utilizado industrialmente.

A pré-purificação do glicerol para remoção de sais e ácidos graxos do glicerol antes do processo de adsorção foi realizada na maioria dos trabalhos. Somente Mota *et al.* (2012) realizaram diretamente a adsorção sem o pré-tratamento.

O processo de adsorção é normalmente espontâneo e todos os trabalhos foram realizados em batelada e pressão atmosférica. No geral, o tempo de equilíbrio da adsorção é de 1 h. O menor valor encontrado para teor de glicerol/pureza foi de 76,8%.

Com isso, nesta dissertação foram escolhidos como adsorventes a argila Pure-Flo Supreme B81, terra diatomácea e carvão ativado para efeito de comparação entre eles. Não foi realizado um pré-tratamento da solução de glicerol, com intuito de minimizar os custos e maximizar o tempo dos experimentos, bem como avaliar a eficiência da adsorção na remoção dos contaminantes. Para otimização dos experimentos do glicerol bruto, foi realizado, previamente, a avaliação da influência dos contaminantes presentes no glicerol através de adsorção com um solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja, seguindo um planejamento experimental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os materiais utilizados e a metodologia adotada nos experimentos. Também são apresentadas as análises realizadas para a caracterização do glicerol bruto, dos materiais adsorventes e as unidades experimentais em modo batelada. Os aparatos experimentais foram montados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LTAB/UFRRJ) para estudar o comportamento do processo de adsorção dos contaminantes do glicerol.

3.1 Materiais

A glicerina bruta, utilizada como matéria-prima do estudo, foi obtida como subproduto da produção de biodiesel de óleo residual em uma planta piloto, doada pelo Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG)/COPPE/UFRJ.

Os solventes utilizados para preparar todas as soluções utilizadas neste trabalho foram: periodato de sódio, indicador azul de bromofenol, fenolftaleína P.A., glicerina P.A., etanol (99,8% de pureza), álcool isopropílico (99,8% de pureza), tetracloreto de carbono P.A., reagente de Wijs, iodeto de potássio P.A., tiosulfato de sódio P.A., solução indicadora de amido e ácido clorídrico P.A. Todos esses reagentes foram adquiridos pela empresa VETEC QUÍMICA FINA Ltda. (Rio de Janeiro, RJ). O acetato de amônio e a acetilacetona foram adquiridos pela empresa LOBA CHEMIE PVT. Ltda. (Índia). Água destilada e óleo de soja comercial.

Os adsorventes utilizados foram: carvão ativado, adquirido pela empresa VETEC QUÍMICA FINA Ltda., argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, uma matéria prima de hormita e esmectita, material adequado para o processo de branqueamento de óleos vegetais, remoção de sabão, fosfolipídeos e transportadora de ácidos, adquirida na empresa ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS Ltda. e terra diatomácea, um material adsorvente residual resultante do processo de filtração da cerveja, composta basicamente por sílica hidratada, com características filtrantes e adsorventes, adquirida como resíduo de uma indústria cervejeira.

3.2 Metodologia Experimental

O desenvolvimento experimental compreendeu as seguintes etapas: tratamento térmico dos adsorventes; caracterização do adsorvente quanto à sua constituição física; caracterização físico-química do glicerol bruto; experimentos de adsorção de glicerina P.A. e óleo de soja comercial, seguindo um planejamento experimental; cálculo dos parâmetros termodinâmicos e das isotermas de adsorção, experimentos de adsorção do glicerol bruto e, por fim a caracterização físico-química da glicerina purificada. A Figura 10 apresenta o fluxograma resumindo as etapas experimentais que serão detalhadas a seguir.

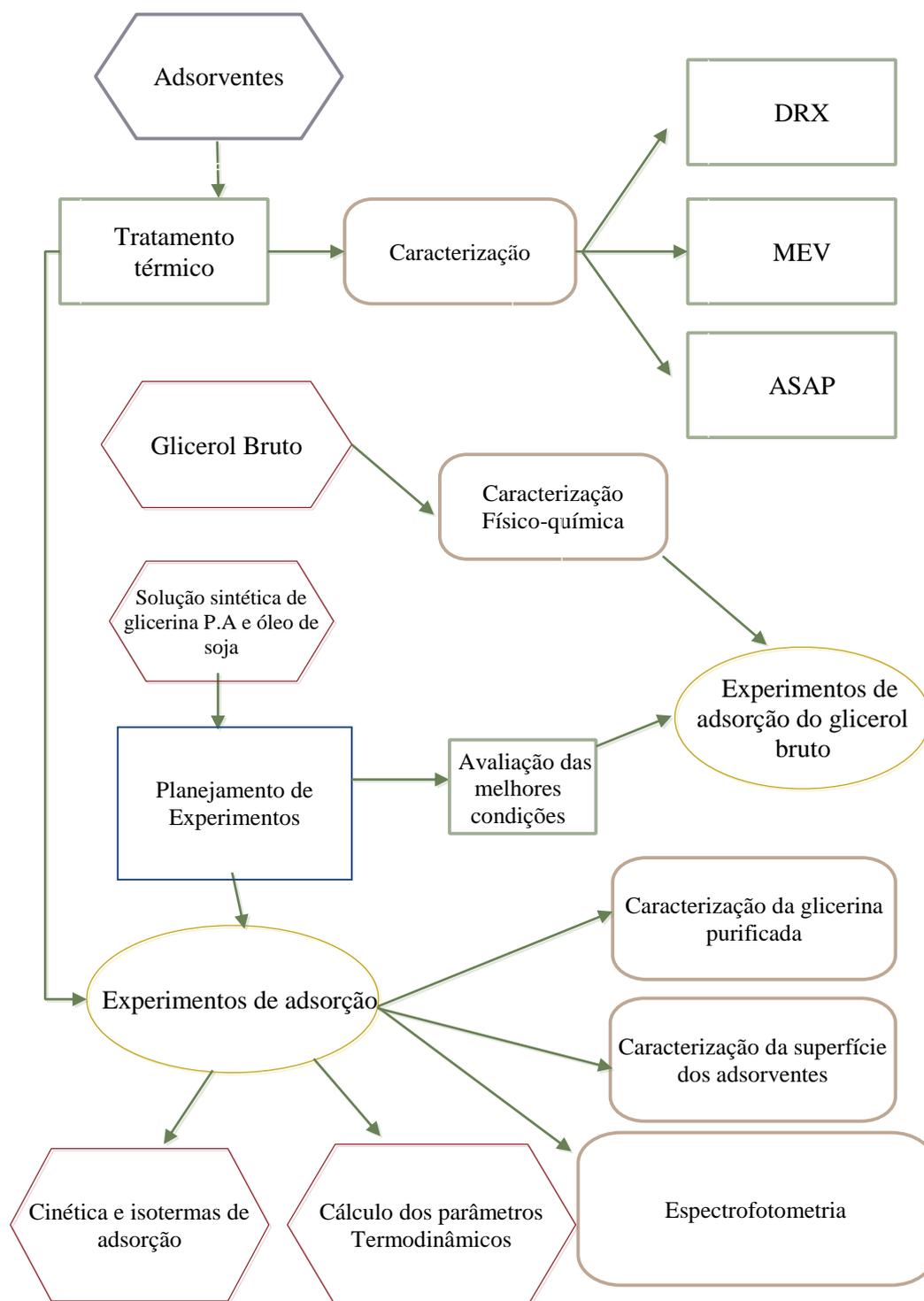


Figura 10 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas nessa dissertação.

3.2.1 Tratamento do material adsorvente

Os adsorventes utilizados nos experimentos, receberam um tratamento térmico prévio com o intuito de melhorar sua capacidade adsorvente. A argila PureFlo e o carvão ativado foram secos em estufa (DeLeo, tipo A35E), durante 24 horas à 105 °C, visto que a umidade é um fator limitante para o processo de adsorção (OLIVEIRA, 2001).

Já a terra diatomácea, obtida como resíduo de filtração de cerveja, sofreu uma calcinação a 800 °C em mufla (Quimis, modelo Q318S25T), com o objetivo de eliminar a matéria orgânica presente em sua estrutura, bem como buscar ativação da superfície do material.

3.2.2 Experimentos de adsorção

3.2.2.1 Escolha do planejamento experimental

Testes iniciais de glicerina P.A. e óleo de soja foram realizados com o intuito de verificar a influência da concentração de glicerina na solução e a ocorrência de competição entre a glicerina e os contaminantes no processo de purificação por adsorção. Para tanto, foram avaliadas as condições através de um delineamento fatorial fracionado (DFF), com o intuito de otimizar o procedimento analítico e determinar as melhores condições operacionais, bem como as variáveis significativas do processo de adsorção. Foi utilizado um planejamento para os 3 adsorventes, carvão, terra diatomácea e argila PureFlo separadamente, para avaliação da eficiência e comparação entre eles.

O objetivo do planejamento experimental é medir a variação na resposta quando se muda o nível de cada fator, enquanto se mantém os níveis dos outros fatores fixos. Tais mudanças nas respostas são causadas pelos efeitos principais e/ou efeitos de interação entre os fatores. Além disso, o DFF possui características interessantes para a busca do ponto de resposta ótima, minimizando custos, tempo, mão de obra e maximizando rendimento.

As variáveis independentes analisadas estatisticamente foram: temperatura, concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente, vistos como fatores importantes para o processo, conforme mostrado na Tabela 6. A variável dependente foi a porcentagem de glicerol final de cada ensaio, que será mais detalhada nos resultados e discussões.

O DFF foi aplicado à metodologia de superfície de resposta (MSR) 2^3 com 8 ensaios e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos para cada adsorvente. Os experimentos foram realizados segundo uma matriz de planejamento, ilustrada na Tabela 7.

Tabela 6 - Variáveis e níveis estudados no planejamento 2^3

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Temperatura (°C)	25	32,5	40
Quantidade de adsorvente (g)	1,2	1,8	2,4
Concentração (% inicial de glicerol)	30	50	70

Tabela 7 - Matriz do planejamento experimental 2^3

	Temperatura	Concentração inicial de glicerol	Quantidade de adsorvente
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.2.2.2 Experimentos de adsorção com Óleo de soja + Glicerina P.A.

Como mencionado anteriormente, foram realizados testes preliminares de adsorção utilizando soluções de glicerina P.A. com óleo de soja, com os três adsorventes, seguindo um delineamento fatorial fracionado em relação às variáveis temperatura, quantidade de adsorvente e concentração de glicerol. O tempo de adsorção foi definido em 30 min.

Nesses experimentos, foram utilizados erlenmeyers de 125 mL, cada um contendo a quantidade de material adsorvente, de acordo com o ponto do planejamento (carvão ativado, argila Pure Flo e terra diatomácea) e 30 g de solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja, foram colocados no “shaker” à temperatura de interesse e agitação de 250 rpm. Em seguida, o conteúdo de cada frasco foi filtrado (papel de filtro quantitativo VETEC) utilizando-se uma bomba de vácuo. Alíquotas foram retiradas no tempo pré-determinado de 30 min para serem analisadas a fim de se obter a concentração de glicerol no equilíbrio.

As amostras purificadas foram avaliadas quanto ao percentual de remoção de impurezas por espectrofotometria na região do UV/visível seguindo a norma ASTM E169-04, que será detalhada posteriormente.

Nos experimentos de adsorção utilizou-se a aparelhagem mostrada na Figura 11. O aparato experimental era composto de um banho ultra termostático (LAB 100-SKO180-Pro4) com controle de temperatura e um sistema de agitação (Orbital Digital Shaker-Daiki-80-283).



Figura 11 - Aparato experimental usado nos ensaios em batelada, sendo: (1) erlenmeyers com solução glicerol/adsorvente; (2) mesa agitadora, (3) banho termostático.

3.2.2.3 Experimentos para análise cinética e termodinâmica

Após a realização dos experimentos preliminares com óleo de soja e glicerina P.A. e de posse dos melhores resultados e condições analisadas através do planejamento, foram realizados experimentos de adsorção da solução sintética, com os mesmos adsorventes em separado. Para avaliar a eficiência, variou-se o tempo de contato entre a solução e os adsorventes, assim como a temperatura, a fim de estudar a cinética e termodinâmica de adsorção. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Foram realizados, preliminarmente, ensaios de cinética para a determinação da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes. Nesses ensaios, erlenmeyers de 125 mL, cada um contendo aproximadamente 2,5 g de material adsorvente (carvão ativado, argila Pure Flo e terra diatomácea) e 30 g de solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja, foram colocados no “shaker” à temperatura de 40 °C e agitação de 250 rpm. Em seguida, o conteúdo

de cada frasco foi filtrado (papel de filtro quantitativo VETEC) utilizando-se uma bomba de vácuo. Alíquotas foram retiradas de 10 em 10 min para serem analisadas a fim de se obter a concentração de glicerol no equilíbrio.

Após a determinação do tempo de equilíbrio, seguiu-se com os experimentos de adsorção da solução sintética utilizando os melhores resultados do planejamento para concentração e quantidade de adsorvente, com os mesmos adsorventes, diferentes tempos de residência variando de 15 a 60 min, e diferentes condições de temperatura (25, 32,5 e 40 °C).

O procedimento experimental ocorreu da mesma forma do teste anterior, onde 30 g de solução de glicerina/óleo de soja em contato com o adsorvente era adicionado ao banho termostático. Amostras líquidas eram retiradas de 15 em 15 min, de forma a garantir que houvessem dados suficientes para o estudo cinético e que o equilíbrio fosse atingido. Os valores dos demais parâmetros (concentração e quantidade de adsorvente), foram fixados em seu ponto ótimo, de acordo com os resultados dos experimentos preliminares. A porcentagem de remoção das impurezas da glicerina foi realizada por espectrofotometria na região do UV/visível, assim como os testes anteriores.

3.2.2.4 Experimentos de adsorção do glicerol bruto

Simulando um caso real com o glicerol bruto obtido da produção de biodiesel, foram realizados experimentos de adsorção para purificação do glicerol utilizando os três adsorventes. Os experimentos foram realizados seguindo os melhores resultados e condições operacionais dos experimentos anteriores, realizados com solução sintética.

O procedimento experimental foi o mesmo do experimento anterior, onde 30 g de solução de glicerol em contato com adsorvente era adicionado ao banho termostático. Amostras líquidas eram retiradas em tempos pré-determinados.

A determinação da eficiência do processo de adsorção foi aferida analisando o teor de glicerina livre pelo método do periodato de sódio por titulação e pelo método analítico por leituras de absorbância, através de uma curva de calibração, em espectrofotômetro UV/Vis, que serão descritos posteriormente.

3.2.2.5 Porcentagem de remoção das impurezas por análise em espectrofotometria no UV/visível (ASTM E169 – 04-2004).

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese Orgânica do Departamento de Química da UFRRJ, utilizando um espectrofotômetro (SHMADZU, modelo UV mini 1240 UV-Vis).

Uma varredura inicial de comprimento de onda foi feita para determinar o pico de maior absorção. Respeitando a condição de diluição estipulada por Lambert-Beer e fazendo as leituras, em triplicata, em espectrofotômetro utilizando medidas de comprimento de onda na faixa de 255 a 340 nm, na qual as soluções de interesse absorveram com maior intensidade, pode-se realizar as medições de absorvância relativas às amostras de cada ensaio. Baseando-se nesta varredura, o comprimento de onda estudado foi de 279 nm.

Foi medida a absorbância da glicerina (VETEC) com pureza mínima de 99% e da solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja. Posteriormente, foi feita a análise da amostra de glicerina após o processo de adsorção.

O percentual de remoção de impurezas foi calculado pela Equação 9:

$$\% = \frac{(A - C) \cdot (Y - X)}{(B - C) \cdot (100 - X)} \cdot 100 \quad (9)$$

sendo A a absorvância das amostras de glicerina purificada; B a absorvância da glicerina P.A.; C a absorvância da solução sintética; X o teor de pureza da da solução sintética; Y o teor de pureza da glicerina P.A.

3.2.3 Caracterização dos adsorventes

Para a caracterização dos três adsorventes, antes e após a adsorção, utilizou-se as técnicas de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Laboratório de Química da Madeira, no Instituto de Florestas/UFRRJ, difração de raio-X (DRX) e analisador de fisissorção realizadas no Laboratório de Catálise/DEQ/IT/UFRRJ.

O MEV foi realizado para a caracterização morfológica e estrutural da superfície dos materiais puros. As micrografias foram obtidas utilizando um MEV (Hitach-TM 3000). Este procedimento fornece imagens digitais da superfície do material, informações semi-quantitativas sobre a formação de poros e comportamento do adsorvato na sua superfície.

Os adsorventes foram analisados por difração de raios X, com o intuito de verificar sua composição química e estrutural. Utilizou-se o aparelho Rigaku Miniflex II operando a 30 kV e 15 mA. A verificação foi realizada normalmente de $1,0$ a 10° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos.

As propriedades físicas dos adsorventes, como área e o volume específico de poros, e caracterização textural das amostras, foram investigadas empregando-se a técnica de fisissorção de N_2 no equipamento ASAP 2020 da Micrometrics. Nesta análise, foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, que é a temperatura de condensação do N_2 . As isotermas foram analisadas pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller), para obter área superficial (BRUNAUER, 1938); BJH (Barrett - Joyner e Halenda), para se obter o volume de mesoporos total (BARRET, 1951) e o método t-plot para se obter o volume de microporos. Em uma análise típica, cerca de 0,3 g do material adsorvente foi pré-tratado a 300°C por 12 horas sob vácuo, de modo a remover água ou impurezas voláteis fisissorvidas nos poros das amostras, antes das medidas de fisissorção de N_2 .

3.2.4 Caracterização da glicerina bruta

3.2.4.1 Análise do índice de acidez

Os ácidos graxos (AG) participam da constituição dos mono, di e triglicerídios, principais constituintes dos óleos e gorduras. São ácidos carboxílicos de cadeias longas e insaturadas. A análise do índice de acidez tem como objetivo determinar a quantidade de ácidos graxos livres presentes na solução de glicerol em mg de base necessária para neutralizar 1 g de amostra. O teor de ácidos graxos livres indica o grau de hidrolização das gorduras devido à ação da água, temperatura e outros fatores.

Para a determinação do índice de acidez (I.A.) seguiu-se a metodologia recomendada pela AOCS (Ca 5-40) com pequenas adaptações, utilizadas por Medeiros et al. (2015). O método consiste na pesagem de 0,5 g da amostra de glicerina, adição de 25 mL de água e manutenção da agitação até a amostra estar completamente diluída. Em seguida, adiciona-se 1 mL de fenolftaleína 1% e titula-se com solução de hidróxido de sódio $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ até o surgimento da coloração rósea permanente. Concomitante às análises, foi precedido um teste em branco, somente com a presença de água e indicador para minimização de erros experimentais. O índice de acidez é expresso em mg de hidróxido de potássio por g de amostra e foi calculado pela Equação 10:

$$I.A. = \frac{(V - Vb).M.40}{m} \quad (10)$$

sendo V o volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação das amostras (mL); Vb o volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco (mL); M a molaridade da solução de hidróxido de sódio e m a massa da amostra, em g.

3.2.4.2 Índice de iodo – Método de Wijs

O índice de iodo avalia o grau de insaturação do produto. Quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados na composição do glicerol, maior é o índice de iodo. O método utilizado na determinação do índice de iodo baseia-se na quantidade de iodo (g) absorvido por 100 g de óleo ou gordura.

O procedimento consistiu na pesagem analítica de uma quantidade de amostra (0,2 g) em frasco erlenmeyer de 250 mL, adição de 10 mL de tetracloreto de carbono, com auxílio de proveta, e agitação até completa dissolução da amostra. Adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs, aproximadamente 0,2 N e manteve-se tudo sob agitação. A solução foi deixada em repouso, no escuro, por 30 minutos. Adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio a 15% e 50 mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até coloração levemente alaranjada; em seguida, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido a 0,5% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida paralelamente. O índice de iodo é obtido através da Equação 11.

$$I.I. = \frac{(B - A).M.f.12,69}{p} \quad (11)$$

sendo B o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL); A o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL); M a molaridade da solução de tiosulfato de sódio; f o fator de correção da normalidade e p o peso da amostra em g.

3.2.4.3 Teor de glicerol – Método AOCS Ea 6-94 (1998)

A medida do teor de glicerol foi realizada utilizando-se o método do periodato de sódio. Esse método baseia-se na clivagem oxidativa da glicerina na presença do periodato, produzindo duas moléculas de formaldeído, uma molécula de ácido fórmico e duas de iodato, de acordo com a reação química apresentada a seguir:



Uma medida do iodato formado pela reação permite a determinação da concentração de glicerina na amostra por titulação ácido-base.

