

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

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE IMPUREZAS DO GLICEROL BRUTO USANDO
RESÍDUOS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale* Roscoe) COMO ADSORVENTE**

ANA CAROLINA DA SILVA

2020



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

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE IMPUREZAS DO GLICEROL BRUTO USANDO
RESÍDUOS DE GENGIBRE (*Zingiber officinale* Roscoe) COMO ADSORVENTE**

ANA CAROLINA DA SILVA

Sob orientação da Professora Dr.^a.

Marisa Fernandes Mendes

Sob co-orientação da Dr.^a.

Renata Nazaré Vilas Bôas

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Abril de 2020

S586a Silva, Ana Carolina da, 1993-
Avaliação da adsorção de impurezas do glicerol bruto usando resíduos de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) como adsorvente / Ana Carolina da Silva. - Seropédica, 2020.
126 f.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Coorientadora: Renata Nazaré Vilas Bôas.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2020.

1. isoterma de equilíbrio. 2. cinética. 3. biodiesel.
4. MEV. I. Mendes, Marisa Fernandes, 1972, orient. II. Bôas, Renata Nazaré Vilas, 1987-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa 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

ANA CAROLINA DA SILVA

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 30/04/2020.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Marisa Fernandes Mendes. Dra. UFRRJ. (Orientadora/Presidente da banca)

Cristiane de Souza Siqueira Pereira. Dra. UV.

Leonardo Duarte Batista da Silva. Dr. UFRRJ.



Emitido em 2020

TERMO N° 501/2020 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 08/12/2020 18:21)
LEONARDO DUARTE BATISTA DA SILVA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEPTOENG (12.28.01.00.00.00.00.44)
Matrícula: 2353141

(Assinado digitalmente em 07/12/2020 16:44)
MARISA FERNANDES MENDES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
PPGEQ (12.28.01.00.00.00.00.42)
Matrícula: 1522432

(Assinado digitalmente em 10/12/2020 11:52)
CRISTIANE DE SOUZA SIQUEIRA PEREIRA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 054.498.077-83

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:
501, ano: **2020**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **07/12/2020** e o código de verificação: **81349c6fb2**

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
Abraçar a vida e viver com paixão,
Perder com classe e vencer com ousadia,
pois o triunfo pertence a quem se atreve...
E a vida é muito para ser insignificante”*

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me dado saúde e proteção ao longo destes anos, por ter me dado forças e não permitisse que os obstáculos me impedissem.

Ao meu país, por sempre terem me incentivado a seguir este caminho e por me apoiarem em todas as minhas decisões. À minha mãe, obrigada por todos os ensinamentos e valores que me tonaram quem sou hoje, por ser meu exemplo de força, superação e determinação. Obrigada por me mostrar que as conquistas são obtidas com muita garra e luta e, se hoje estou aqui, depois de tantos anos lutando, foi graças a você. Pai, obrigada por me ajudar nos momentos em que mais precisei, nos quais eu me via sem solução. Obrigada por acreditar no meu potencial e me incentivar a buscar cada vez mais.

Ao Rafael, por ser o meu porto seguro e meu ponto de paz. Por estar sempre ao meu lado, diante das dificuldades, me apoiando e mostrando que tudo daria certo. Obrigada por compartilhar todos esses momentos e ser compreensível em todos eles. Obrigada ainda pela compreensão na reta final de conclusão desse trabalho, pelas palavras de apoio, pelos abraços de incentivo. Agradeço ainda à Silvinha, Gabi, Dona Cleilda (vó) e Luizinho, por me acolherem como uma filha, vocês são minha família do coração, obrigada pelo apoio em todos os momentos. Vocês acompanharam tudo bem de perto.

Ao pessoal do LTAB, obrigada pela amizade, conselhos e conversas. Gostaria de agradecer em especial à Vanessa, Renata e Luana, as quais foram fundamentais para que esse caminho tivesse sido um pouco mais leve, se é que isso é possível.