O método consiste na diluição da amostra previamente pesada (0,4 g) em 50 mL de água destilada, adição de 5 à 7 gotas de indicador azul de bromotimol P.A., acidificação com ácido sulfúrico (0,2 N) até pH 4, neutralização com hidróxido de sódio (0,05 N) até coloração azul e adição de 100 mL de periodato de sódio P.A. (60 g/L). A amostra foi mantida no escuro por 30 minutos, onde foram então adicionados 10 mL de etilenoglicol e a mesma foi mantida no escuro por mais 20 minutos. A amostra foi então diluída a volume de 300 mL com água destilada e a titulação realizada com solução de hidróxido de sódio (0,125 N), sob agitação magnética, com auxílio de pHmetro (MS TECNOPON, modelo mPA210) para determinação

do pH final de titulação de 6,5 para o branco e 8,1 para a amostra (FERREIRA, 2009). O percentual de glicerol na amostra foi então determinado pela Equação 12.

$$\text{Glicerol}(\%) = \frac{9,209 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (12)$$

sendo V_1 o volume de NaOH gasto para titulação da amostra (mL); V_2 o volume de NaOH gasto para titulação do branco (mL); N a normalidade da solução de NaOH utilizada para titular e m a quantidade de amostra, g.

3.2.4.4 Teor de glicerol - EN 14106:2003

Outro método analítico, utilizado para determinar o teor de glicerol das amostras, foi realizado seguindo a norma EN 14106:2003, fazendo-se uso do método do periodato de sódio e envolve, primeiramente, a construção de uma curva de calibração utilizando padrões de glicerina P.A. em um espectrofotômetro UV/Vis (BONDIOLLI e BELLA, 2005). Este método baseia-se na clivagem oxidativa da glicerina na presença do periodato, onde o glicerol existente na glicerina bruta é convertido em 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina e, desta forma, a sua concentração pode ser determinada através da leitura em espectrofotômetro de UV/Visível, com a ajuda de uma curva de calibração construída previamente.

Em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 150 mg da glicerina P.A. e completou-se o volume com solução etanol/água (1:1). Em seguida, transferiu-se 1 mL da solução de glicerina P.A. recém preparada para um balão de 100 mL e completou-se da mesma maneira o volume com a solução de solvente, originando a solução de trabalho de glicerol.

Para a preparação da curva de calibração, foram tiradas alíquotas de 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,00 mL da solução de trabalho de glicerol e transferidas para tubos de ensaio de 5 mL e diluídas para 2 mL com a solução etanol/água, resultando em amostras de concentrações de 0,0037; 0,0075; 0,0112; 0,015; 0,0187; 0,0225; 0,0263; 0,03 mg.mL⁻¹, respectivamente. Em seguida, adicionou-se a cada tubo 1,2 mL de solução de periodato de sódio 10 mmol.L⁻¹. Agitou-se a mistura por 30 segundos. Em seguida, acrescentou-se 1,2 mL de solução de acetilacetona 0,2 mol.L⁻¹ e colocou-se os tubos num banho termostático a 70 °C durante 1 minuto sob agitação manual. Passado este período, os tubos foram imediatamente resfriados através da imersão dos mesmos num frasco contendo água a 20-25 °C. Posteriormente, realizou-se a leitura destas amostras em um espectrofotômetro UV/Vis (FEMTO Cirrus 60SA), no comprimento de onda de 410 nm.

A determinação do teor de glicerol nas amostras de glicerina bruta e purificada foram determinadas da mesma forma da curva padrão. No entanto, as alíquotas das amostras a serem colocadas nos tubos de ensaio, no início do procedimento, foram 2,00 mL para as amostras de glicerina bruta e 1,00 mL para glicerina purificada.

3.2.4.5 Determinação do Potencial Hidrogeniônico

A medida do pH foi realizada segundo a norma ASTM D – 1293-99 (2005), utilizando um pHmetro (MS TECNOPON, modelo mPA210). Após calibrar o equipamento, com soluções tampão de pH 4 e pH 7, usou-se uma alíquota de 30 mL da amostra para medir o pH.

3.2.4.6 Teor de sabão

O procedimento de determinação dos sabões fundamentou-se no método Cc 17-95 da AOCS, com pequenas alterações citadas a seguir (VIESSER, 2010).

Para a determinação dos sabões pesou-se 5 g da amostra de glicerina em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se, ao mesmo frasco, 1 mL de água deionizada e 6,2 mL de solução indicadora. Agitou-se vigorosamente a fim de observar o aparecimento de uma coloração de verde a azul, indicativa da existência de sabões. Em seguida, as amostras foram tituladas lentamente com solução de ácido clorídrico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ até a viragem de azul/verde para amarelo permanente. Simultaneamente, desenvolveu-se um teste em branco, sem a presença de glicerina. Os ensaios foram realizados em duplicata para cada amostra. A solução indicadora utilizada neste método foi composta por uma mistura de 0,5 mL de indicador azul de bromofenol com 100 mL de solução aquosa de acetona 98%.

O cálculo do teor de sabão (T.S.) foi realizado pela Equação 13:

$$T.S. = \frac{(V - V_b).M.304,4}{m} \quad (13)$$

sendo T.S. o teor de sabão representado pela unidade corresponde de PPM de oleato de sódio; V o volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação das amostras (mL); V_b o volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL); M a molaridade da solução de ácido clorídrico e m a massa da amostra, em g.

3.2.4.7 Umidade

Para estimar a quantidade de água nas amostras de glicerina, utilizou-se o método gravimétrico. O método consiste em pesar 10 g da amostra em placas petri, e colocá-las em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, durante uma hora. Em seguida, as amostras são retiradas da estufa e colocadas em um dessecador até resfriar. Depois disso, as amostras são pesadas (OHLWEILER, 1981).

O procedimento é repetido até se obter peso constante. A diferença entre a massa da amostra inicial e a final é a massa de água.

3.2.4.8 Densidade

A medida experimental da densidade foi realizada através de um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), com $\pm 0,0001 \text{ g.cm}^{-3}$ de incerteza.

3.2.4.9 Viscosidade

A viscosidade é a medida da expressão da resistência do fluido ao escoamento, ou seja, ao deslocamento de parte de suas moléculas sobre moléculas. A medição da viscosidade foi realizada em um viscosímetro FANN 35 A, do tipo rotativo de cilindros coaxiais, localizado no Laboratório de Escoamento de Fluidos DEQ/IT/UFRRJ.

Nesse viscosímetro, o sistema couette é aplicado aos cilindros, isto é, o cilindro externo gira enquanto o interno permanece parado. O cilindro gira a uma velocidade (em rpm) constante e pré-selecionada, gerando uma força de arraste que é transmitida pelo fluido e age sobre o cilindro interno. O cilindro interno está conectado a uma mola de torção, que ao ser tensionada fornece um ângulo de torção na escala (em graus) do equipamento.

A viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento são funções dos parâmetros de projeto do viscosímetro: constante de torção da mola, altura equivalente de imersão e raios dos cilindros interno e externo. Desta forma, de acordo com as dimensões e propriedades do viscosímetro, a viscosidade aparente pode ser obtida pela Equação 14.

$$\mu_{ap} = \frac{300\varphi}{w} \quad (14)$$

sendo w a velocidade de rotação em rpm e φ o ângulo de torção fornecido pelo equipamento.

3.2.4.10 Índice de Refração (ASTM D1747-99)

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade no interior da substância. É empregado para caracterizar principalmente gorduras, óleos graxos, ceras, açúcares e solventes orgânicos, bem como para identificar certos fármacos. O índice de refração é determinado em função da luz de sódio no comprimento de onda 589,3 nm (raia D) e à temperatura de $20 \pm 0,5$ °C. A calibração é feita com água destilada, cujo índice de refração é 1,3330 a 20 °C.

Usou-se 0,5 mL de amostra para cobrir toda a superfície do prisma e esperou-se cerca de 3 minutos até o alcance do equilíbrio na temperatura do ensaio (20 °C). O índice de refração da glicerina 99% deve ser de 1,4746 (FARMACOPEIA HOMEOPATICA BRASILEIRA, 2002).

3.2.4.11 Teor de cinzas

O teor de cinzas pode fornecer informações importantes sobre a quantidade de catalisador utilizada no processo de transesterificação. A maior parte dos catalisadores utilizados no processo de produção de biodiesel permanece na fase glicerínica da reação e, quando calcinados na mufla, permanecem na forma de sais, principalmente a base de sódio ou potássio.

O procedimento para a análise das cinzas foi de acordo com Esteves (1995) e consistiu na pesagem de 5 g da amostra de glicerol, previamente mensuradas em cadinhos de porcelana. As amostras foram colocadas em forno mufla (Fornitec) à 550 °C, até que não houvesse mais pontos pretos no resíduo calcinado. Os cadinhos foram retirados da mufla e colocados no dessecador para esfriar por pelo menos 30 minutos, para mensurar a massa novamente e calcular o percentual de cinzas, determinado pela Equação 15:

$$\%Cinzas = \frac{N.100}{P} \quad (15)$$

sendo N o peso em gramas de cinzas (diferença entre os pesos da cápsula com amostra e a cápsula vazia) e p o peso em gramas da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados encontrados, como a caracterização dos materiais adsorventes e glicerol bruto, análise do planejamento experimental envolvendo os parâmetros operacionais de purificação da glicerina, apresentação dos dados cinéticos e termodinâmicos, bem como análises de caracterização do glicerol purificado, e as respectivas discussões acerca dos fatos apresentados.

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Propriedade dos adsorventes

Para o conhecimento das características dos materiais adsorventes, é de extrema importância a construção de uma isoterma de adsorção com o objetivo de obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por amostra de sólido, variando-se a pressão parcial do gás e mantendo a temperatura constante e desta forma, obtém-se a isoterma de adsorção/dessorção. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás, que é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA *et al.*, 2001). O ponto de equilíbrio da adsorção física é rapidamente alcançado e é reversível, sendo possível remover o gás pelo simples abaixamento da pressão. Já na adsorção química, há uma condição de irreversibilidade da adsorção.

Nas Figuras 12, 13 e 14 encontram-se as isotermas de adsorção/dessorção a 77 K dos materiais adsorventes utilizados.

A Figura 12 mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 relativa à argila, onde se pode visualizar a presença de pequenos incrementos com o aumento da pressão relativa e um ciclo de histerese entre a curva de adsorção e dessorção, resultado de uma pequena interação entre adsorvato-adsorvente, característica de adsorventes porosos. De acordo com Gregg e Sing (1982), tal comportamento observado para a argila clarificante é característico de sólidos mesoporosos.

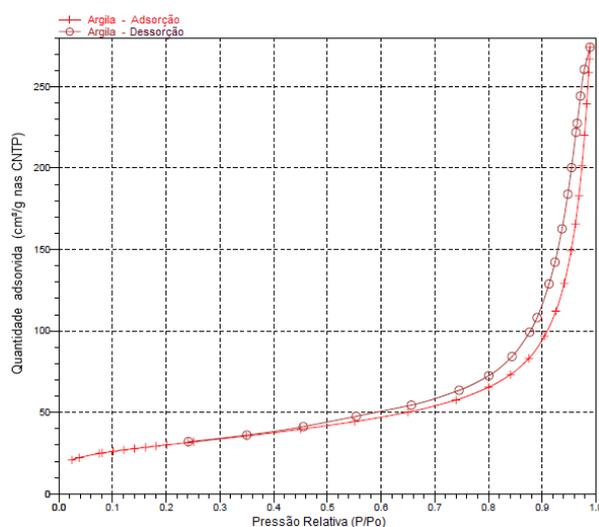


Figura 12 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77 K obtida para a argila clarificante.

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra de terra diatomácea é apresentada na Figura 13, e mostra que a quantidade de N_2 adsorvida sofre um decréscimo

com o aumento da pressão relativa até um ponto no qual apresenta um rápido crescimento. Não houve concordância entre a isoterma de adsorção e dessorção, ou seja, a adsorção na terra diatomácea caracteriza-se por ser um processo irreversível, típico de uma adsorção química.

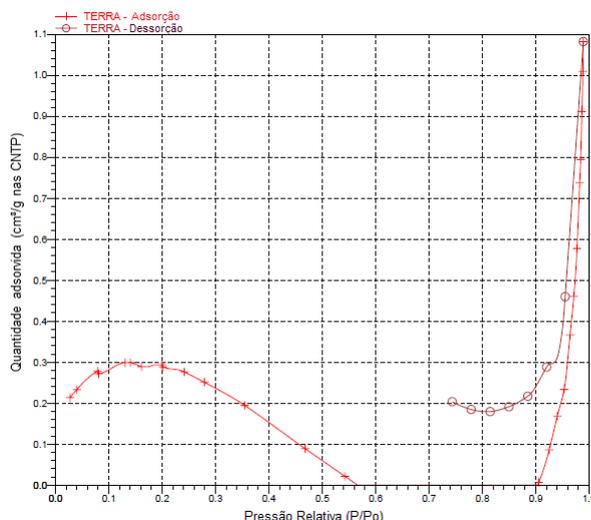


Figura 13 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para a terra diatomácea.

Na Figura 14 é apresentada as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra de carvão ativo. Observa-se um comportamento de isotermas do tipo II, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, em que pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar em pressões relativas inferiores à unidade. Este tipo de isoterma resulta da alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, ao contrário das interações fracas que ocorrem na isoterma tipo III, características de materiais não porosos ou a isoterma do tipo V, de materiais porosos. Além disso, as isotermas do tipo II são características de superfícies carbonáceas com elevada densidade de grupos oxigenados (PASTOR-VILLEGAS *et al.*, 2010).

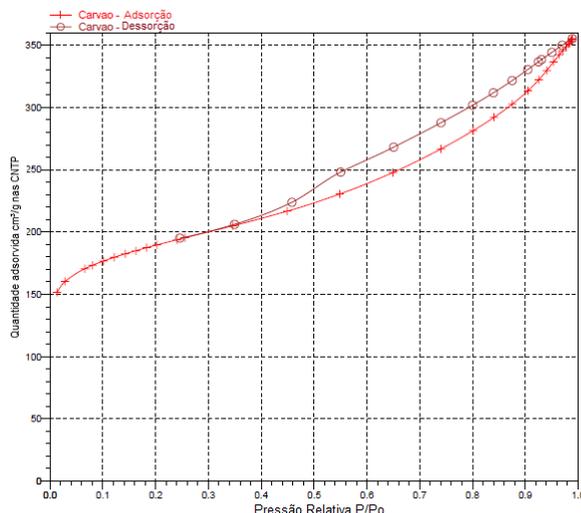


Figura 14 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para carvão ativado.

Pode-se perceber nessas figuras que a quantidade de gás adsorvido pela argila clarificante e pelo carvão é muito superior à terra diatomácea.

As propriedades físicas dos adsorventes utilizados encontram-se na Tabela 8. De acordo com estes dados, pode-se verificar que as características físicas da argila clarificante e

do carvão ativado são muito superiores à da terra diatomácea, tanto em termos de área superficial quanto em relação ao volume dos poros dos materiais. No entanto, referindo-se ao tamanho de poro, a terra diatomácea apresenta maior valor se comparado aos outros dois adsorventes, confirmando a eficiência da calcinação utilizada para melhoria da capacidade adsorviva desse material. Este fato sugere que, para o mesmo processo, estes materiais apresentarão comportamentos distintos, como poderá ser visto mais adiante na avaliação da eficiência de remoção de contaminante.

O valor negativo encontrado para área superficial da terra diatomácea, indica que a análise realizada (asap) não é muito adequada à essa amostra, visto que os tamanhos de poros são muito grandes, e essa técnica fornece uma melhor avaliação para materiais com poros menores. Isso também é observado na curva de adsorção/dessorção de N₂ para essa amostra, uma vez que a curva também apresenta valor negativo para a adsorção

Silva (2008) observou que o volume e o tamanho dos poros da terra diatomácea calculados pela técnica BET, aumentaram significativamente após o tratamento térmico do material carbonáceo por calcinação. Isso confirma o alto valor encontrado para tamanho de poro desse adsorvente, uma vez que ele sofreu um processo de calcinação para remoção de matéria orgânica e aumento da capacidade adsorviva.

Alves (2013) estudou a clarificação de óleo vegetal por adsorção, avaliando a eficiência e viabilidade de utilização de sabugo de milho como material adsorvente e da argila clarificante PureFlo Supreme. A avaliação das propriedades físicas dos adsorventes indicou que a área superficial, o volume dos poros e a quantidade de gás adsorvido pela argila clarificante foi muito superior a todas as amostras de sabugo de milho utilizadas, indicando o alto poder adsorvivo da argila.

Guimarães *et al.* (2016) encontraram valores de área superficial, volume e tamanho de poros, através da análise textural do carvão ativado comercial, próximos aos valores indicados na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades físicas dos adsorventes.

Material adsorvente	Volume do poro (cm ³ /g)				Tamanho do poro (Å)		
	Área Superficial de BET (m ² /g)	Área Superficial de Langmuir (m ² /g)	Área Superficial Externa (t-plot) (m ² /g)	Adsorção BJH	Dessorção BJH	Adsorção BJH	Dessorção BJH
Argila clarificante	107,4078	149,5269	90,3666	0,4176	0,4169	181,2900	182,3170
Terra diatomácea	0,9734	1,3029	-0,2695	0,0018	0,0016	592,2640	392,2640
Carvão ativo	648,4318	871,9126	277,0002	0,3750	0,3558	52,9210	58,0850

Apesar da diferença entre os valores dos tamanhos dos poros dos materiais, verifica-se ainda que todos eles são classificados como mesoporos de acordo com a classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), por apresentarem poros com diâmetros entre 20 e 500 Å (GREGG E SING, 1982).

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 15, 16 e 17 ilustram as micrografias obtidas para a argila clarificante, o carvão ativado e a terra diatomácea, antes e após o processo de adsorção, respectivamente.

Na primeira micrografia, Figura 15 (a), observa-se uma morfologia tubular e altamente porosa, da argila clarificante, com numerosos poros associados a mesoporos e microporos.

Verifica-se também que não houve quebra da estrutura da argila com a adsorção, apenas preenchimento dos poros e da superfície externa.

Foi observado por Rodrigues Filho (2017), ao adsorver soluções com corante utilizando a argila clarificante como adsorvente, o mesmo comportamento da argila após a adsorção, com alta impregnação nos poros promovido pela grande área superficial desse material.

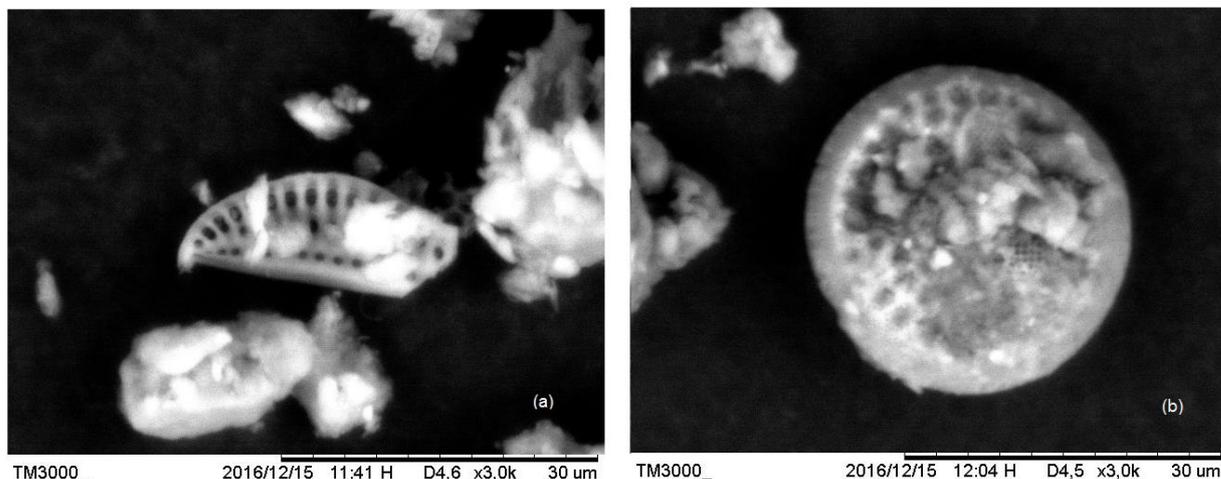


Figura 15 - Micrografia da argila clarificante (a) antes e (b) após a adsorção.

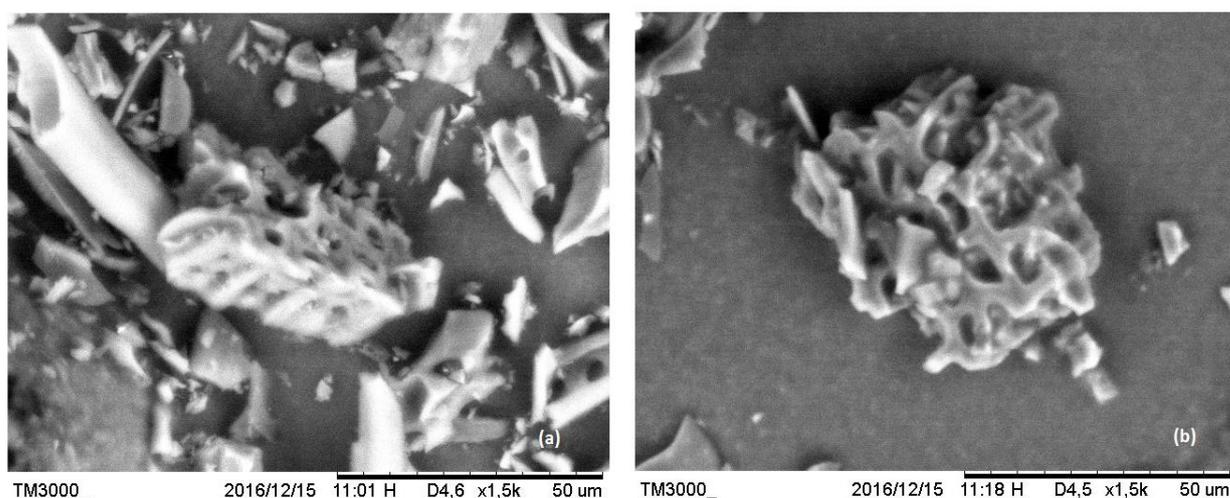


Figura 16 - Micrografia do carvão ativado (a) antes e (b) após a adsorção.

A imagem presente na Figura 16 (a), revelou uma estrutura altamente porosa, com superfície irregular, heterogênea e desordenada. Microporos são os principais poros encontrados no carvão ativado e estes são os maiores contribuintes para a capacidade de adsorção de pequenas moléculas, como gases e solventes. Portanto, os microporos são os maiores fornecedores de locais ativos em solução aquosa.

Pode-se notar a irregularidade das partículas de carvão ativado, tanto em relação à forma quanto em relação ao tamanho das partículas. Observa-se também, na Figura 16 (b), que não houve quebra da estrutura após a impregnação do adsorvato na superfície do carvão.

Ahmad *et al.* (2007) também observaram essas estruturas em carvão ativado de madeira de palma, as quais ficam expostas devido ao processo de ativação. Zuim (2010) também não observou diferença nas estruturas do carvão ativado antes e depois da adsorção

dos componentes, ou seja, os poros e a superfície cobertos por adsorvente. Isso pode ser uma indicação de que a adsorção só ocorre no interior dos poros ou que não foi possível observar os compostos adsorvidos na superfície por limitações da técnica empregada.

A Figura 17 mostra aspectos morfológicos do material diatomáceo. Pode-se notar que a superfície da partícula diatomácea é escamosa, possuindo uma estrutura morfológica bem definida, com poros bem anatômicos, caracterizando a alta propriedade filtrante deste material. A Figura 17 (b) mostra uma grande quantidade de resíduo adsorvido na terra diatomácea, causando entupimento dos poros. No entanto, não houve desagregação da estrutura morfológica.

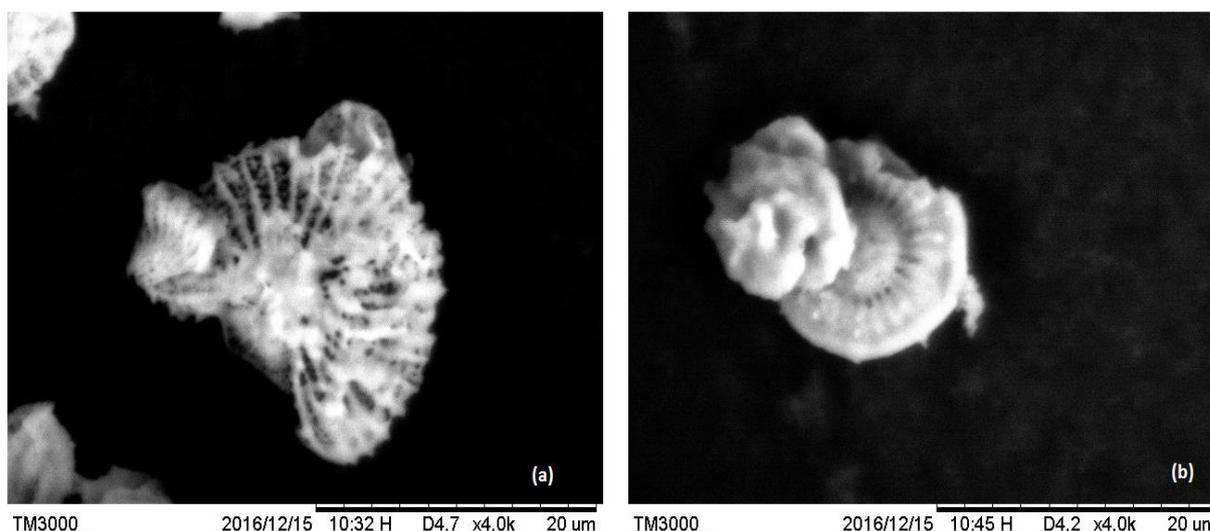


Figura 17 - Micrografia da terra diatomácea (a) antes e (b) após a adsorção

4.1.3 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 18 mostra o padrão de difração de raios-x da argila clarificante. Pode-se observar, pela figura, que a argila tem grande proporção de material amorfo. Isso é justificado pelo fato de que o material foi gerado em ambiente altamente ácido, o que dificulta uma ordem cristalina adequada e um arranjo tridimensional de formação interna. As composições químicas e estruturais da argila, antes e depois da adsorção, praticamente permanecem as mesmas. O mineral mais abundante presente em cada amostra é a montmorilonita/atapulgita.

A Figura 19 mostra a difração de raios-x de carvão ativado. As amostras de carvão ativado apresentaram os mesmos planos basais na sua estrutura com valores 2θ próximos de 27° correspondentes a carbono e 44° correspondentes a carbono grafite. Analisando os difratogramas, observa-se que todos eles não apresentam linha de base horizontal, o que de acordo com Bouchelta e colaboradores (2008), indica que a maioria das amostras é amorfa, com uma formação de pico de $20,5^\circ$ com pequenas interferências de fases inorgânicas, praticamente imperceptíveis, o que é consistente com o fato de que as amostras são de carvão ativado.

O difratograma, representado na Figura 20, auxilia na identificação da composição da terra diatomácea utilizada como adsorvente, antes e após o processo de adsorção. O difratograma comprova a existência de uma composição mineralógica composta pelas fases: quartzo e cristobalita (SiO_2). Observa-se que não houve alterações na posição e na intensidade

relativa dos picos de difração após a adsorção, sugerindo que o processo de adsorção não alterou a estrutura do mineral.

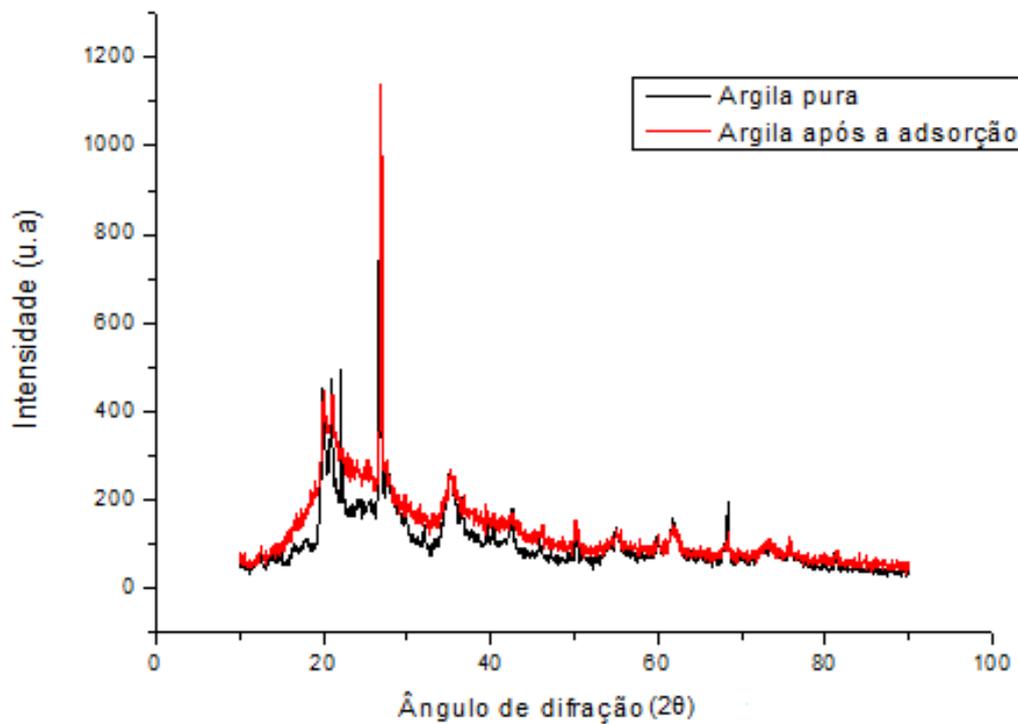


Figura 18 - Difração de raio-x da argila clarificante.

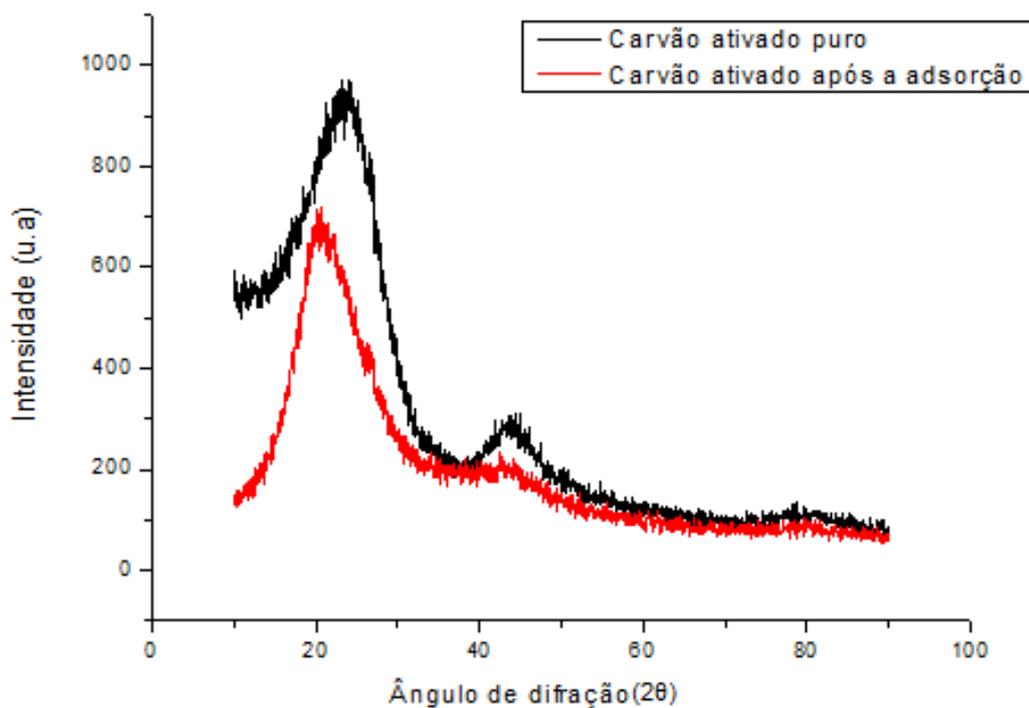


Figura 19 - Difração de raio-x do carvão ativado.

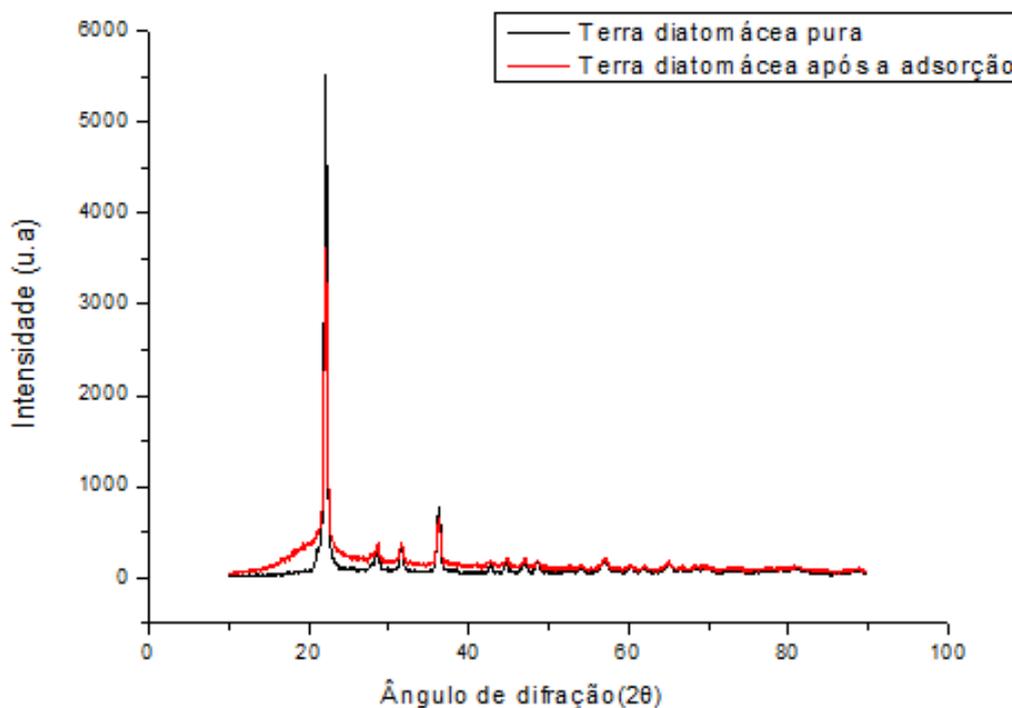


Figura 20 - Difração de raio-x da terra diatomácea.

4.2 Experimentos de adsorção de glicerina P.A e óleo de soja

Para avaliar o efeito das variáveis independentes (temperatura, concentração de glicerol e quantidade de adsorvente) com relação a variável resposta (teor de glicerol), um delineamento fatorial fracionado (DFE) 2^3 foi realizado para cada adsorvente. Os resultados dos experimentos conduzidos serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.2.1 Resultados do planejamento experimental utilizando argila clarificante como adsorvente

A Tabela 9 apresenta os resultados dos 11 experimentos, com argila clarificante, conduzidos para cada condição de operação. É possível observar que os valores de pureza do glicerol variaram entre 32,17 e 90,26%. Desta forma, o processo de adsorção mostrou-se eficiente, reduzindo a concentração do contaminante (óleo de soja) nas amostras purificadas.

A influência das três variáveis independentes na purificação de glicerol foi analisada estatisticamente e para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor ou igual a 0,05 para o nível de confiança estudado (95%). Os coeficientes de regressão, erro padrão, t -valor e p -valor foram calculados em função do teor de glicerol final e estão listados na Tabela 10.

De acordo com o p -valor presente na Tabela 10, conclui-se que todas as variáveis são significativas (p -valor < 0,05) para os resultados da purificação de glicerol. A variável mais significativa é a concentração de glicerol, com menor p -valor. Este resultado é confirmado pelo t -valor.

Quanto maior a magnitude do t -valor e menor o p -valor, mais significativo é o coeficiente correspondente (MONTGOMERY, 2004; KILIÇ *et al.*, 2013). Isto implica que a variável com maior efeito na purificação de glicerol foi a concentração inicial de glicerol,

corroborado pelo fato de que os maiores teores de glicerol obtidos na purificação foram com a concentração inicial de 70%, indicando que a concentração de glicerol é o fator mais influente no processo de adsorção.

Tabela 9 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando argila clarificante como adsorvente

	VARIÁVEIS INDEPENDENTES			VARIÁVEL DEPENDENTE
	Temperatura (°C)	Concentração inicial de glicerol (%)	Quantidade de adsorvente (g)	% Glicerol final
1	25	30	1,2	33,78
2	40	30	1,2	32,17
3	25	70	1,2	89,77
4	40	70	1,2	86,12
5	25	30	2,4	36,36
6	40	30	2,4	36,98
7	25	70	2,4	90,26
8	40	70	2,4	89,46
9	32,5	50	1,8	57,09
10	32,5	50	1,8	57,58
11	32,5	50	1,8	57,8

Tabela 10 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T-valor	P-valor
Média	-7,95875	2,496249	553,6291	0,000003
<i>Coeficientes lineares</i>				
Temperatura (X ₁)	-0,20050	0,069067	-5,2918	0,033905
Concentração inicial de glicerol (X ₂)	1,51246	0,034467	210,4264	0,000023
Quantidade de adsorvente (X ₃)	-0,39444	1,092631	10,9143	0,008290
<i>Coeficientes de interação</i>				
Temperatura e quantidade de adsorvente	0,14111	0,028556	4,9416	0,038596
Temperatura e concentração de glicerol	-0,00288	0,000857	-3,3657	0,078077
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,03708	0,010708	-3,4630	0,074222

A representação desses dados pode ser observada pelo diagrama de Pareto na Figura 21. As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis (t-valor) e estão dispostas em ordem decrescente, confirmando a maior influência da concentração inicial de glicerol. Como observado na Figura 21, a variável concentração de glicerol é estatisticamente significativa. Esta variável teve efeito positivo sobre a purificação do glicerol, ou seja, o aumento do seu nível proporciona um aumento da purificação. As interações entre as variáveis temperatura e concentração de glicerol, e quantidade de adsorvente e concentração de glicerol não são estatisticamente significativas.

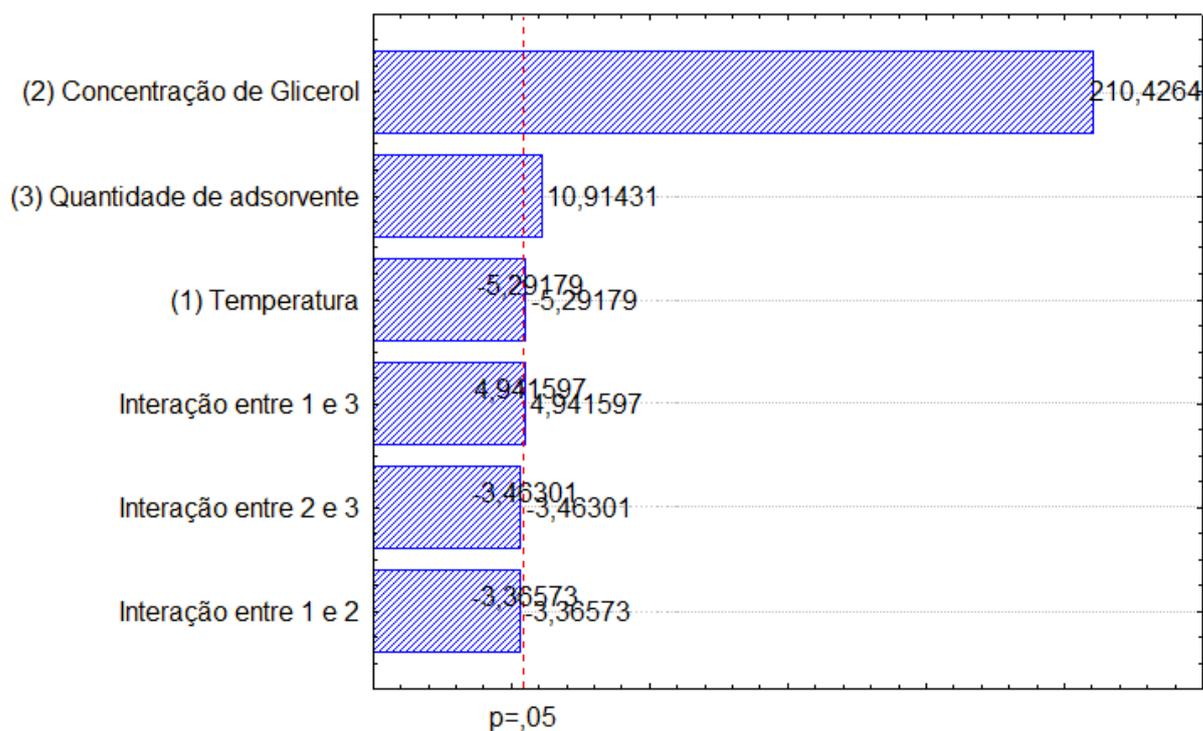


Figura 21- Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com argila clarificante

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 11, foi realizada para avaliar a qualidade de ajuste do modelo. Os resultados da ANOVA mostram que o modelo de regressão foi altamente significativo (p -valor $< 0,05$). Além disso, pode-se observar através do teste F, que a análise de regressão também foi significativa, visto que o valor do F calculado (1178,671) foi maior que o F tabelado (6,5163132).

Tabela 11 - Análise da variância de purificação do glicerol com argila clarificante

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F-cal	F-tab	P-valor
Regressão (R)	6	5913,7156	985,6192583	1178,671	6,163132	$1,92 \cdot 10^{-06}$
Resíduo (r)	4	3,3449	0,8362125			
Falta de ajuste	2	41,762				
Erro puro	2	0,264				
Total (R + r)	10	5917,060				

$$R^2 = 0,9929$$

A adaptação dos dados experimentais da variável resposta (teor de glicerol) ao modelo de regressão utilizando os valores codificados das variáveis independentes, listadas na Tabela 9 e 10, gerou a seguinte Equação 16:

$$Y = -7,95875 - 0,2005 x_1 + 1,51246 x_2 - 0,39444 x_3 - 0,00288 x_1 x_2 + 0,14111 x_1 x_3 - 0,03708 x_2 x_3 \quad (16)$$

sendo Y o teor de glicerol, x_1 , x_2 e x_3 a temperatura, concentração de glicerol e quantidade de adsorvente, respectivamente.

Os valores experimentais e preditos pelo modelo da variável resposta estão em estreita concordância, o que indica o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais (desvio relativo de 3,24%).