À Marisa, obrigada por todas as orientações e conversas ao longo desses anos, contribuindo para o meu aprendizado e amadurecimento e participando da formação de quem eu me tornei hoje.

Aos meus amigos, Leonardo, Láisa, Amanda, Melissa, Tamires, João, Miguel, Gabriel, Mariana, Natália e às minha primas por estarem sempre presentes, me apoiando e me fazendo acreditar que tudo seria possível.

Ao Laboratório de Catálise da UFRRJ e ao professor Dr. Marcos Costa, por contribuir para o desenvolvimento deste trabalho e à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de uma educação de qualidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001".

RESUMO

SILVA, Ana Carolina da. **Avaliação da adsorção de impurezas do glicerol usando resíduos de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química) Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020, 126 p.

A atual preocupação com as mudanças climáticas e a dependência pelo consumo de combustíveis fósseis tem despertado a atenção para o desenvolvimento de energias renováveis. Nesse contexto, o biodiesel tem sido considerado um substituto alternativo do diesel devido às suas vantagens ambientais, econômicas e sociais. No entanto, a indústria de biodiesel tem enfrentado alguns desafios como a produção excedente de glicerol. Como o glicerol é obtido como subproduto dos processos de transesterificação, ele apresenta muitas impurezas responsáveis por sua baixa qualidade. Além disso, a produção de glicerol está se tornando maior que a demanda, diminuindo ainda mais seu valor econômico. Entre as diferentes técnicas para a purificação de glicerol, a adsorção tem sido apontada como uma tecnologia apropriada devido ao baixo custo, à facilidade de operação e a possibilidade de reutilização de *biochars*. Apesar de haver uma tendência crescente no emprego de adsorventes alternativos nos processos de adsorção, há uma escassez de informações sobre o emprego dessas biomassas na purificação do glicerol, o que torna interessante a avaliação da capacidade adsorvente de resíduos, como os de gengibre, na remoção de impurezas deste subproduto. Neste estudo, a adsorção foi primeiramente usada com o adsorvente tratado termicamente e, após conhecer as melhores condições operacionais, sua capacidade de adsorvente foi comparada com alguns adsorventes comerciais (argila e carvão ativado comercial). O estudo continuou com a aplicação do resíduo de gengibre após tratamento químico. Com isso, os estudos de adsorção foram realizados para avaliar o efeito do tempo de contato (0 a 10 min para 30 mg/L e 0-150 s para 60 e 90 mg/L), massa adsorvente (0, 05 g), temperatura (25, 35 e 45 °C) e concentração inicial de glicerol (30, 60 e 90 mg/L). Para obter a taxa e os dados de equilíbrio, foram realizados ensaios em batelada em um balão erlenmeyer de 125 mL com 25 mL de solução de glicerina de várias concentrações variando de 30 a 90 mg/L, sob agitação de 180 rpm. O equilíbrio foi alcançado rapidamente, sugerindo que a velocidade de adsorção de impurezas foi governada pela adsorção física. A modelagem cinética mostrou que o mecanismo de adsorção foi descrito satisfatoriamente pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, indicando que as etapas controladoras do processo são descritas simultaneamente por fississorção e quimissorção. A isoterma de Freundlich melhor ajustou os dados de equilíbrio, indicando que a adsorção é heterogênea com a formação de multicamadas. Os resultados do estudo termodinâmico indicaram que o sistema é endotérmico, não espontâneo e com aumento da aleatoriedade na interface adsorvente/adsorbato. O resíduo de gengibre, tratado termicamente, apresentou uma alta capacidade adsorvente semelhante à argila e superior ao carvão ativado comercial e ao próprio gengibre após tratamento químico.

Palavras chave: isoterma de equilíbrio, cinética, biodiesel, MEV

ABSTRACT

SILVA, Ana Carolina da. **Evaluation of the adsorption of glycerol impurities using ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) residues as adsorbent.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

The current concern about climate change and the dependence on fossil fuel has been drawing attention for the renewable energies development. In this context, biodiesel has been considered as an alternative substitute for diesel fuel due to its environmental, economical and social advantages. However, biodiesel industry has been facing some challenges due to the high volume of glycerol produced with many impurities; because of that, it has a low economic value. Due to that, there are different techniques for glycerol purification, and the adsorption has been pointed out as a promising and efficient technology in the removal of color and impurities of glycerol. Another advantages are its low cost, easy operation and the possibility to reuse the biochars. Nowadays, there is a trend to reutilize natural products as alternative adsorbents in different adsorption processes. However, there is a lack of information about the use of these type of biomasses, specifically in glycerol purification. So, the motivation of this work was the evaluation of the adsorbent capacity of ginger residues in the removal of glycerol impurities. The adsorption was initially done using the adsorbent with thermal treatment. Using the best operational conditions, the adsorbent capacity was compared with the residues after the chemical treatment, and with the commercial adsorbents as clay and commercial activated carbon. The batch adsorption studies were carried out in order to evaluate the effect of contact time (0 to 10 min for 30 mg/L and 0-150 s for 60 and 90 mg/L), adsorbent mass (0.05 g), temperature (25, 35 and 45 °C), and initial glycerol concentration (30, 60 and 90 mg/L). In order to obtain the rate and the equilibrium data, the experiments were conducted in a 125 mL erlenmeyer flask with 25 mL of glycerin solution of various concentrations ranging from 30 to 90 mg/L, under agitation of 180 rpm. The equilibrium was quickly reached suggesting that the speed of the adsorption was controlled by physisorption. The kinetic modelling showed that the pseudo-first order, pseudo second order and Elovich models well represented the process, indicating that the controlling steps could be described by physisorption and chemisorption simultaneously. The Freundlich isotherm best fitted the equilibrium data, implying that the adsorption was heterogeneous with multi-layers. The results of the thermodynamic study indicated that the system was endothermic, non-spontaneous, and happened with an increase in the randomness at the interface adsorbent/adsorbate. The thermal treated ginger residues showed a great adsorbent capacity similar to clay and superior to commercial activated carbon and ginger after chemical treatment.

Keywords: equilibrium isotherm, kinetics, biodiesel, MEV

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil.....	19
Figura 2. Produção de glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel entre 2009-2018.....	20
Figura 3. Produção de biodiesel e glicerol a partir da transesterificação.....	22
Figura 4. Estrutura química do glicerol.....	23
Figura 5. Principais aplicações do glicerol segundo o mercado consumidor.....	24
Figura 6. Fluxograma ilustrativo do processo de purificação do glicerol bruto.....	29
Figura 7. Zingiber officinale Roscoe: vista geral da planta e detalhe das flores.....	35
Figura 8. Etapas da cinética de adsorção.....	43
Figura 9. Isotermas de adsorção.....	48
Figura 10. Principais tipos de isotermas de fisissorção gasosa de acordo com a	49
Figura 11. Fluxograma representativo da metodologia experimental.....	54
Figura 12. Esquema ilustrativo do aparato experimental (1) Mesa Agitadora, Lab 1000 SK-0180-Pro; (2) banho de aquecimento com circulação externa, Novatecnica NT-249; (3) espectrofotômetro, Bel UV-M51 UV-VISÍVEL).....	57
Figura 13. Estrutura da 3,5-diacetil-1,4-dihidroxitidina.....	58
Figura 14. Ilustração experimental da reação de Hantzsch (a - antes da reação, b - após a reação).....	60
Figura 15. Demonstração experimental da construção da curva de calibração.....	61
Figura 16. Curva de calibração relacionando o teor de glicerol em função da absorbância.....	61
Figura 17. Influência da massa de adsorvente na remoção de impurezas da solução de glicerol.....	66
Figura 18. Comparação dos percentuais de remoção para as duas granulometrias estudadas (●:20-80 mesh e ◆:80-150 mesh) usando 0,05g de adsorvente.....	67
Figura 19. Percentual de remoção das impurezas do glicerol na concentração de 30 mg/L para as diferentes temperaturas (●: 25; ■: 35 e ◆: 45 °C) usando 0,05g de adsorvente.	68
Figura 20. Percentual de remoção das impurezas do glicerol nas concentrações de.....	69
Figura 21. Efeito da concentração (30, 60 e 90 mg/L) e temperatura (●: 25; ■: 35 e ◆: 45 °C) na adsorção das impurezas do glicerol usando 0,05g de adsorvente.....	72
Figura 22. Cinética de adsorção para os diferentes adsorventes (●: CAT; ▲: CAQ; ◆: Argila e ■: CAC).....	74