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9929, o que indicou que a variação de 99,29% na variável de resposta poderia ser explicada usando o modelo e também que o modelo é bem ajustado aos dados experimentais e pode representar a purificação do glicerol, o que é confirmado pela proximidade dos valores experimentais e preditos pelo modelo de variável resposta, e também pelo fato do F calculado ser muito maior que o F tabelado.

A superfície de resposta define as condições mais adequadas que maximizam a variável dependente. A Figura 22 apresenta as superfícies de respostas que ilustram a purificação de glicerol em função da temperatura, concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente.

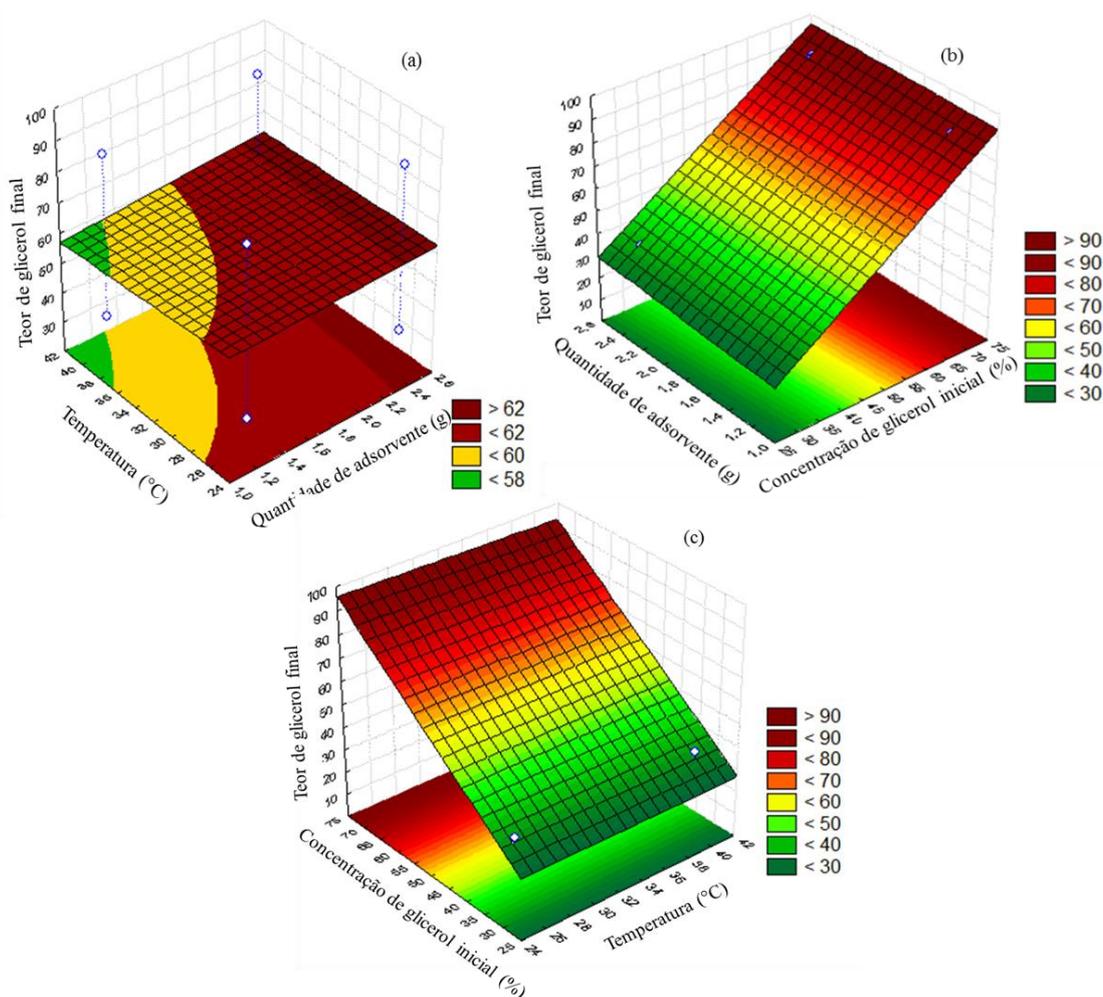


Figura 22- Variação do teor de glicerol final em função da (a) temperatura e quantidade de adsorvente; (b) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente; (c) temperatura e concentração de glicerol.

A Figura 22 (a) representa a variação do teor de glicerol em função da temperatura e da quantidade de adsorvente. É possível observar que a utilização de altas temperaturas, não favorecem o processo de purificação, que por sua vez atinge valores maiores à baixas temperaturas com qualquer quantidade de adsorvente (parâmetro não significativo). A Figura 22 (b) ilustra o teor de glicerol em função da concentração de glicerol e quantidade de

adsorvente. Rendimentos acima de 90% podem ser alcançados utilizando-se concentrações de glicerol acima de 70% utilizando qualquer quantidade de adsorvente. A Figura 22 (c), que relaciona o teor de glicerol em função da temperatura e concentração de glicerol, mostra que teores de glicerol final maiores que 90% podem ser obtidos com concentrações acima de 60% em qualquer faixa de temperatura.

4.2.2 Resultados do planejamento experimental utilizando terra diatomácea como adsorvente

A Tabela 12 apresenta os resultados dos 11 experimentos conduzidos através do planejamento experimental utilizando a terra diatomácea como adsorvente.

A partir dos dados apresentados na Tabela 12, é possível observar que o teor de glicerol final obtido para as amostras de cada experimento variou entre 30,73 e 97,25%.

Tabela 12 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando terra diatomácea como adsorvente

	VARIÁVEIS INDEPENDENTES			VARIÁVEL DEPENDENTE
	Temperatura (°C)	Concentração inicial de glicerol (%)	Quantidade de adsorvente (g)	% Glicerol final
1	25	30	1,2	30,73
2	40	30	1,2	32,11
3	25	70	1,2	90,24
4	40	70	1,2	78,43
5	25	30	2,4	97,25
6	40	30	2,4	35,00
7	25	70	2,4	87,57
8	40	70	2,4	87,53
9	32,5	50	1,8	50,41
10	32,5	50	1,8	51,15
11	32,5	50	1,8	51,81

As melhores condições de operação, com rendimento de pureza de glicerol maior, foram as utilizadas no ponto 5: temperatura de 25 °C, concentração inicial de glicerol de 30% e 2,4 g de adsorvente, com remoção de 98,78% de óleo de soja.

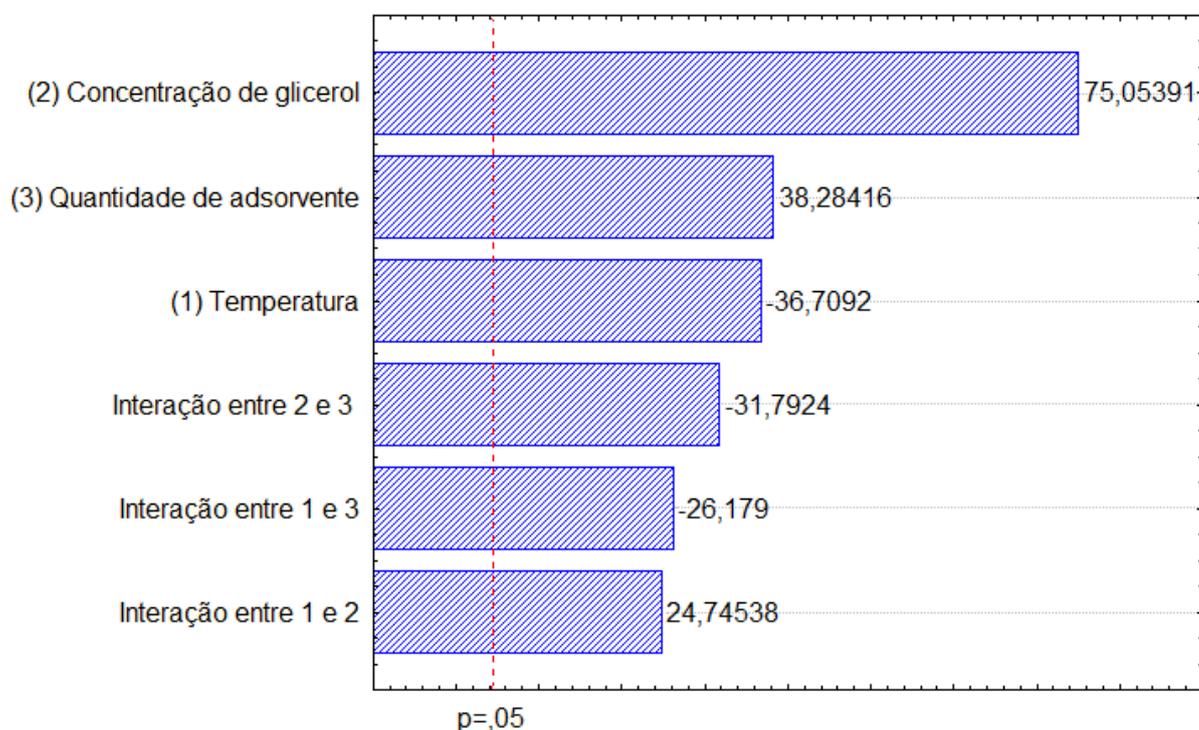
A influência das três variáveis independentes na purificação do glicerol foi analisada estatisticamente considerando um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). A análise estatística do modelo de resposta é dada na Tabela 13, que lista os coeficientes de regressão juntamente com erro padrão, p-valor e t-valor. Baseado nos p-valores presentes na Tabela 13, todas as variáveis do processo foram significativas, inclusive as interações entre elas. A variável com maior efeito sobre a purificação do glicerol, assim como na purificação com argila, foi a concentração inicial de glicerol.

A representação dos efeitos das variáveis (t-valor) pode ser observada pelo diagrama de Pareto (Figura 23).

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se a Tabela 14, que ilustra os principais efeitos para análise de variância (ANOVA) para um intervalo de 95% de confiança. Através da Tabela 14 é possível observar que o p-valor do modelo foi de 0,000598, ilustrando que o mesmo foi significativo (p-valor $< 0,05$). Pode-se observar também, através do teste F, que a análise de regressão também foi significativa, visto que o valor de F_{cal} (1671,963) foi maior que o F_{tab} (19,37099).

Tabela 13 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T-valor	P-valor
Média	-49,5175	4,810284	298,0024	0,000011
<i>Coefficientes lineares</i>				
Temperatura (X ₁)	-0,6615	0,133093	-36,7092	0,000741
Concentração inicial de glicerol (X ₂)	0,7825	0,066418	75,0539	0,000177
Quantidade de adsorvente (X ₃)	95,4201	2,105506	38,2842	0,000682
<i>Coefficientes de interação</i>				
Temperatura e quantidade de adsorvente	-1,4406	0,055027	-26,1790	0,001456
Temperatura e concentração de glicerol	0,0408	0,001651	24,7454	0,001629
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,6560	0,020635	-31,7924	0,000988

**Figura 23** - Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com terra diatomácea**Tabela 14** - Análise da variância de purificação do glicerol com terra diatomácea

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F-cal	F-tab	P-valor
Regressão (R)	8	6561,2275	820,1534417	1671,963	19,37099	0,000598
Resíduo (r)	2	0,9811	0,490533333			
Falta de ajuste	2	1285,659				
Erro puro	2	0,981				
Total (R + r)	10	6562,209				

$$R^2 = 0,80393$$

Como o F_{cal} foi maior que o F_{tab} , com base na análise de variância e nos coeficientes de regressão, um modelo de primeira ordem foi determinado a partir das variáveis significativas. A Equação 17 representa o modelo codificado que descreve as superfícies de resposta para o teor de glicerol purificado.

$$Y = -49,5175 - 0,6615 x_1 + 0,7825 x_2 + 95,4201 x_3 + 0,0408 x_1 x_2 - 1,4406 x_1 x_3 - 0,6560 x_2 x_3 \quad (17)$$

sendo Y o teor de glicerol, x_1 , x_2 e x_3 a temperatura, concentração de glicerol e quantidade de adsorvente, respectivamente.

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,80393, indicando que a variação de 80,39% na variável de resposta poderia ser explicada usando o modelo e também que o modelo é bem ajustado aos dados experimentais, o que é confirmado pela proximidade dos valores experimentais e previstos pelo modelo de variável resposta, com desvio de 18,28%. O desvio dos experimentos realizados com a terra diatomácea foi maior que o do experimento com a argila, mostrando que estatisticamente, os melhores resultados foram obtidos com a argila clarificante.

A Figura 24 apresenta as superfícies de respostas que ilustram a purificação de glicerol em função da temperatura, concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente.

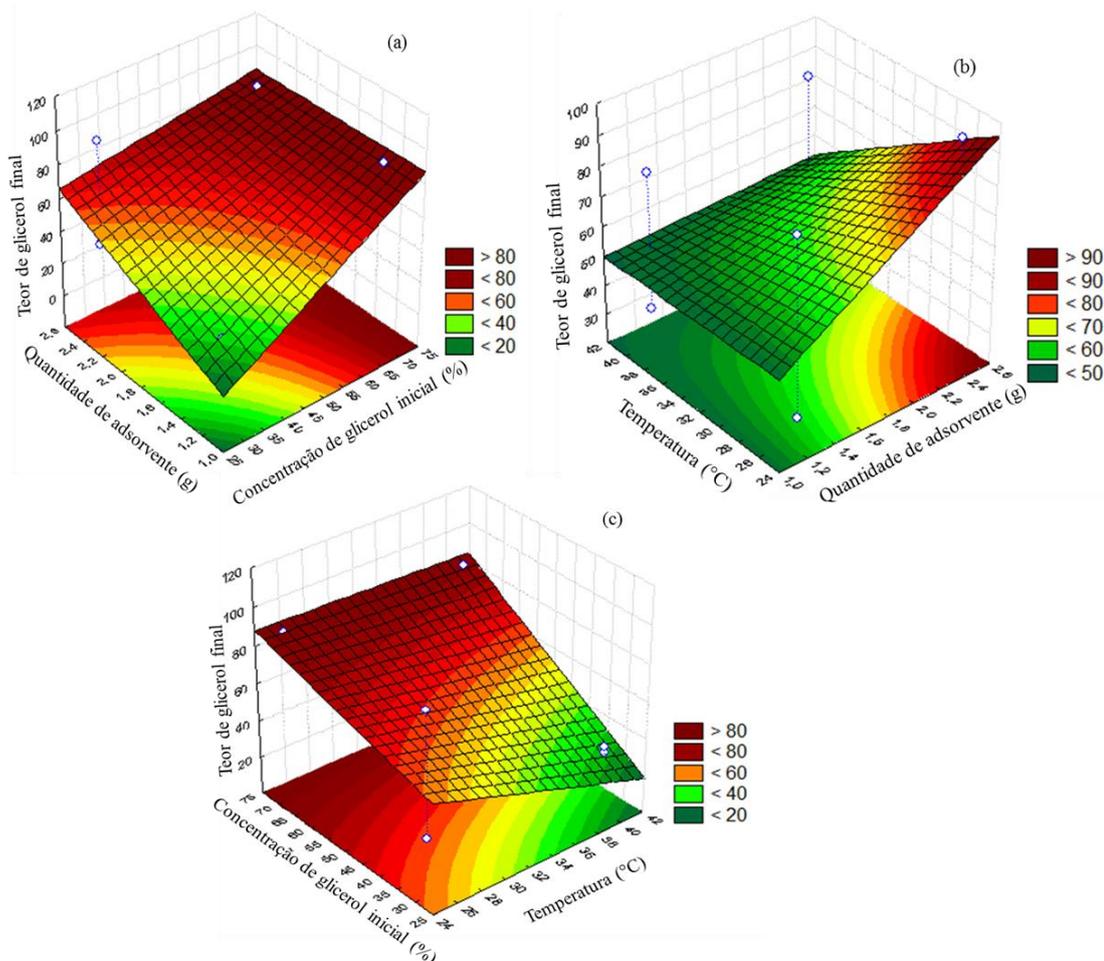


Figura 24 - Variação do teor de glicerol final em função da (a) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente; (b) temperatura e quantidade de adsorvente; (c) temperatura e concentração de glicerol.

A Figura 24 (a) representa a variação do teor de glicerol em função da concentração inicial de glicerol e da quantidade de adsorvente. É possível observar que a utilização de concentrações iniciais de glicerol alta e qualquer quantidade de adsorvente, favorecem o processo de adsorção utilizando a terra como adsorvente. A Figura 24 (b) ilustra o teor de glicerol em função da temperatura e quantidade de adsorvente. Rendimentos acima de 90% podem ser alcançados utilizando-se maiores temperaturas em qualquer faixa de quantidade de adsorvente. A Figura 24 (c), que relaciona o teor de glicerol em função da temperatura e concentração de glicerol, mostra que teores de glicerol final maiores que 90% podem ser obtidos com concentrações acima de 60% em qualquer faixa de temperatura.

4.2.3 Resultados do planejamento experimental utilizando carvão ativado como adsorvente

A Tabela 15 apresenta os resultados do planejamento experimental para os 11 experimentos utilizando o carvão ativado como adsorvente.

Tabela 15 - Planejamento experimental e resultados para a variável resposta utilizando carvão ativado como adsorvente

	VARIÁVEIS INDEPENDENTES			VARIÁVEL DEPENDENTE
	Temperatura (°C)	Concentração inicial de glicerol (%)	Quantidade de adsorvente (g)	% Glicerol final
1	25	30	1,2	29,59
2	40	30	1,2	81,96
3	25	70	1,2	72,92
4	40	70	1,2	95,39
5	25	30	2,4	32,36
6	40	30	2,4	91,30
7	25	70	2,4	95,59
8	40	70	2,4	70,00
9	32,5	50	1,8	49,09
10	32,5	50	1,8	49,34
11	32,5	50	1,8	50,39

É possível observar, a partir dos dados apresentados na Tabela 15, que o teor de glicerol final obtido para as amostras de cada experimento variou entre 29,59 e 95,59%.

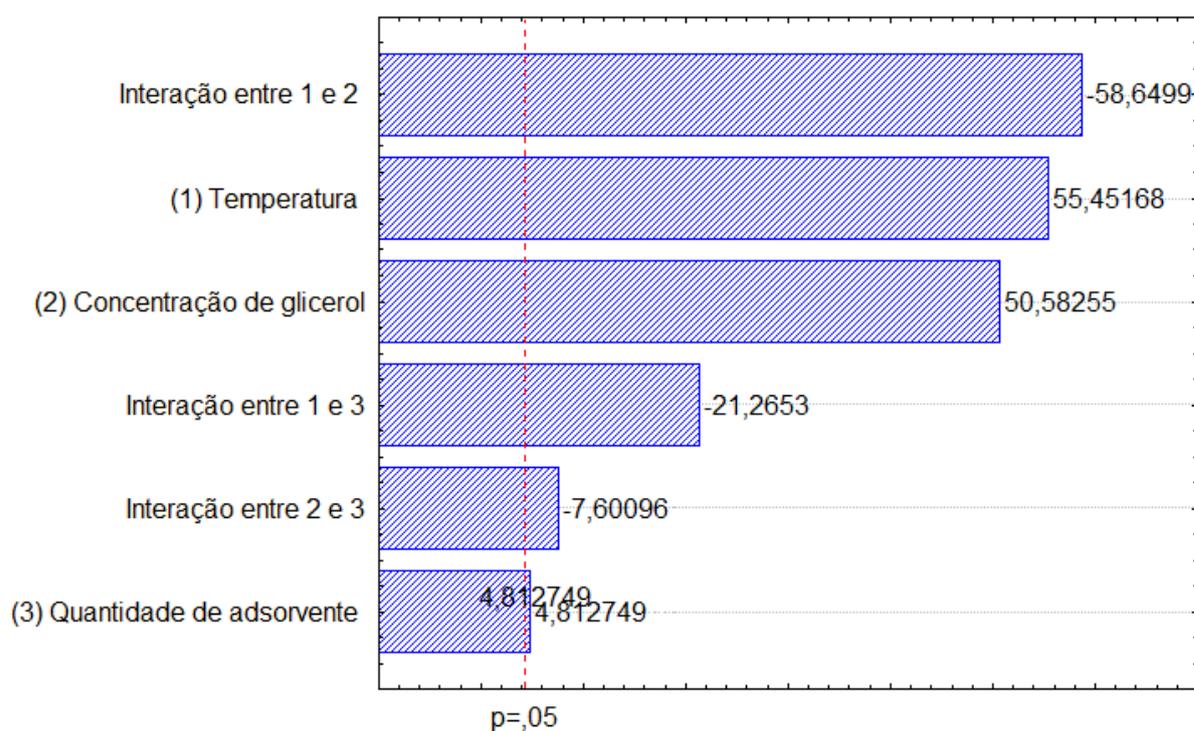
As melhores condições de operação, com rendimento de pureza de glicerol maior, foram as utilizadas no ponto 7, assim como para a argila clarificante: temperatura de 25 °C, concentração inicial de glicerol de 70% e 2,4 g de adsorvente, com remoção de 89,25% de óleo de soja, com glicerol 95,59% puro. Observa-se também que as condições operacionais do ponto 1 não foram favoráveis, pois removeu 0,588% de glicerol, que estava ficando retido no carvão, não havendo remoção do contaminante óleo de soja. Nos pontos centrais 9 e 10, também houve uma pequena adsorção do glicerol em oposição à adsorção do óleo de soja. Já no ponto central 10, quase não houve diferença quanto à remoção do contaminante (remoção de 0,775%).

A influência das três variáveis independentes na purificação do glicerol também foi analisada estatisticamente considerando um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Os coeficientes de regressão, erro padrão, t-valor e p-valor foram calculados em função teor de glicerol e estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 - Coeficientes do modelo de regressão, t-valor e p-valor

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	T-valor	P-valor
Média	-263,980	4,737660	313,8039	0,000010
<i>Coefficientes lineares</i>				
Temperatura (X ₁)	8,646	0,131083	55,4517	0,000325
Concentração inicial de glicerol (X ₂)	3,994	0,065416	50,5826	0,000391
Quantidade de adsorvente (X ₃)	47,136	2,073718	4,8127	0,040564
<i>Coefficientes de interação</i>				
Temperatura e quantidade de adsorvente	-1,152	0,054196	-21,2653	0,002204
Temperatura e concentração de glicerol	-0,095	0,001626	-58,6499	0,000291
Quantidade de adsorvente e concentração de glicerol	-0,154	0,020324	-7,6010	0,000687

Com base na análise dos p-valores presentes na Tabela 16, conclui-se que todas as variáveis do processo foram significativas, inclusive as interações entre elas. A representação dos efeitos das variáveis (T-valor) pode ser observada pelo diagrama de Pareto (Figura 25). Como observado na Figura 25, todas as variáveis, bem como suas interações, são estatisticamente significativas. Estas variáveis tiveram efeitos positivos na purificação do glicerol, ou seja, o aumento do seu nível proporciona um aumento do rendimento.

**Figura 25** - Diagrama de Pareto para a análise de purificação do glicerol com carvão ativado

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se a Tabela 17 para análise de variância (ANOVA) para um intervalo de 95% de confiança. Através da Tabela 17 é possível observar que o p-valor do modelo foi de 0,000639, ilustrando que o mesmo foi significativo (p-valor <0,05). Pode-se observar também, através do teste F, que a análise de regressão

também foi significativa, visto que o valor de F_{cal} (1564,539) foi maior que o F_{tab} (19,37099).

Tabela 17 - Análise da variância de purificação do glicerol com carvão ativado

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F_{cal}	F_{tab}	P -valor
Regressão (R)	8	5955,6796	744,4599485	1564,539	19,37099	0,000639
Resíduo (r)	2	0,9517	0,475833333			
Falta de ajuste	2	1384,612				
Erro puro	2	0,952				
Total (R + r)	10	5956,631				

$$R^2 = 0.76739$$

A Equação 18 representa o modelo codificado, determinado a partir das variáveis significativas, que descreve as superfícies de resposta para o teor de glicerol purificado.

$$Y = -263,980 + 8,646 x_1 + 3,994 x_2 + 47,136 x_3 - 0,095 x_1 x_2 - 1,152 x_1 x_3 - 0,154 x_2 x_3 \quad (18)$$

sendo Y o teor de glicerol, x_1 , x_2 e x_3 a temperatura, concentração de glicerol e quantidade de adsorvente, respectivamente.

Os valores experimentais e preditos pelo modelo da variável resposta estão muito próximos, indicando que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais (desvio de 17,75%). O desvio dos experimentos realizados com o carvão foi maior que o do experimento com a argila, e menor que o desvio dos experimentos com a terra diatomácea, mostrando que os melhores dados foram obtidos com a argila clarificante.

A Figura 26 apresenta as superfícies de resposta que ilustram a purificação de glicerol em função da temperatura, concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente.

A Figura 26 (a) representa a variação do teor de glicerol em função da temperatura e concentração de glicerol. É possível observar que teores de glicerol final maiores que 80% podem ser obtidos com altas concentrações e maiores temperaturas. A Figura 26 (b) ilustra o teor de glicerol em função da temperatura e quantidade de adsorvente. Rendimentos acima de 90% podem ser alcançados utilizando-se maiores quantidade de adsorvente em qualquer faixa de temperatura. Na Figura 26 (c), que relaciona a concentração inicial de glicerol e quantidade de adsorvente, pode-se observar que a utilização de concentrações iniciais altas de glicerol, em qualquer faixa de adsorvente, favorecem o processo de adsorção utilizando o carvão como adsorvente.

A análise dos planejamentos, com os três adsorventes, indica uma maior capacidade de adsorção da terra diatomácea, comprovado pelo resultado de teor de glicerol mais elevado (97,25%) em comparação aos outros adsorventes, devido ao seu tamanho de poro relativamente alto quando comparada aos tamanhos de poro dos demais adsorventes. O carvão ativado não apresentou grande seletividade, uma vez que, em concentrações baixas de glicerol, houve remoção de glicerol e não de contaminante.

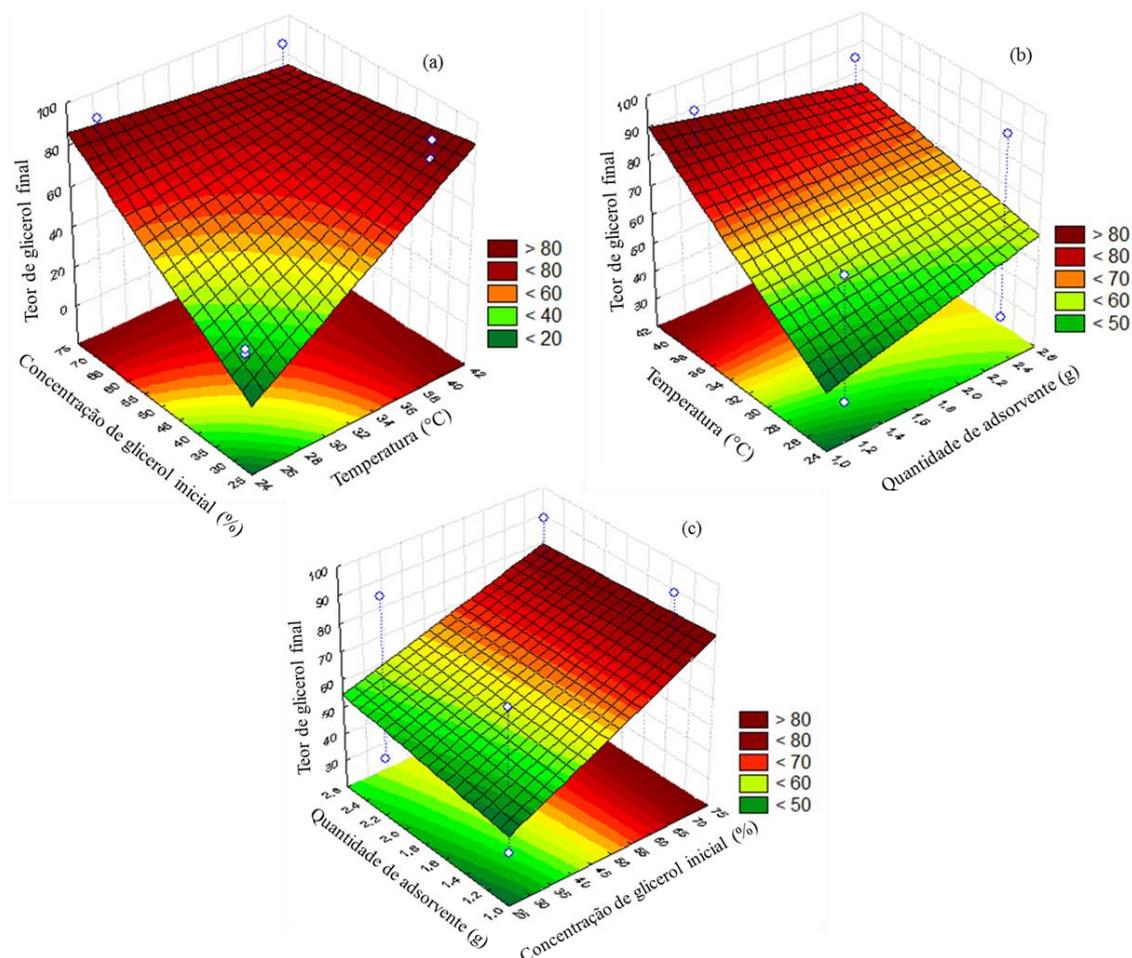


Figura 26 - Variação do teor de glicerol final em função da (a) temperatura e concentração de glicerol, (b) temperatura e quantidade de adsorvente; (c) concentração de glicerol e quantidade de adsorvente.

Com base nos resultados obtidos no estudo estatístico, os parâmetros operacionais que juntos geram um maior teor de glicerol final, foram reproduzidos nos experimentos para análise cinética e termodinâmica, objetivando otimizar o processo.

4.3 Experimentos para análise cinética e termodinâmica

Os experimentos para análise cinética e termodinâmica foram realizados usando as variáveis que forneceram o melhor resultado de purificação do glicerol (acima de 90%), de acordo com a análise estatística. As temperaturas utilizadas no estudo foram 25, 32,5 e 40 °C, a concentração inicial de glicerol foi de 70%, visto que esse foi o ponto inicial ótimo em todos os planejamentos, e a quantidade de adsorvente foi de 1,2 g, uma vez que altas concentrações de glicerol foram atingidas utilizando qualquer faixa de quantidade de adsorvente.

4.3.1 Cinética de adsorção

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os dados experimentais dos ensaios de cinética realizados com solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja em argila clarificante, terra diatomácea e carvão ativado, respectivamente, em diferentes temperaturas. O estudo visou a obtenção do tempo de equilíbrio para a obtenção da capacidade máxima de adsorção dos

adsorventes e o conhecimento da cinética do processo de adsorção. Os experimentos foram realizados em triplicata e, nos gráficos, estão representados o ponto médio da triplicata.

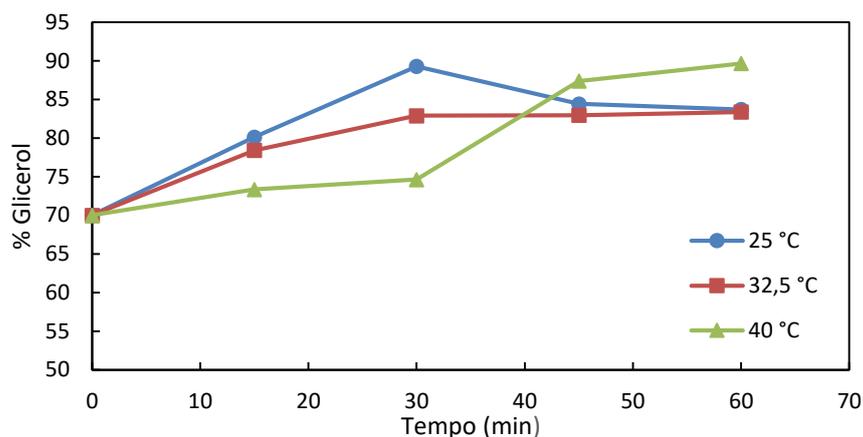


Figura 27 - Cinética da adsorção da solução sintética em argila clarificante em diferentes temperaturas.

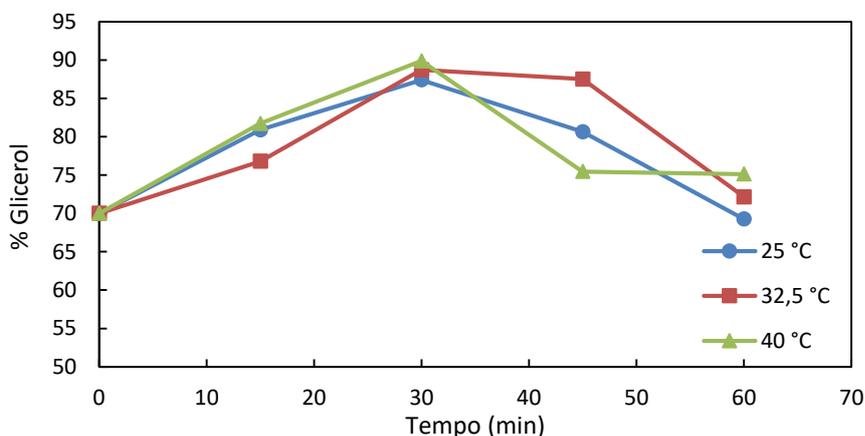


Figura 28 - Cinética da adsorção da solução sintética em terra diatomácea em diferentes temperaturas.

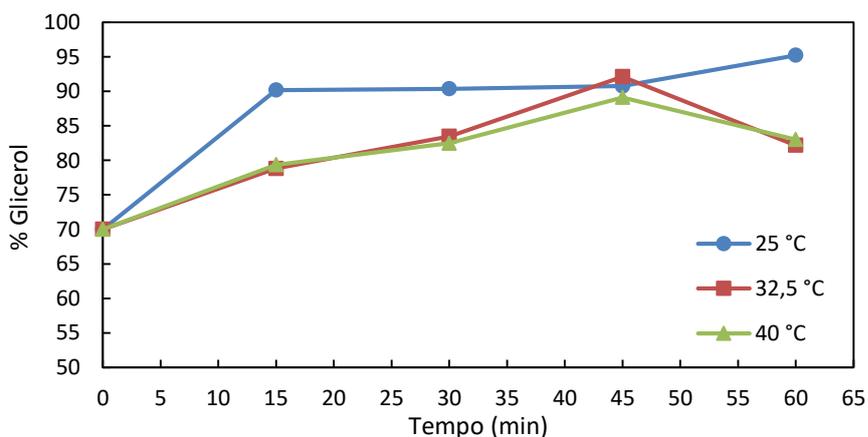


Figura 29 - Cinética da adsorção da solução sintética em carvão ativado em diferentes temperaturas.

Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado, os contaminantes (óleo de soja) adsorvidos na superfície dos adsorventes estão em equilíbrio com a concentração residual destes contaminantes na fase líquida.

A partir dos resultados apresentados nas figuras, é possível observar que o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi inferior a 60 minutos para os três adsorventes.

A remoção do contaminante óleo de soja nas soluções, com todos os adsorventes, aumentou com o tempo de contato até atingir o equilíbrio. O tempo de equilíbrio para a argila foi alcançado em 30 min a 25 °C e em 60 min a 32,5 e 40 °C; o processo apresentou uma eficiência de remoção de 73,08%. Apesar disso, após os 30 min de adsorção a 25 °C, ocorreu uma diminuição do teor de glicerol, indicando a adsorção de glicerol e não mais de contaminante.

O mesmo comportamento pode ser observado no estudo cinético do processo de adsorção usando terra diatomácea (Figura 29). Após 30 min de adsorção, em todas as temperaturas; e no estudo em carvão ativado (Figura 30) a 32,5 e 40 °C após 45 min, houve adsorção de glicerol.

Ferreira (2009), ao desenvolver um processo de adsorção da glicerina bruta proveniente do biodiesel, observou o mesmo comportamento nos experimentos em argila bentonita e carvão ativado. Após 1 h de contato, o teor de glicerol diminuiu, indicando que o glicerol estava ficando retido no adsorvente, o que não é favorável.

O tempo de equilíbrio de remoção de contaminante para a terra diatomácea em todas as temperaturas foi de 30 min, com remoção máxima de 70,33%. Para a adsorção em carvão, a máxima porcentagem de glicerol atingida (95,22% de glicerol, com 88,29% de remoção de contaminante) foi no tempo de 60 min a 25 °C.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações de que o adsorvente é eficiente e também possibilita que a purificação do glicerol seja mais econômica.

Alguns estudos com resultados dispostos na literatura mostram comportamentos semelhantes de rápida remoção nos tempos iniciais de residência, conforme observado por Sena (2008) na adsorção de uma solução de glicerol bruto, pré-tratada, proveniente da produção de biodiesel, utilizando como adsorvente o carvão ativado. O tempo de equilíbrio para remoção dos contaminantes foi de 10 min, atingindo pureza de glicerol de 97,88%. O pré-tratamento removeu grande parte dos contaminantes presentes na solução como ácidos graxos livres, sal do catalisador e metanol, portanto, a adsorção foi utilizada apenas para remover os contaminantes remanescentes na solução e o tempo de equilíbrio foi rapidamente atingido.

Viesser (2010) removeu alguns dos contaminantes presentes na glicerina bruta, como mono-, di- e triglicerídeos, etanol e vestígios de metanol, antes de passar a solução de glicerol pelo processo de adsorção com carvão ativado e argilas. A purificação por carvão ativado implicou uma clarificação da glicerina, de uma tonalidade castanho escuro a uma cor amarela indicando que existia uma remoção de impurezas, embora não na sua totalidade. Houve grande remoção de sabões pelo carvão ativado, confirmando que os carvões utilizados na refinação de óleos têm uma maior capacidade de retenção de sabão que argilas naturais e ativadas. A partir de 2 h de contato da solução de glicerol com o adsorvente, houve remoção de glicerol, como observado neste trabalho, pois ainda há uma maior quantidade de poros e área superficial disponível que pode acabar adsorvendo a glicerina, de modo que diminua a pureza da glicerina já que ela está ficando retida no adsorvente. Através desta discussão, o tempo necessário para a remoção máxima de impurezas e conseqüentemente aumento do teor de glicerol foi de 30 min.

Mishra *et al.* (2017) ao realizar a adsorção de íons metálicos em dois tipos de solos diferentes, a remoção de porcentagem dos íons durante o período inicial foi mais rápida. Isto é atribuído à disponibilidade da grande área superficial dos adsorventes para adsorção de metal no tempo de contato inicial.

Asuquo *et al.* (2017) relataram que a adsorção de íons de cádmio e chumbo a partir de soluções aquosas usando como adsorvente carvão ativado mesoporoso, procedeu-se através de uma fase inicial rápida e uma segunda fase lenta até o alcance do equilíbrio. Uma rápida adsorção ocorreu nos primeiros 30 min de contato adsorvato-adsorvente, seguido por uma fase lenta de remoção dos íons, até que se atingisse o estado em equilíbrio. Esse perfil cinético pode ser associado à natureza e tipos de locais de superfície disponíveis para adsorção.

Quando o contato adsorvente-adsorvato é estabelecido no início da adsorção, há um grande número de locais disponíveis para a adsorção ocorrer, por isso, a captação rápida dos contaminantes observada. No entanto, à medida que a adsorção prossegue e os locais prontamente disponíveis são ocupados, a taxa de adsorção adicional é diminuída devido a uma combinação de fatores tais como forças repulsivas entre os contaminantes já adsorvidos, o adsorbato a adsorver e a limitação dos locais disponíveis para ocupação. Também pode ocorrer a não seletividade dos adsorventes, que começam a adsorver a outra fase fluida do adsorvato.

4.3.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de suas isotermas, que são geralmente utilizadas para descrever a relação entre a concentração de adsorvato em solução (fase líquida) e adsorvente (fase sólida) a uma temperatura constante em determinadas condições, e desempenham um papel importante na determinação da capacidade máxima de adsorção. As isotermas também fornecem uma análise do comportamento da adsorção, indicando a eficiência que um adsorvente irá adsorver e permitir uma estimativa da viabilidade econômica das aplicações comerciais dos adsorventes para o soluto especificado.

Com o objetivo de investigar a variação da capacidade de adsorção dos materiais adsorventes em função da temperatura, uma comparação quantitativa das isotermas foi realizada correlacionando os dados experimentais de equilíbrio às equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson do processo de adsorção de óleo de soja sobre argila clarificante são mostradas nas Figuras 30, 31 e 32.

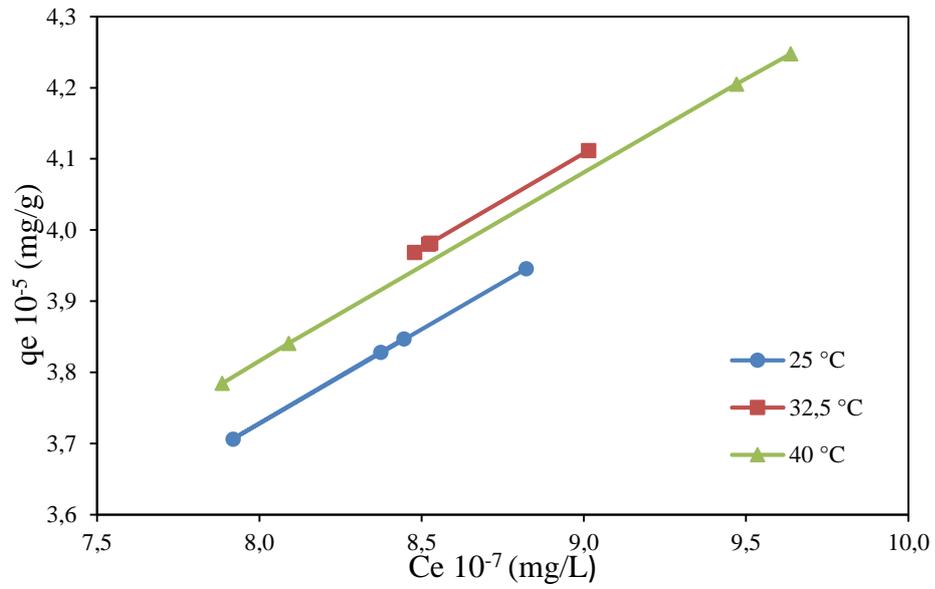


Figura 30 - Isotermas de Langmuir para argila clarificante.