Figura 23. Gráfico de Vant' Hoff para o estudo termodinâmico.....	76
Figura 24. Ajuste dos modelos cinéticos de PFO, PSO e Elovich aos dados experimentais na concentração de 30 mg/L e 25 °C.....	79
Figura 25. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir a 25 °C.....	85
Figura 26. Ajustes dos dados experimentais às isoterma de Freundlich a 25 °C.....	85
Figura 27. Micrografia do adsorvente (gingibre) <i>in natura</i> da granulometria de 20-80 mesh.....	87
Figura 28. Micrografia do adsorvente calcinado.....	88
Figura 29. Micrografia do adsorvente após a adsorção.....	89
Figura 30. Micrografia do adsorvente na menor granulometria de 80-150 mesh, (a) antes e (b) após a adsorção.....	89
Figura 31. Micrografia do carvão ativado quimicamente (CAQ), (a) antes e (b) após a adsorção. Fonte: Autorial Própria.....	90
Figura 32. Micrografia do carvão ativado comercial (CAC), (a) antes e (b) após a adsorção.....	90
Figura 33. Micrografia da argila (a) antes e (b) após a adsorção.....	91
Figura 34. Difratoogramas do gengibre: (a) <i>in natura</i> , (b) calcinado e (c) após a adsorção.....	92
Figura 35. Espectro de FTIR do gengibre <i>in natura</i> e após a ativação física e química..	94
Figura 36. Espectro FTIR do carvão ativado quimicamente (CAQ) antes e após a adsorção.....	95
Figura 37. Espectro FTIR da argila antes e após a adsorção.....	96
Figura 38. Espectro FTIR do carvão ativado comercial (CAC) antes e após adsorção....	96
Figura 39. Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K obtida para o carvão ativado termicamente (CAT).....	100
Figura 40. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich	120
Figura 41. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich	121
Figura 42. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.....	23
Tabela 2. Especificações do glicerol quanto à pureza.....	25
Tabela 3. Principais especificações de qualidade para cada grau de base.....	26
Tabela 4. Diferenças entre adsorção química e física.....	32
Tabela 5. Resultados obtidos para a construção da curva de calibração.....	60
Tabela 6. Modelos cinéticos utilizados neste trabalho.....	64
Tabela 7. Equações utilizadas no cálculo dos parâmetros termodinâmicos.....	64
Tabela 8. Equações das isotermas utilizadas neste trabalho.....	65
Tabela 9. Percentuais de remoção das impurezas da solução de glicerol usando o CAT sob diferentes concentrações e temperaturas.....	71
Tabela 10. Percentuais de remoção apresentados pelos diferentes adsorventes.....	74
Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para as concentrações utilizadas com o adsorvente calcinado.....	77
Tabela 12. Parâmetros estimados para os modelos cinéticos para a concentração de as diferentes concentrações em 25 °C.....	80
Tabela 13. Constantes da isoterma de Langmuir e Freundlich.....	83
Tabela 14. Valores do parâmetro R_L para todas as concentrações estudadas.....	84
Tabela 15. Propriedades texturais dos adsorventes obtidas por análise de BET.....	98