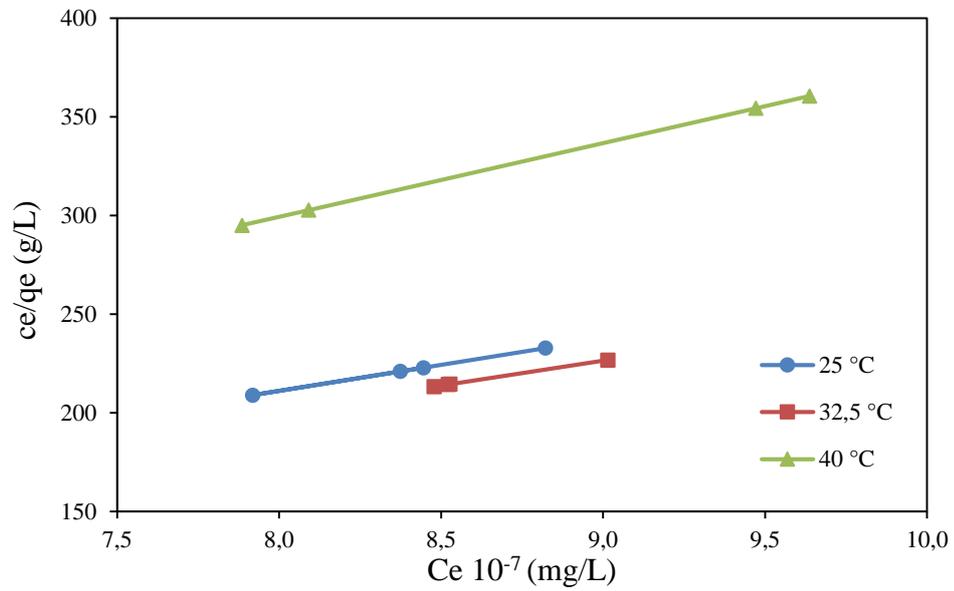


Figura 31 - Isotermas de Freundlich para a argila clarificante.

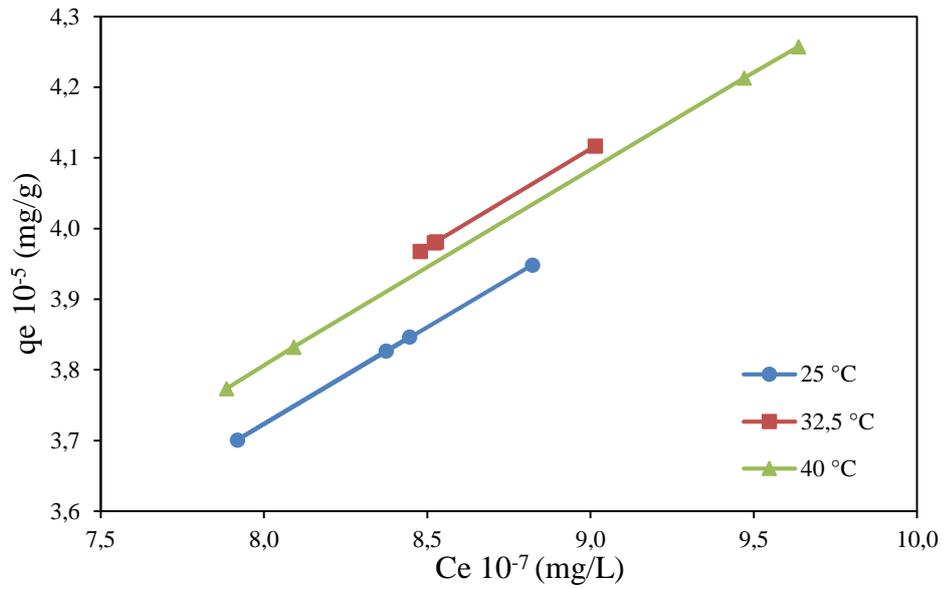


Figura 32 - Isotermas de Redlich-Peterson para a argila clarificante.

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a terra de diatomácea são mostradas nas Figuras 33, 34 e 35.

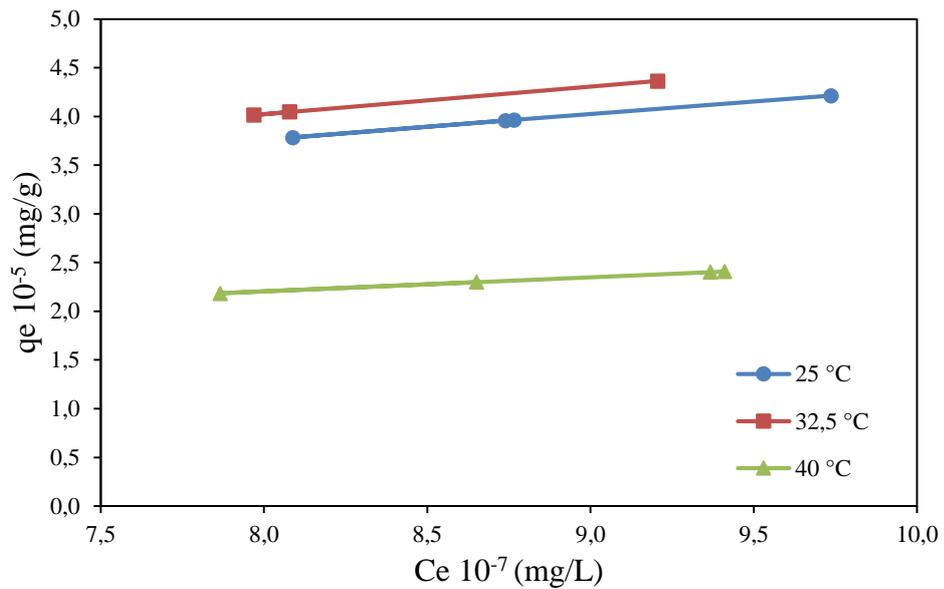


Figura 33 - Isotermas de Langmuir para a terra diatomácea.

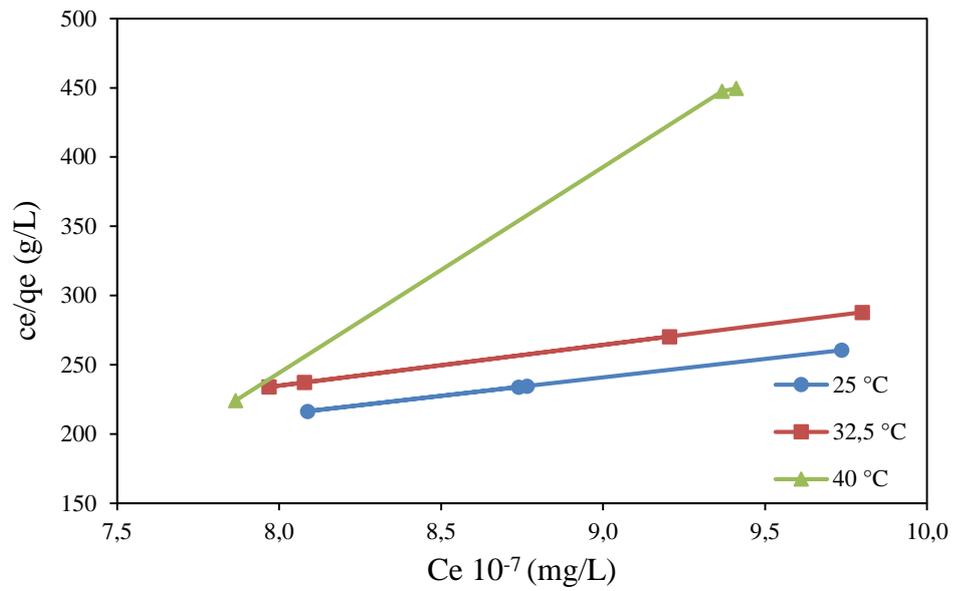


Figura 34 - Isotermas de Freundlich para a terra diatomácea.

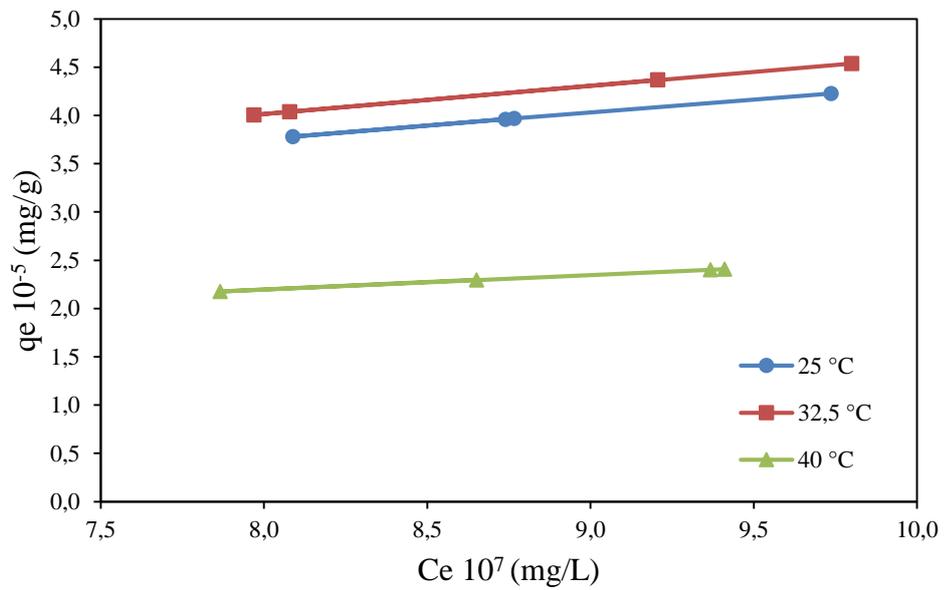


Figura 35 - Isotermas de Redlich-Peterson para a terra diatomácea.

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para o carvão ativado são mostradas nas Figuras 36, 37 e 38.

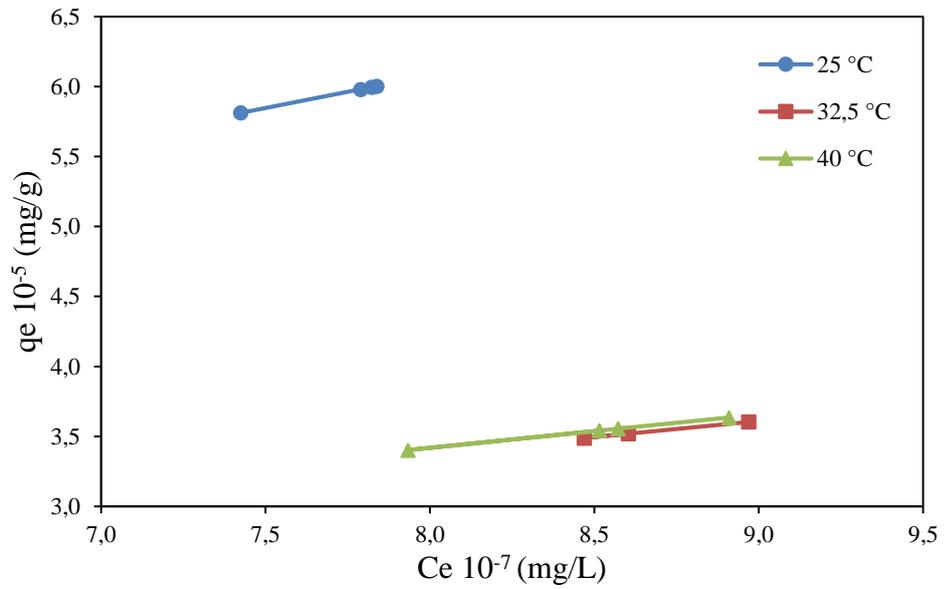


Figura 36 - Isotermas de Langmuir para carvão ativado.

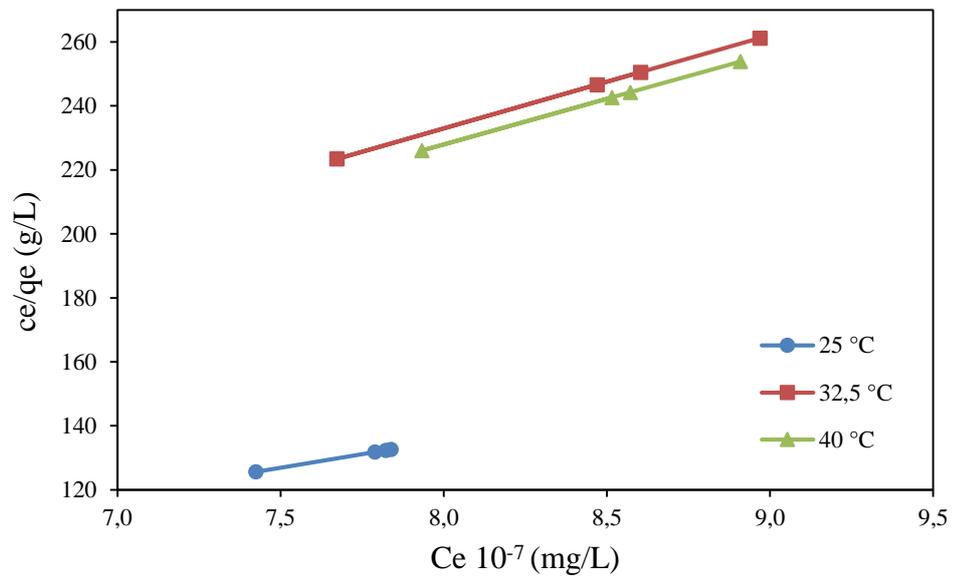


Figura 37 - Isotermas de Freundlich para carvão ativado.

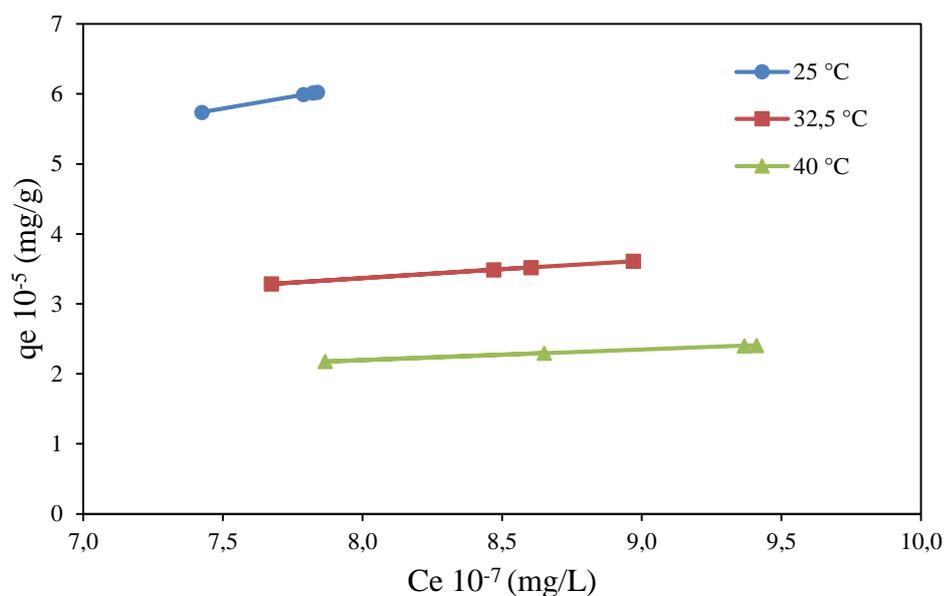


Figura 38 - Isotermas de Redlich-Peterson para carvão ativado.

Observa-se que os dados experimentais são bem representados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

As constantes das isotermas de Langmuir (q_m e K_L), Freundlich (K_F e n) e Redlich-Peterson (K_R , α , β) obtidas através dos gráficos (C_e/q_e) versus C_e e q_e versus C_e , são apresentadas em Tabelas 18, 19 e 20.

Nota-se que as constantes de Langmuir, q_m e K_L , apresentaram valores positivos para a adsorção dos contaminantes em todos os adsorventes. Essas constantes, representam a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e a constante de energia relacionada ao calor de adsorção, respectivamente. As Tabelas 19 e 20 mostram que os valores de q_m e K_L , para a argila clarificante e o carvão ativado, diminuíram com o aumento de temperatura, o que significa que o fenômeno de adsorção de óleo de soja sobre esses adsorventes é governado por um processo exotérmico. Esse fenômeno é uma das características típicas da adsorção física, e as forças eletrostáticas fracas entre os sítios de carga negativa, disponíveis na superfície dos adsorventes, e espécies catiônicas na solução, podem ser responsáveis pelo comportamento de adsorção (TRAN, YOU e CHAO, 2016).

Tabela 18 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a argila.

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K_R	α	β	R^2
25	379014,8	398024,5	0,96418	9,759516	1,724782	0,96256	0,719459	0,100000	0,403173	0,96231
32,5	397556,0	369729,9	0,99963	10,28010	1,728573	0,99954	0,706252	0,100000	0,400571	0,99954
40	267300,2	33558525	0,69403	10,78451	1,737397	0,68653	0,706600	0,100000	0,400960	0,68313

Tabela 19 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a terra diatomácea.

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K_R	α	β	R^2
25	373661,2	394499,5	0,94970	9,814536	1,724323	0,91164	0,710982	0,100000	0,402024	0,91101
32,5	340417,0	314887,2	0,78829	10,70532	1,756674	0,95012	0,708025	0,100000	0,398124	0,78521
40	209327,5	131201,7	0,88151	10,97465	1,836677	0,78279	0,813111	0,100000	0,439020	0,78192

Tabela 20 - Constantes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para o carvão ativado.

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K_R	α	β	R^2
25	590776,2	2117260	0,98989	11,81410	1,67500	0,98227	0,163852	3,420299	0,098005	0,97928
32,5	343430,7	8381141	0,95192	10,76036	1,728914	0,80249	0,619250	0,100000	0,400384	0,94962
40	350936,6	358484,6	0,96705	10,71234	1,754685	0,96623	0,615487	0,100000	0,399337	0,96588

Todos os adsorventes exibiram valores altos de K_L (constante de Langmuir) demonstrando grande afinidade entre os adsorventes e os contaminantes (AKSU e KABASAKAL, 2004).

O valor da constante n do modelo de Freundlich foi maior que a unidade, mostrando que o processo de adsorção foi linear, para todas as temperaturas e adsorventes estudados, indicando que a adsorção é um processo físico favorável.

Comparando-se o coeficiente de correlação das isotermas de Freundlich e Langmuir, observa-se que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se adequou aos dados experimentais de equilíbrio do contaminante, na faixa de temperatura e concentração avaliada neste trabalho.

Mota e colaboradores (2012) observaram o mesmo comportamento na adsorção de glicerol bruto. O formato obtido das isotermas indicou uma adsorção extremamente favorável, ou seja, grandes quantidades de adsorbato foram adsorvidas a baixas concentrações no fluido. Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados experimentais para a faixa de concentração avaliada no trabalho. No entanto, o modelo de Langmuir representou satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente com maior precisão.

Resultados semelhantes foram obtidos por Maneechakr e Karnjanakom (2017) na adsorção de Fe(II) e Cr(VI) em carvão ativado; Maneerung *et al.* (2016) na aplicação de carvão ativado derivado de resíduo de carbono da gaseificação de biomassa e sua utilização para adsorção de corante; e Hayeeye (2017) na adsorção Rhodamine B por carvão ativado.

A isoterma de adsorção de Langmuir baseia-se no pressuposto de que a adsorção máxima ocorre quando uma monocamada saturada de moléculas de soluto está presente na superfície adsorvente, a energia de adsorção é constante e não há migração de moléculas de adsorbato no plano de superfície.

A isoterma de Redlich-Peterson, um modelo que considera a adsorção em sólidos heterogêneos, apresentou um bom ajuste para os dados de adsorção de contaminantes, especialmente em temperaturas mais baixas. Os valores obtidos para β tendem a zero, indicando a influência da isoterma de Freundlich neste modelo.

4.3.3 Avaliação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

A variação dos coeficientes de distribuição (K_D), calculados em função da temperatura pela Equação 6 para o processo de adsorção do óleo de soja em argila clarificante, terra diatomácea e carvão ativado, são mostrados na Figura 39.

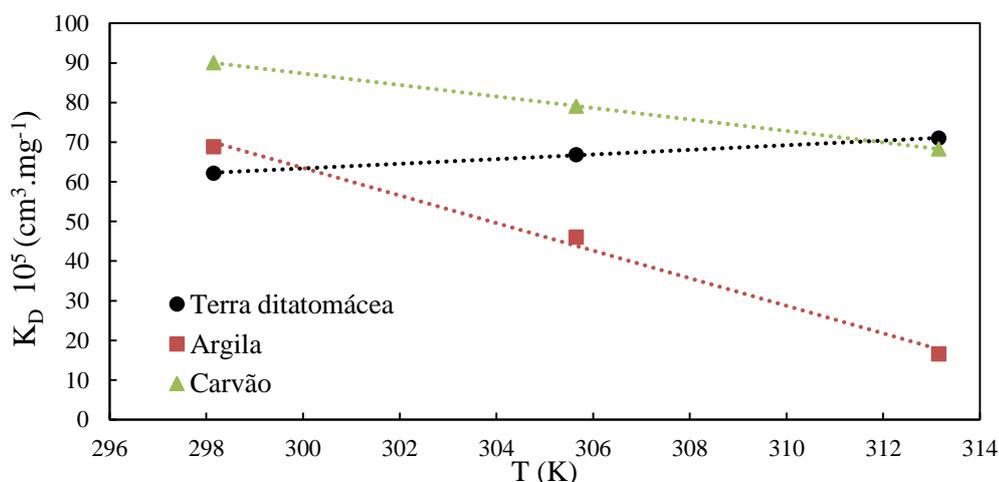


Figura 39 - Coeficiente de distribuição em função da temperatura para a adsorção dos contaminantes pelos adsorventes argila, terra e carvão.

Verifica-se que, os coeficientes de distribuição aumentaram com o aumento da temperatura para a terra diatomácea, mas diminuíram para argila clarificante e carvão ativado. O mesmo comportamento foi observado por FREITAS (2005) na adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado e argila montmorilonita, e por TAHIR e RAUF (2004), na adsorção de soluções aquosas de Ni(II) em argila bentonita. TAHIR e RAUF (2004), atribuem este comportamento a um coeficiente de temperatura negativo de solubilidade de solutos ou a uma diminuição simultânea abrupta da adsorção real de solvente.

As Figuras 40, 41 e 42 representam os gráficos semilogarítmicos dos coeficientes de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em argila clarificante, terra diatomácea e carvão ativado, respectivamente.

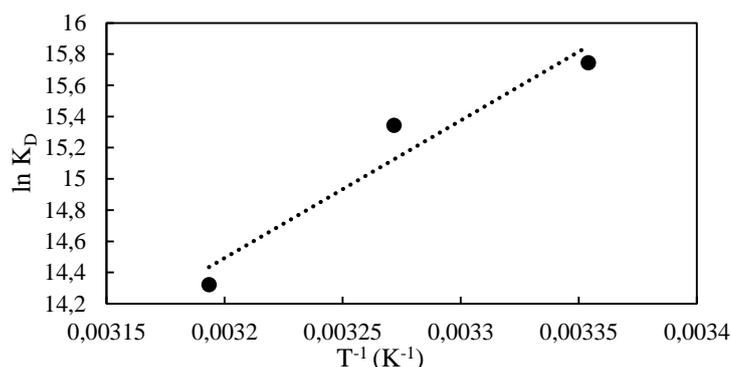


Figura 40 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em argila clarificante.

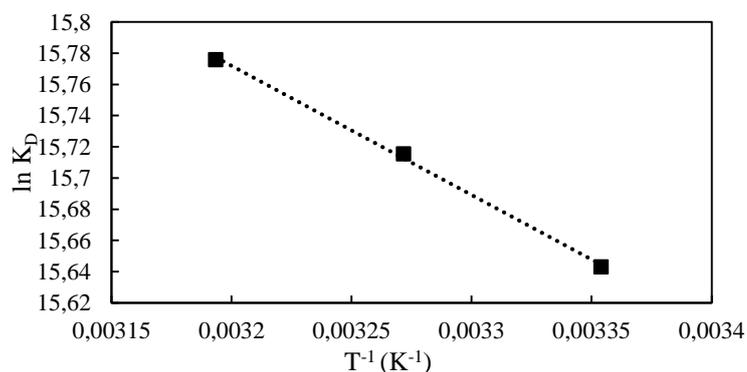


Figura 41 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em terra diatomácea

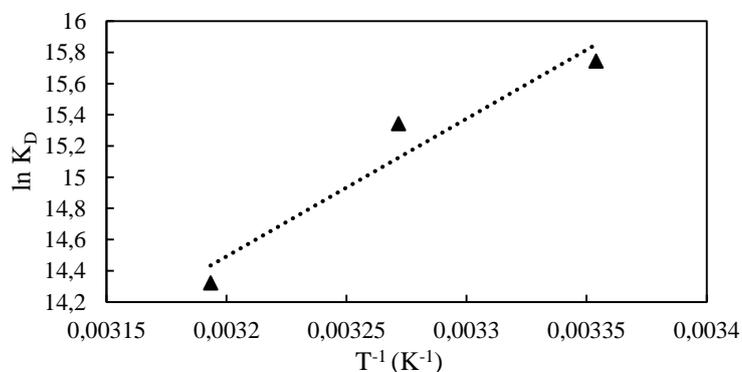


Figura 42 - Gráfico semilogarítmico do coeficiente de distribuição (K_D) versus T^{-1} da adsorção em carvão ativado

Os valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do óleo de soja, nos três adsorventes, estão apresentados na Tabela 21.

Os valores da variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) são obtidos da inclinação e interseção do gráfico $\ln K_D$ versus T^{-1} referente à Equação 8. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é calculada da relação termodinâmica dada pela Equação 7.

Em todos os processos de adsorção estudados, levando-se em consideração o tipo de adsorvente e adsorvato e temperatura, os valores negativos de ΔG mostram que, termodinamicamente, há uma redução na energia livre de Gibbs (ΔG), como esperado para um processo espontâneo e favorável. Além disso, valores mais negativos de ΔG implicam em maior força motriz para o processo de adsorção, indicando que o processo está tendendo ao equilíbrio.

Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção

Adsorvente	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)		
			298,15 K	305,65 K	313,15 K
Argila	-73306,7	-114,1	-39274,0	-38417,9	-37561,8
Terra	6874,6	153,1	-38760,8	-39908,8	-41056,7
Carvão	-14316,5	85,1	-39684,9	-40323,0	-40961,2

Na adsorção com carvão ativado e terra diatomácea, houve um decréscimo nos valores de ΔG com o aumento da temperatura, indicando uma força motriz mais elevada, resultando numa maior afinidade de adsorção a temperaturas mais elevadas. Com a argila, o processo é favorecido à temperatura ambiente, já que os valores de ΔG foram menores nessas temperaturas.

A variação de entropia está relacionada a variações de ordem e desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Portanto, os valores positivos de ΔS para terra e carvão, indicam que as moléculas do óleo de soja, encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido nesses adsorventes do que em solução (BEREKET *et al.*, 1997; AKSU & KABASAKAL, 2004). Valores positivos de entropia reflete a afinidade entre o adsorvente e adsorvato.

Os valores negativos de ΔH , para argila e carvão, indicam um processo exotérmico, o que acontece na maioria dos casos. Para a terra, a diminuição dos valores de $\ln(K_D)$ com o aumento da temperatura forneceu o valor de ΔH positivo, indicando que o processo de adsorção nesse adsorvente foi endotérmico.

Saleh, Sari e Tuzen (2017) observaram as mesmas condições termodinâmicas no processo de adsorção de mercúrio usando carvão ativado modificado com polietilenimina. Os valores negativos de ΔG indicaram viabilidade termodinâmica e espontaneidade. A adsorção de Hg sobre o carvão é diminuída com o aumento da temperatura. O valor negativo de ΔH é uma indicação da natureza exotérmica da adsorção corroborada pelo fato de que à medida que a temperatura sobe de 298 para 338 K, o ΔG torna-se menos negativo.

Os trabalhos encontrados na literatura para purificação do glicerol bruto por adsorção, não realizaram estudo termodinâmico do processo, não sendo possível a comparação dos parâmetros para purificação de glicerina.

4.4 Resultados adicionais do processo de adsorção utilizando glicerol bruto

4.4.1 Caracterização do glicerol bruto

Algumas das características da glicerina bruta, como cor e viscosidade, dependem do tipo de oleaginosa e das condições que foram aplicadas na reação de transesterificação.

O glicerol bruto advindo de um processo de síntese de biodiesel apresenta coloração escura, como mostrado na Figura 43. Na Tabela 22 estão representados os resultados das análises efetuadas com a amostra de glicerina bruta e, em seguida, serão discutidos os valores obtidos nas respectivas análises.



Figura 43 - Coloração do glicerol bruto obtido do processo de produção de biodiesel.

Tabela 22 - Resultados das análises físico-químicas da glicerina bruta em comparação com glicerina P.A.

Análises	Glicerina bruta	Glicerina P.A.
Teor de glicerol (%)	33,25	98,00
Teor de cinzas (%)	5,86	0
Índice de acidez (mgKOH/g amostra)	0	0,26
pH	8,38	3,98
Teor de sabão (ppm de oleato de sódio)	597,99	0
Viscosidade aparente (cSt) (a taxa de deformação de 5,1069 1.s ⁻¹)	200,00	548,62
Densidade (g.cm ⁻³)	0,96	1,26
Umidade e voláteis (%)	42,14	1,32
Índice de iodo (g I ₂ /100 g óleo)	18,00	0
MONG	18,75	-
Índice de refração	1,41	1,47

Essa amostra de glicerol bruto, continha baixo teor de glicerol (33,25%) e de cinzas, mas um teor relativamente elevado de umidade e voláteis (metanol utilizado em excesso na transesterificação para atingir o equilíbrio da reação), e MONG (matéria orgânica não-glicerizada) confirmando a baixa pureza desse resíduo.

As soluções de glicerol purificadas foram caracterizadas quanto ao teor de glicerol por titulação (item 3.2.4.3) e por medidas de absorvância (item 3.2.4.4). A análise de teor de

glicerol tanto por titulação, quanto pelo método espectrofotométrico, foram concordantes. A curva de calibração para análise do método espectrofotométrico (Figura 44), foi construída empregando padrões de glicerina P.A. de concentrações de 0,003 mg/mL a 0,035 mg/mL.

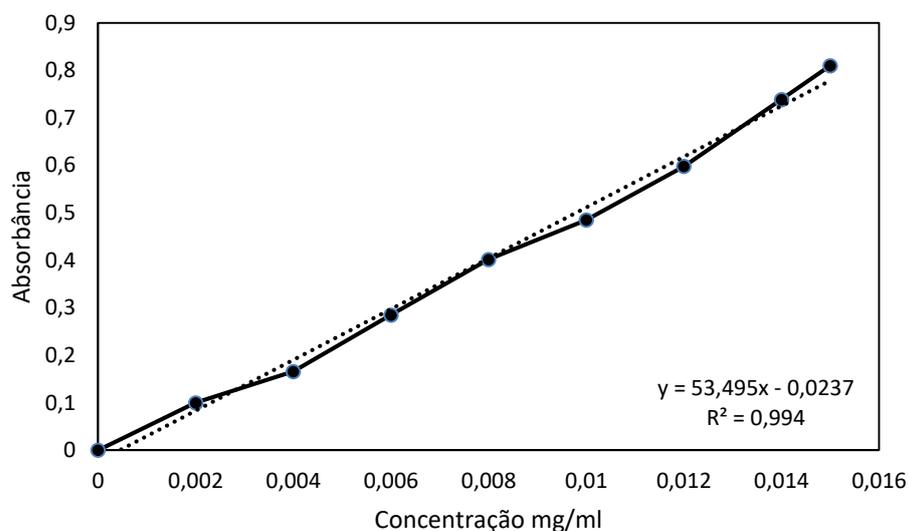


Figura 44 - Curva analítica utilizada para a determinação do teor de glicerol

O teor de cinzas é composto em grande parte de matéria inorgânica, tais como sais de sódio oriundos do catalisador utilizado (NaOH) no processo de transesterificação, enquanto o teor de água pode ser atribuído à absorção de umidade durante o processo de produção. Matéria orgânica não glicerina (MONG), é gerada pela contaminação por sabão, metanol e metil éteres no resíduo de glicerol.

A geração indevida de sabão ocorre durante a reação de transesterificação, através da neutralização dos ácidos graxos presentes na solução, pelo catalisador básico utilizado, principalmente quando o óleo ou o álcool possuem água e a reação é promovida em meio alcalino. O alto teor de sabão é corroborado com o baixo teor de cinzas, já que a grande quantidade do catalisador, utilizado no processo de transesterificação, neutralizou os ácidos graxos presentes.

O índice de acidez do glicerol bruto, bem como o pH foram determinados e os resultados encontrados foram nulos para índice de acidez e 8,38 para pH. Esses resultados indicam que a solução de glicerol possui um caráter básico ocasionado principalmente pela presença do catalisador alcalino utilizado na reação de transesterificação.

A baixa densidade encontrada para a glicerina bruta pode ser explicado pela presença de ésteres que apresentam densidade em torno de $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$. A baixa viscosidade, se comparada à glicerina P.A. (viscosidade de 548,62 cSt) é causada pela umidade elevada da solução.

Foi encontrado um alto valor pra índice de iodo, indicando um alto grau de insaturação e, conseqüentemente, alta porcentagem de triglicerídeos presente na solução de glicerol bruto.

Como o glicerol bruto é mais opaco e possui uma elevada quantidade de impurezas, o seu índice de refração está bem abaixo do índice de refração da glicerina P.A.

4.4.2 Experimentos de adsorção do glicerol bruto

A partir das melhores condições operacionais visualizadas na análise do planejamento experimental, apresentada na seção 4.2, e com o tempo de equilíbrio e temperatura obtidos no

estudo cinético e termodinâmico (seção 4.3), decidiu-se aplicar o processo de adsorção utilizando uma carga real.

A quantidade de adsorvente utilizada foi de 1,2 g para 30 g de glicerol bruto, e os tempos de residência investigados foram de 30 e 60 min. Para a terra diatomácea e o carvão ativado, a temperatura utilizada foi de 40 °C, já que o processo de adsorção para esses adsorventes foram favorecidos nessa temperatura, devido a maior afinidade de adsorção ocorrer em temperaturas mais altas. Já para a argila clarificante, a temperatura utilizada foi de 25 °C.

Na Tabela 23 estão representados os resultados das análises efetuadas com as amostras de glicerina adsorvida.

Tabela 23 - Porcentagem de pureza das amostras de glicerina bruta purificadas por adsorção

Análises	Glicerina Purificada					
	Argila		Terra diatomácea		Carvão ativado	
	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min
Teor de Glicerol (%)	36,38	31,34	30,24	32,41	28,66	29,46

Analisando os resultados da Tabela 23, e comparando os resultados de pureza da glicerina adsorvida com o glicerol bruto (33,25%), nota-se que a argila clarificante em 30 min, removeu pequena parte das impurezas presentes no glicerol bruto. Os demais adsorventes não foram capazes de adsorver as impurezas, mas sim pequena quantidade de glicerol, uma vez que a porcentagem de glicerol inicial é muito baixa. Esse resultado é corroborado pela análise do planejamento experimental e avaliação da influência da concentração de glicerol no meio. Essa variável é a mais influente no processo de adsorção, e em soluções contendo baixo teor de glicerol, há remoção de glicerol e não de contaminante.

Testes adicionais com o glicerol bruto em temperaturas mais elevadas também foram realizados para observação do comportamento da purificação. A temperatura utilizada nos ensaios foi 60 °C para todos os adsorventes, seguindo o mesmo procedimento dos testes anteriores. Também não houve purificação da solução com o aumento da temperatura de adsorção. Foi observado que a solução de glicerol ficou muito viscosa, tal característica pode ser associada a algum tipo de reação da solução simultaneamente à adsorção, dificultando a filtração para remoção do adsorvente e caracterização da solução adsorvida.

Diante do exposto, nenhum dos três adsorventes foi capaz de elevar o valor estabelecido pela Farmacopéia Americana (USP), que é acima de 99,5%. A adsorção realizada para purificação não clarificou a glicerina, indicando que não houve remoção total das impurezas.

Esse baixo valor encontrado também pode ser atrelado ao aumento da viscosidade do glicerol, à formação de espuma (caracterizando a volatilização do metanol sob vácuo) e alto teor de sabão.

Sendo assim, pode-se concluir que devido à grande quantidade de impurezas presentes na solução de glicerol bruto, somente o processo de adsorção não é apropriado para purificação desse subproduto, sendo necessário uma pré-purificação para prévia remoção dos contaminantes.

Nos experimentos preliminares de adsorção usando solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja, os contaminantes presentes eram ácidos graxos, pigmentos e o próprio óleo de soja residual. Foi possível notar que os adsorventes foram seletivos em relação aos contaminantes da solução, pois o processo de adsorção foi eficiente na remoção destes contaminantes na solução de glicerina. No entanto, na adsorção de glicerol bruto, uma vez que existe uma grande quantidade de contaminante (água, metanol, catalisador, éster metílico,

ácidos gordos, sabão) houve competição entre os contaminantes e o glicerol no processo de adsorção, não havendo purificação da solução. O teor de glicerol neste subproduto é muito baixo e, como visto pela análise do planejamento experimental, em baixas concentrações de glicerol não há adsorção de contaminante ou ocorre pequena adsorção de glicerol.

Uliana *et al.* (2014) tiveram a mesma proposta deste trabalho, contaminando uma solução de glicerina P.A. com ácidos graxos, para avaliar a eficiência da adsorção com argila na remoção da acidez da solução sintética. Foi possível observar que o adsorvente utilizado para redução de acidez das amostras de glicerina apresentou um bom desempenho, confirmando a teoria de que a adsorção é favorável para redução de alguns contaminantes como, por exemplo, os ácidos graxos, mas não é apropriada para remoção de grande concentração de impurezas.

Com isso, a pré-purificação do glicerol para a remoção de sais, excesso de metanol e ácidos graxos antes do processo de adsorção foi realizada na maior parte dos trabalhos dispostos na literatura. Apenas Mota *et al.* (2012) realizaram diretamente a adsorção do glicerol bruto sem o pré-tratamento.

Mota *et al.* (2012) utilizaram carvão ativado, sílica gel e alumina na purificação por adsorção do glicerol bruto advindo de uma produção de biodiesel. Os resultados mostraram que a alumina, a sílica e o carvão ativado foram capazes de remover as impurezas presentes no glicerol bruto, tais como a matéria orgânica e os polímeros de glicerol. O teor de glicerol aumentou significativamente com o uso de carvão ativado (cerca de 10%). Porém, a solução de glicerol utilizada pelos autores continha um teor de glicerol relativamente elevado (82,1%), em comparação com a pureza do glicerol utilizado neste trabalho. Sendo assim, não houve competição durante a adsorção entre o glicerol e os contaminantes da solução, existindo a seletividade dos adsorventes para os contaminantes que estavam menos concentrados na solução, havendo então adsorção dos contaminantes.

Sena (2008) purificou uma solução de glicerina oriunda da produção de biodiesel, através de um processo adsorptivo, precedido de pré-tratamento. O pré-tratamento promoveu a remoção dos ácidos graxos e sais, obtendo uma solução de glicerol em condições adequadas para a realização do processo de clarificação por adsorção. Na adsorção foram utilizados como adsorventes o carvão ativado e argila esmectita. O carvão apresentou uma redução de quase 70% dos pigmentos presentes na glicerina pré-tratada, enquanto a argila esmectita não mostrou redução significativa desses pigmentos mesmo com a solução contendo baixo teor de impurezas.

Hunsom *et al.* (2013) realizaram o pré-tratamento da solução de glicerol bruto, com teor inicial de glicerol de 29,8% (teor de pureza próximo ao deste trabalho), devido à presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos tais como sabão, ésteres de ácidos graxos, sal mineral, água e matéria orgânica não glicerizada. Após a pré-purificação, a solução de glicerol passou pelo processo de adsorção com carvão ativado e, mesmo após a remoção de grande parte das impurezas realizadas pelo pré-tratamento, o processo de adsorção com carvão ativado foi insuficiente para melhorar a pureza do glicerol, já que o mesmo apresentava inicialmente baixa pureza e conseqüentemente grande quantidade de impureza, reduzindo apenas os pigmentos presentes na solução. Deste modo, deduz-se que nem sempre a pré-purificação química e adsorção é suficiente para a purificação do glicerol dependendo da quantidade de impurezas presentes na solução e então, outros métodos de purificação são necessários.

Dhabhai *et al.* (2016) realizaram um procedimento sequencial para purificação de glicerol bruto que incluiu saponificação, acidificação, neutralização, filtração por membrana, extração com solvente e finalmente adsorção com carvão ativado. Após os procedimentos de pré-purificação, as amostras de glicerol bruto foram tratadas com carvão ativado para remoção de cor e outras impurezas. Após o pré-tratamento e filtração por membrana, a

solução de glicerol ainda continha impurezas, no entanto em pequenas quantidades. A adsorção foi então suficiente para remover as impurezas remanescentes tais como água, metanol, sal e cor, além da possível remoção de ácidos graxos tais como ácido láurico e mirístico, uma vez que estes contaminantes estavam presentes em baixas concentrações. No entanto, o procedimento sequencial realizado pelos autores envolveu muitas etapas e em consequência disso, envolveu um alto custo.

Como pode ser observado, os adsorventes são eficientes na remoção de partes das impurezas presentes na solução de glicerina, tais como ácidos graxos, mas não são seletivos quando a concentração de impurezas é muito elevada.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os dados experimentais do processo de adsorção, obtidos com a ajuda de um planejamento, indicaram uma ótima remoção dos contaminantes (óleo de soja) pelos adsorventes estudados, atingindo um teor máximo de glicerol de 95,59%, 97,25% e 90,26% com o carvão, terra diatomácea e argila, respectivamente. A partir da análise do planejamento experimental, conclui-se que a variável mais significativa do processo é a concentração inicial de glicerol. Concentrações iniciais altas resultam numa maior purificação.