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. O papel do biodiesel na matriz energética mundial e nacional.....	18
2.1.2. A produção excedente de glicerol.....	20
2.1.1. Principal via de obtenção do glicerol.....	21
2.2. O glicerol.....	22
2.2.1. Principais aplicações do glicerol.....	24
2.2.2. Usos alternativos para o glicerol.....	26
2.3. O processo de purificação do glicerol bruto.....	27
2.3.1. Etapas do processo de purificação do glicerol bruto.....	28
2.4. Adsorção.....	31
2.4.1. Tipos de adsorventes.....	33
2.4.2. O uso de biomassas no desenvolvimento de adsorventes.....	34
2.5. Emprego da adsorção na purificação do glicerol bruto - Estado da arte.....	36
2.5.1. Conclusões da revisão bibliográfica.....	41
3.1. Estudo cinético.....	43
3.1.1. Modelo de difusão intrapartícula.....	44
3.1.2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	45
3.1.3. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	45
3.1.4. Modelo de Elovich.....	45
3.2. Estudo termodinâmico.....	46
3.3. Isotermas de adsorção.....	47
3.3.1. Isoterma de Langmuir.....	50
3.3.2. Isoterma de Freundlich.....	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1. Materiais.....	53
4.2. Metodologia Experimental.....	53
4.2.1. Preparo do adsorvente.....	54
4.2.2. Caracterização do adsorvente.....	55
4.3. Procedimento Experimental - Ensaio de adsorção.....	57
4.3.1. Determinação do teor de glicerol livre.....	58
4.3.2. Efeito da granulometria.....	61

4.3.3. Efeito da massa de adsorvente.....	62
4.3.4. Cinética de adsorção.....	62
4.3.5. Influência da concentração inicial e da temperatura.....	62
4.3.6. Análise da eficiência com outros adsorventes.....	62
4.3.7. Cálculo da quantidade adsorvida e percentual de remoção.....	63
4.4. Modelagem Cinética do Processo.....	63
4.5. Estudo termodinâmico.....	64
4.6. Isotermas de Equilíbrio.....	64
4.7. Validação dos modelos.....	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
5.1. Experimentos de adsorção.....	66
5.1.1. Influência da massa de adsorvente.....	66
5.1.2. Influência da granulometria.....	67
5.1.3. Cinética de adsorção.....	68
5.1.4. Influência da concentração inicial e da temperatura.....	70
5.1.5. Análise de eficiência com outros adsorventes.....	73
5.1.6. Estudo termodinâmico.....	76
5.1.7. Estudo cinético.....	79
5.1.8. Isotermas de Equilíbrio.....	83
5.2. Caracterização dos adsorventes.....	86
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
5.2.2. DRX.....	91
5.2.3. FTIR.....	93
5.2.4. Análise BET.....	97
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
ANEXO I - Principais estudos sobre a purificação do glicerol envolvendo a adsorção.....	115
ANEXO II- Parâmetros estimados para os modelos cinéticos.....	118
ANEXO III - Dados experimentais e preditos pelos modelos de Pseudo Primeira Ordem, Pseudo Segunda Ordem e Elovich aos dados experimentais.....	120
ANEXO IV- Predições para a estimação dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	123
ANEXO V- Ajustes dos dados experimentais às isotermas de Langmuir e Freundlich.....	125

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e o esgotamento dos recursos fósseis tem despertado um grande interesse para a diversificação da matriz energética mundial visando reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, além da menor geração de impactos ambientais.

Nesse sentido, o biodiesel surge como uma alternativa sustentável ao consumo do petróleo, uma vez que é proveniente de matérias graxas, tanto de origem animal e vegetal. Além da sua natureza renovável, uma vez que diferentes matérias-primas podem ser empregadas na sua obtenção, o biodiesel contribui para a redução na geração dos gases do efeito estufa e proporciona diversos benefícios sociais.