A quantidade de contaminante adsorvida é mais significativa quando o material adsorvente possui grande área específica e volume de poro. O tamanho dos poros também é um parâmetro importante que determina a capacidade de adsorção. Ao se comparar o tamanho do poro, a terra diatomácea destaca-se apresentando os maiores valores, corroborando o resultado experimental encontrado. A terra foi o adsorvente que apresentou um melhor desempenho e maior capacidade de adsorção dos contaminantes em solução sintética de glicerina, visto que houve uma alta porcentagem de remoção, com baixa energia de ativação (temperaturas inferiores). Através da caracterização dos materiais adsorventes, foi comprovado que a adsorção na terra diatomácea é irreversível.

O tempo de contato necessário para que o processo de adsorção atinja o equilíbrio é de 60 min. Passado esse tempo, o teor de glicerol diminui, indicando que o glicerol está ficando retido nos adsorventes.

Além disso, observou-se que, para a argila e o carvão, a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento é esperado uma vez que o processo de adsorção para esses adsorventes, é exotérmico e um aumento na força motriz permite que mais moléculas do soluto passem da fase líquida para a superfície do sólido. Para a terra diatomácea, o processo de adsorção é endotérmico.

A análise dos resultados experimentais mostrou que a adsorção dos contaminantes nos diferentes materiais adsorventes é um processo espontâneo, o que ocorre na maioria dos casos.

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson apresentaram bom comportamento, apresentando desvio relativo máximo de 11,27% e mínimo de $1,35 \cdot 10^{-6}\%$, considerando os três adsorventes.

Com os parâmetros otimizados do processo e melhores tempos e temperaturas obtidas pela análise cinética e termodinâmica, foram realizados experimentos de adsorção do glicerol bruto, advindo de um processo de produção de biodiesel. Os resultados encontrados mostram que os adsorventes não foram capazes de adsorver as impurezas presentes na solução, mas sim uma pequena quantidade de glicerol, uma vez que a porcentagem de glicerol inicial é muito baixa.

Dessa forma, é necessário um pré-tratamento da solução de glicerol bruto, para remoção prévia de alguns contaminantes, antes da realização dos experimentos de adsorção visto que, os adsorventes são seletivos a alguns contaminantes como ácidos graxos, mas não são eficientes na remoção de grande quantidade de impurezas. Sugere-se a realização do pré-tratamento utilizando acidificação para remoção dos ácidos graxos e níveis de sal, extração da camada rica em glicerol por extração com solvente polar, e em seguida, adsorção da solução com os três adsorventes utilizados nesse estudo para verificar a eficiência desses materiais adsorventes e aplicabilidade na remoção dos contaminantes do glicerol bruto. Esta pré-purificação não foi realizada neste estudo com o intuito de avaliar a eficiência do processo de adsorção na remoção dos contaminantes e diminuir gastos inerentes ao processo, uma vez que, grandes quantidades de solventes são utilizados na etapa inicial de pré-purificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO A., A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. *Energy Fuel*. v. 21(4), p. 2306. 2007.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A., Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*. v. 75, p. 263-272. 2007.
- ALDIGUIER A.S.; ALFENORE S.; CAMELEYRE X.; GOMA G.; URIBELARREA J.L.; GUILLOUET S.E.; MOLINA-JOUVE, C., Synergistic temperature and ethanol effect on *Saccharomyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. *Bioprocess Biosyst Eng*. v. 26, p. 217-22. 2004.
- ALMEIDA, M. T. C., *Glicerina bruta associada a aditivos na alimentação de bovinos de corte*. 63 f. Dissertação – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal. 2014.
- ALVES, L. S., *Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos modos batelada e contínuo*. 94p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos Químicos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN S.K.; KOFLI, N. T., The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*. v. 295, p. 119–130. 2016.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), *Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, 2015.
- APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. DE F.; FERREIRA, J. P., Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. *Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*. v. 2, n. 1, p. 141-146. 2012.
- ARAÚJO, A.L.P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D., Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinação. *Scientia Plena*. v. 5, n. 12. 2009.
- ARDI, M.S.; AROUA, M.K.; HASHIM, N. A., Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1164–1173. 2015.
- ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN X., Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 5, p. 679-698. 2017.
- AZIZIAN, S., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interface Sci*. v. 276 (1) p. 47-52. 2004.

- AKSU, Z., KABASAKAL, E., Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 5, p. 223-240. 2004.
- AYOUB, M., ABDULLAH, A.Z., Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.1 6, p. 2671– 2686. 2012.
- BAGHERI, S., JULKAPLIN, N. M.; YEHYE, W. A., Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.41, p. 113–127. 2015.
- BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S., Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. *Chemical Engineering*. p. 39 – 43. 1994.
- BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDR, F., Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chemistry*. v.10, p. 13-30. 2008.
- BEREKET, G.; AROGUZ, A. Z.; ÖZEL, M. Z., Removal of Pb (II), Cd (II), and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 187, p. 338-343. 1997.
- BERTOZZO, F.; LUCAS JÚNIOR, J.; LARA, A. C. C., Glicerina: Um resíduo da produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 6. Montes Claros Anais eletrônicos, 2009. Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_06/artigos/316.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2016.
- BONDIOLLI, P.; BELLA, L. D., An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* v. 107, p. 153–157. 2005
- BONI, L. A. B. de., *Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel*. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas. 2008.
- BOUCHELTA C., MEDJRAM M.S., BERTRAND O., BELLAT J.P., Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v.77, p.82-70. 2008.
- CASTILLA M.C., Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón, Granda – Espanha Departamento de Quimica Inorgânica, Facultad de Ciencias. 2004.
- CHAI, S.B., YAN, B., TAO, L.Z., LIANG, Y., XU, B. Q., Sustainable production of acrolein: catalytic gas-phase dehydration of glycerol over dispersed tungsten oxides on alumina, zirconia and silica, *Catal. Today*. v. 234, p.215–222. 2014.

CHU, B.S.; BAHARIN B.S.; CHE MAN, Y.B.; QUEK, S.Y., Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I. Equilibrium of batch adsorption. *Journal of Food Engineering*. v. 62, p. 97–103. 2004.

CHUN-HUI, Clayton Z.; BELTRAMINI, Jorge N.; FAN, Yong-Xian; LU, Max G. Q., Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Valuable Commodity Chemicals. *Chemical Society Reviews*. v. 37, p. 527-549. 2008.

CLAUDINO, A., Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação (Mestrado). 2003.

CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R., Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by H NMR. *Fuel Processing Technology*. v. 132, p. 99-104. 2015.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*. p.281, 225. 2005.

DHABHAI, R., AHMADIFEIJANI, E., DALAI, A. K., REANEY, M., Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Separation and Purification Technology*. v. 168. p.101–106. 2016.

DHAR, B. R.; KIRTANIA, K., Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process Using a Distillation Column: A Simulation Study. *Chemical Engineering Research Bulletin*, v.13, p.55-60. 2009.

DOU, B.; SONG, Y.; WANG, C.; CHEN H.; XU Y., Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel by product glycerol: *Issues and challenges*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 30, p. 950–960. 2014.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY A. Y.; LIU, J. A., Novel membrane reactor for the continuous production of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 639–647. 2007.

DURGAPAL, M.; KUMAR, V.; YANG, T. H.; LEE, H. J.; SEUNG, D.; PARK, S., Production of 1,3-propanediol from glycerol using the newly isolated *Klebsiella pneumoniae* J2B, *Bioresour. Technol.* v. 159, p. 223–231. 2014.

ESTEVEZ, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B., Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídeos - Tradução para o português da versão inglesa", ``Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (DGF. Einheitsmethoden), Seções A, B, C e E", Editora: Gráfica Vieira, Campinas, 1995.

FÁVARO, V. R., Utilização de glicerina, subproduto do Biodiesel, na alimentação de bovinos. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Jaboticabal. 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, AN.; SUNARSO, J.; JU, Y.H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*. v. 162, p. 616-620. 2009.

FELIZARDO, P.M.; BERKEMEIER R.; BORDADO, J. C.; CORREIA M. J. N., Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. *Relatório de estágio*. Lisboa:IST. 2003.

FERREIRA, M. O., *Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo algodão*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2009.

FREITAS, A. F., *Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2005

FOUST S.A; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L., *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição. 1982.

FURUYA, E.G.; CHANG. H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E., A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Separation Purification Technology*. v. 11, 6978. 1996.

GARLAPATI, V.K.; SHANKAR, U.; BUDHIRAJA, A., Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Report.s* v. 9, p 9–14. 2016.

GASOLA F.C., Construção de isotermas a partir da troca iônica dinâmica de cromo em colunas de leito fixo de zeólitas NaX e NaY. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, Dissertação (Mestrado). 2004.

GERPEN, J.V., Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol.* v. 86, p. 1097–107. 2005.

GINJUPALLI, R.S., MUGAWAR, S., RAJAN P. N., KUMAR BALLA P., KOMANDUR C.V.R., Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over tungstated zirconia catalysts, *Appl. Surf. Sci.* v. 309, p. 153–159. 2014.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M., Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. v. 9, p. 10–40. 2016.

GOLIN, D. M., *Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais*. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

GOMIDE R., *Operações Unitárias*. Volume IV, São Paulo. 1980.

GONG, L.; LU, Y.; DING Y.; LIN R.; LI, J.; DONG, W.; WANG, T.; CHEN, W.; Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media, *Appl. Catal. A*. v. 390, p. 119–126. 2010.

GONG, L.; LU, Y.; DING Y.; LIN R.; LI, J.; DONG, W.; WANG, T., CHEN, W., Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst, *Chin. J. Catal.* v. 30, p. 1189–1191. 2009.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. ed. Londres: Academic Press, 1982.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q., Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem.* B106 p. 10935 – 10943. 2002.

HASS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A., A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresour. Technol.* v. 97. 2006.

HAYEEYE, F.; MEMOON, S.; CHINPA, W.; SIRICHOTE, O., Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v. 513, p. 259–266. 2017.

HERNÁNDEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. J.; LÓPEZ, D., Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines. *Fuel.* v. 92, p. 130–136. 2012.

HESTER, A., Microbial glycerol. *Industrial Bioprocess.* v. 22 (4), p. 3-5. 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G., The sorption of lead(II) ions on peat. *Wat. Res.* v. 33, n. 2, p. 578-584. 1999.

HU, W.; KNIGHT, D.; LOWRY, B.; VARMA, A., Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt–Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 49, p. 10876–10882. 2010.

HU, W.; ZHANG, Y.; HUANG, Y.; WANG, J.; GAO, J.; XU, J., Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. *Journal of Energy Chemistry* v. 24 p. 632–636. 2015.

HUNSOM M.; AUTTHANIT C., Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chemical Engineering Journal.* n. 229 p. 334–343. 2013.

HUNSOM M., SAILA P., CHAIYAKAM P., KOSITNAN W. Comparison and Combination of Solvent Extraction and Adsorption for Crude Glycerol Enrichment. *International Journal of Renewable Energy Research.* v. 3, n. 2. 2013.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V., Glycerine: a key cosmetic ingredient. *New York: Marcel Dekker, Cosmetic science and technology series.* v. 11, p. 460. 1991.

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M., Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, v. 256, n. 3, p. 154-156. 2010.

KENKEL, P.; HOLCOMB, R., Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel. *English BC, Menard J, Jensen K, editors. Integration of agricultural and energy systems*. Atlanta, Georgia: Global Bioenergy Partnership; 2008.

KILIÇ, M.; BURCU UZUM, B.; PUTUN, E.; EREN, P. A., Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*. v. 111, p. 105-110. 2013.

KIRK-OTHMER, E. T., Glycerol. In: American Society of Chemistry. *Encyclopedia of chemical technology*. 5. ed. New York: John Wiley, 2007. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 22 out 2016.

KNOTHE G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., *Manual do Biodiesel*. Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2006.

KONG, L.; XU, J.; XU, B.; XU, S.; YANG, B.; ZHOU, Y.; LI, Y.; LIU, D., Vapor-liquid phase equilibria of binary tin-antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation. *Fluid Phase Equilibria*. v. 415, p. 176-183. 2016.

KONGJAO S.; DAMRONGLERD S.; HUNSOM M., Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl esterplant. *Korean Journal of Chemical Engineering*. v. 27, p. 944-949. 2010.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. v. 261, p. 52-60. 2010.

LANDRESS, L., *Market outlook: glycerine demand looking up amid increased consumption, new end uses*, ICIS. 2013.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B., Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*. v. 45, p. 138-145. 2012.

LIN, Y., Catalytic Valorization of Glycerol to Hydrogen and Syngas, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 2678. 2013.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L., Purificação da glicerina residual obtida na produção de Biodiesel a partir de óleos residuais. *Rev. Virtual Química*. v.6, p. 1564-1582. 2014.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H., Glicerol. In: *Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia*. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, p. 393-397. 1999.

MANEECHAKR, P.; KARNJANAKOM, P., Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. v. 106, p. 104–112. 2017.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C., Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*. v. 200, p. 350–359. 2016.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M., Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*, n. 92, p. 92–99. 2011.

MARÇON, R. O., *Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal*. 122f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins–UFT, Palmas. 2010.

MASEL, R. I., Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 804 p. 1996.

MDIC, 2016. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Acesso aos Dados Estatísticos das Exportações e Importações Brasileiras. Disponível em <http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em: 05 out. 2016.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, T. P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th edition. McGraw-Hill International Editions. 1993.

MENDES, D. B.; VALDÉS, J. C., Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 13, n. 20, p. 01-XX, jul./dez. 2012.

MENTEN, J. F. M.; MIYADA, V. S.; BERENCHTEIN, B., Glicerol na alimentação animal. In: Simpósio sobre Manejo e Nutrição de Aves e Suínos, 2008, Campinas, SP: Colégio Brasileiro de Nutrição Animal. p. 101-114. 2008.

MERÇON, F., O que é uma Gordura Trans?. *Química nova*. v. 32, n. 2. 2010.

MISHRA, S. R.; CHANDRA, R.; JIPSI KAILA A., DARSHI B. S., Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environmental Technology & Innovation*. v. 7, p. 87-101. 2017.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal de combustível renovável. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em outubro de 2016.

MONTGOMERY, D. C., Design and analysis of experiments. John Willey and Sons, Inc., New Jersey.

MORRISON, L. R., Glycerol. Apud: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, Dec. 2000.

MOTA R. M.; ALMEIDA, C. G. R.; AMAZONAS, C. S. A.; RAMOS, A. L. D., Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de Biodiesel. 5º Congresso da

Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador-Bahia. 2012.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3. 2009.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y., Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt. J. Petrol.*, v. 20, p. 9-15. 2011.

OLIVEIRA, C. G.; FOLETTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; MILANEZ, H.; PORTO, L. M. V., Influência da presença de umidade em um material adsorvente na cinética da clarificação do óleo de soja. *45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*. maio/junho de 2001. Florianópolis - Santa Catarina, 2001.

OLMOS, C. M.; CHINCHILLA, L. E.; RODRIGUES, E. G.; DELGADO, J. J.; HUNGRIA, A. B.; BLANCO, G.; PEREIRA, M. F. R.; ORFAO, J. J. M.; CALVINO, J. J.; CHEN, X., Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria- zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol, *Applied Catalysis B, Environmental* Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.050>, Acesso em 04 abr. 2016.

OPPE, E. E. G., SALVAGNINI, W. M., TAQUEDA, M. E. S., Redução da demanda energética na desidratação da glicerina obtida. 8º Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica de Engenharia Química, São Paulo. 2007.

OHLWEILER, O. A., Química analítica quantitativa. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 98-99. 1981.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M., Future of Glycerol, New Usages for a Versatile Raw Material, *RSC Publishing, (Green Chemistry Book Series)*, Chapter 1. Cambridge. 2008.

PARENTE, E. J. S., Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Tecbio*, v.1, 2003.

PASTOR-VILLEGAS, J.; PASTOR-VALLE, J. F.; MENESES RODRÍGUEZ, J.M.; GARCÍA GARCÍA, M., Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. v. 76, p. 103-108. 2006.

PAWAR, R. R.; JADHAV, R. R.; SUMIT, V.; HARI, C. B., Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals. *Chemical Engineering Journal*. v. 235, p. 61–66. 2014.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., & MALONEY, J. O., *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 1997.

RAHMAT, N; A. Z, ABDULLAH; MOHAMED, A. R., Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renewable and Sustainable*. n. 14, p. 987–1000. 2010.

REHM, H., Microbial production of glycerol and other polyols. *Biotechnology*. v. 6B. Special microbial process. Weinheim: VCH. p. 52-64. 1988.

REZLER, T., Glycerol Other Than Crude (Including Synthetic): *European Union Market Outlook 2011 and Forecast till 2016*. 2012.

RODELLA, C. B., Preparação e caracterização de catalisadores V₂O₅ suportados em TiO₂. 24p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

RODRIGUES FILHO, G. M., *Adsorção do Corante Amarelo Reativo BF-4G 200% por Argila Esmectita*. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais. Natal/RN, Brasil. 2012.

RODRIGUEZ-REINOSO, F., *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Londres: Edward Arnold, Cap: 10. 1995.

ROOSTEI, N.; TEZEL, F. H., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*. v.70 p.157–164. 2003.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W., *Adsorption by powders & porous solids: Principles, methodology and applications*. Marseille: Academic Press. 1999.

RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 433p. 1984.

RUYMBEKE J. V., Process of purifying candle crude glycerin. Google Patents. 1896.

SALEH, T. A.; SARI, A.; TUZEN M., Optimization of parameters with experimental design for the adsorption of mercury using polyethylenimine modified-activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v.5, p. 1079-1088. 2017.

SALVADOR, Á. F.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P., Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília. 2006.

SANTOS, A. M. A., Determinação Quantitativa de Sílica Livre Cristalizada por Difração de Raios X. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 65, v. 17, p. 55-59. 1989.

SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Vol. 3, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP 234. 1992.

SDRULA N., A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. *Desalination*; v.50, p.1070–2. 2010.

SHEELA, A. K., *Glycerol market to register a 6.3% CAGR from 2012 to 2018*. 2014.

SCHEER, A. P., Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. 2002.

SCHNEIDER, E. L., Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação (mestrado em engenharia química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2008.

SENA, R. D., *Purificação adsortiva da glicerina proveniente da produção de Biodiesel. Dissertação* (Mestrado) 61p. – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2008.

SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J., Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology advances*. v. 27, p.3 0-39. 2009.

SILVA, T. C., Avaliação dos resíduos argilosos proveniente da indústria do Alumínio como adsorvente de corantes têxteis. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2008.

SKRZYNSKA, E.; GRABOWSKA, A.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F., Crude Glycerol as a Raw Material for the Liquid Phase Oxidation Reaction, *Applied Catalysis A: General*. v. 482, p. 245-257. 2014.

SOLOMONS, T. W. G.; RYHLE, B. C., *Química Orgânica*. 9. ed. p. 372-373, Rio de Janeiro: LTC. v.2. 2009.

SOUZA, F. J. C., *Purificação da Glicerina Obtida Como CoProduto na Produção de Biodiesel com Óleo de Soja Refinado*. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

TAHIR, S.S.; RAUF, N., Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Environmental Management*. v. 73, p. 285292. 2004.

TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B. & GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*. v .24, n. 6, p. 808-81. 2001.

THOMPSON, J. C.; H. E, B. B., Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture*, v. 22, p. 261-265. 2006.

TRAN, H.N, YOU, S., CHAO, H., Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 2671–2682. 2016.

TRIKI, M., TANAZEFTI, H., KOCHKAR, H., Design of β -cyclodextrin modified TiO₂ nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 493, p. 77-84. 2017.

ULIANA N. R., QUADRI M. B., MACHADO R. A. F., OLIVEIRA J. V., Aplicação de adsorvente alternativo para purificação de um resíduo de glicerina. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Out. 2014.

- VIESSER, R. V., *Purificação da Glicerina Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Girassol Semi-Refinado*. Trabalho de Conclusão de Curso (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2010.
- WANG, J.; ZHANG, M.; ZHENG, Z.; YU, F.; JI, J., The indirect conversion of glycerol into 1,3-dihydroxyacetone over magnetic polystyrene nanosphere immobilized TEMPO catalyst, *Chemical. Engeneering Journal*. v. 229, p. 234–238. 2013.
- WANG, Z. X; ZHUGE, J; FANG, H; PRIOR, B. A., Glycerol production by microbial fermentation: A review. *Biotechnology Advances*. v.19, p. 201-223. 2001.
- WEBB, P. A.; ORR JR, C., Analytical methods in fine particle tecnology. Micromerities Instrument Corp. Norcross. 1997.
- WEN, Z., New Uses for Crude Glycerin From Biodiesel Production, *Iowa State University*, Center for Crops Utilization Research. 2012.
- WU, R.; BLAND, A.; MASUDA, T.; ZENG, L., Glycerin. 2015.
- XU, J.; ZHAO, Y.; XU, H.; ZHANG, H.; YU, B.; HAO, L.; LIU, Z., Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)₄/r-GO in the presence of FeCl₃. *Applied Catalysis B*. v. 154–155, p. 267–273. 2014.
- YOU, Y. D., SHIE, J. L., CHANG, C. Y., HUANG, S. H., PAI, C. Y., YU, Y. H., *et. al.*, Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. *Energy Fuels*. v. 9, p. 22-182. 2008.
- ZUIM, D. R., *Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel*. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – Curitiba. 2010.