Contudo, apesar de ter sido inicialmente incentivado para a redução de impactos ambientais, a produção de biodiesel tem enfrentado grandes desafios em virtude da produção excedente de glicerol. O glicerol bruto é obtido como subproduto da reação de transesterificação e, por apresentar impurezas advindas do processo, torna-se economicamente inviável, visto que seus principais mercados consumidores requerem um glicerol com alta pureza.

Um fator agravante neste cenário se deve à crescente demanda pela produção de biodiesel resultante dos incentivos governamentais para a sua produção. Como resultado, tem-se ainda uma produção de glicerol superior à demanda do mercado, ocasionando a geração de milhões de toneladas de glicerol bruto a cada ano.

Diante disso, diversas tecnologias têm sido desenvolvidas visando a purificação e conversão do glicerol bruto em compostos de alto valor agregado. Além de viabilizar a produção de biodiesel, estas tecnologias promovem um destino adequado deste resíduo, que tende a tornar-se cada vez maior ao longo dos anos. No que diz respeito às tecnologias de purificação, a adsorção destaca-se como uma técnica vantajosa devido à sua simplicidade de instalação e operação, além do baixo custo. Esta técnica tem sido ainda relatada como promissora e eficiente na remoção de impurezas e coloração do glicerol bruto.

O grande diferencial desta tecnologia reside no fato de possibilitar o reaproveitamento de materiais de baixo custo, como é o caso dos resíduos agroindustriais e florestais. Nesse sentido, diversos estudos têm sido desenvolvidos fazendo-se uso de diferentes biomassas nos processos de adsorção, visando principalmente a separação de contaminantes de efluentes aquosos e até mesmo, em uma nova vertente, em processos de purificação. Além de apresentarem uma elevada disponibilidade, uma vez que estes materiais são em sua maioria

descartados inadequadamente, estes apresentam uma capacidade adsorvente comparável ao carvão ativado comercial, que apesar de apresentar excelentes resultados e ser amplamente empregado, apresenta um elevado custo.

Dentre as biomassas disponíveis, há uma problemática associada ao cultivo do gengibre, uma vez que cerca de 20-30% dos rizomas inadequados à comercialização e exportação são descartados inadequadamente, e à geração de resíduos provenientes das indústrias processadoras do rizoma, que visam à obtenção de óleo essencial e oleoresina.

Nesse contexto, a adsorção torna-se uma alternativa interessante para o reaproveitamento destes resíduos que, além de apresentarem um baixo custo também recebem uma destinação adequada.

Diante do exposto, o presente trabalho apresenta seis capítulos. O segundo capítulo apresenta a revisão da literatura englobando um dos desafios enfrentados pela indústria de biodiesel que é a produção excedente de glicerol e as principais tentativas empregadas para agregar valor a este subproduto, dando um enfoque no emprego de um resíduo agroindustrial que no caso é o gengibre, no processo de adsorção. Além dos aspectos teóricos e práticos, é apresentado ainda um estudo de caso envolvendo os principais trabalhos desenvolvidos visando o emprego desta técnica nos processos de purificação do glicerol e, por fim, há uma breve conclusão sobre a revisão. O capítulo três apresenta a fundamentação teórica dos modelos cinéticos, termodinâmicos e das isotermas de equilíbrio empregados visando uma elucidação dos mecanismos e da natureza do processo de adsorção. O capítulo quatro apresenta a metodologia e os materiais empregados na realização deste trabalho e o cinco capítulo apresenta os resultados obtidos nas modelagens e caracterização do material. O capítulo seis apresenta as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

OBJETIVOS

Objetivo geral

- ✓ Estudar a viabilidade técnica do emprego de resíduos de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) na remoção de impurezas do glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel.

Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a capacidade adsorvente do gengibre tratado termicamente no processo de adsorção;
- ✓ Avaliar a influência de diferentes fatores no processo tais como temperatura, concentração inicial da solução e tempo de contato;
- ✓ Realizar o estudo cinético, termodinâmico e das isotermas de equilíbrio;
- ✓ Realizar um estudo comparativo do gengibre tratado termicamente frente a outros adsorventes comerciais (carvão ativado comercial e argila clarificante Pure-Flo Supreme B81) e, por fim, comparar sua capacidade adsorvente após o tratamento químico;
- ✓ Realizar a caracterização do adsorvente com o intuito de analisar a morfologia, porosidade e determinar a presença de grupos funcionais no material, antes e após o processo de adsorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de promover melhor compreensão sobre o tema a ser abordado, o presente capítulo tem como objetivo apresentar uma breve revisão sobre um problema decorrente da produção de biodiesel, que é a geração excedente de glicerol bruto no mercado, e os principais desafios enfrentados para torná-lo atrativo e com alto valor comercial. Uma das formas de agregar valor a este subproduto é por meio do emprego dos processos de purificação, dentre os quais tem havido um grande destaque para a adsorção. Esta técnica, além de apresentar inúmeras vantagens, é uma alternativa para o reaproveitamento de resíduos de baixo custo e grande disponibilidade. Sendo assim, ainda serão abordados os principais aspectos teóricos e práticos desta técnica, bem como os diferentes tipos de matérias-primas empregadas, com um enfoque para o gengibre que foi utilizado na realização deste trabalho visando a diversificação de biomassas empregadas neste processo.

2.1. O papel do biodiesel na matriz energética mundial e nacional

O biodiesel é um combustível renovável proveniente de matérias graxas, podendo ser de origem animal ou vegetal (ANP, 2018). Além do reaproveitamento de biomassas e dos efeitos positivos na balança comercial, o biodiesel contribui para a redução na emissão de gases do efeito estufa e na geração de CO₂, uma vez que a planta empregada como matéria-prima na sua produção, captura o CO₂ gerado na queima dos combustíveis no processo de fotossíntese (LENARDÃO *et al.*, 2017). Além destas vantagens, ele é atóxico, biodegradável e com baixas emissões de hidrocarbonetos, teores de enxofre e particulados (PITT *et al.*, 2019), sendo, portanto, considerado uma alternativa sustentável ao consumo de petróleo (ANP, 2018).

O uso do biodiesel em substituição ao diesel de petróleo tem sido visto como uma estratégia de transição na busca de novas fontes renováveis de energia (MONTEIRO *et al.*, 2018). Apesar de ainda incipiente devido à baixa expressividade em relação às fontes fósseis, a inserção das fontes renováveis na matriz energética de alguns países já é uma realidade. Dentre eles, podem-se citar os Estados Unidos, Brasil, Argentina, Indonésia, China e Tailândia (SOUZA *et al.*, 2016). Neste contexto, diversos programas tem sido desenvolvidos com o intuito de incentivar sua produção e utilização em todo o mundo, como é o caso da regulamentação dos percentuais obrigatórios de adição do biodiesel ao diesel (SOUZA *et al.*, 2016).

Em decorrência disso, nota-se uma tendência crescente global na produção de biodiesel que é corroborada pelos dados apresentados por Monteiro *et al.* (2018). Segundo ele, em 2016,

mais de 30,8 milhões de m³ foram produzidos, um valor 7,5% superior ao ano anterior. Neste ano, os principais produtores foram Estados Unidos (5,5 Mm³), Brasil (3,8 Mm³), Alemanha (3,0 Mm³), Indonésia (3,0 Mm³) e Argentina (3,0 Mm³). Já os países da União Europeia foram responsáveis pela produção de 10,7 Mm³, correspondendo a 34,7% do total produzido neste ano.

Para os próximos anos, estima-se que haja um crescimento anual de 4,5%, atingindo um total de 41 Mm³ em 2022. Neste cenário, espera-se que a União Europeia permaneça como o principal produtor e consumidor de biodiesel e os demais países tais como Argentina, Estados Unidos, Brasil, Tailândia e Indonésia continuem liderando o *ranking* no mercado de biodiesel (MONTEIRO *et al.*, 2018).

A partir do cenário mundial de produção de biodiesel, nota-se que, atualmente, o Brasil vem mantendo uma posição de destaque, sendo considerado o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no *ranking* internacional, antecedido apenas pelos EUA e sucedido pela Alemanha e Argentina (MME, 2019). Isso se deve, principalmente, às condições climáticas favoráveis, extensão territorial e diversidade de matérias-primas (RIAL, 2014)

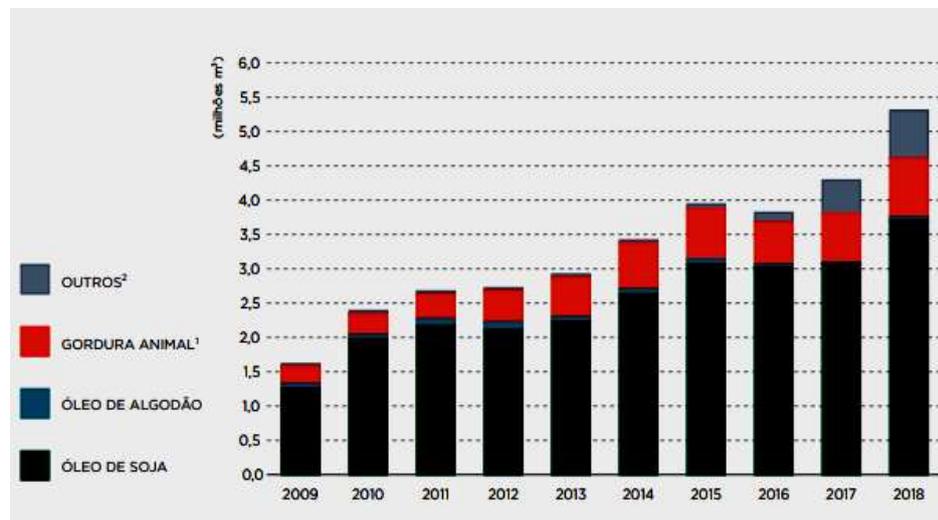


Figura 1. Evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil.
Fonte: Adaptado de ANP (2018).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, em março de 2018, a produção nacional de biodiesel atingiu o maior valor no mês de março nos últimos dez anos, totalizando 452 milhões de litros. Neste mesmo mês, o percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel passou a 10%, em volume, conforme regulamentado pela Lei nº 13.263/2016. Como resultado, observou-se um aumento de 26,7% em relação a 2017, uma vez que foram consumidos 5,4

bilhões de litros de biodiesel no Brasil, conforme mostrado na Figura 1 (ANP, 2018; MME, 2018).

Como a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no país, em 2018, era de cerca de 8,5 milhões de m³ (23,7 mil m³/dia), correspondendo a 62,7% da capacidade total (ANP, 2018; MME, 2018). Estes resultados comprovam que o biodiesel já se tornou uma realidade no país, garantindo uma posição de destaque do Brasil no cenário mundial. Assim, tanto a produção de etanol como a de biodiesel tem fortalecido a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e reforçam a imagem de um país que valoriza e incentiva a diversidade de fontes energéticas alternativas (ANP, 2018).

2.1.2. A produção excedente de glicerol

No que diz respeito à produção de biodiesel, nota-se que, atualmente, esta apresenta uma grande escala e demanda em virtude dos incentivos governamentais para o seu desenvolvimento. Tais incentivos, como é o caso do aumento gradativo do percentual obrigatório de adição de biodiesel ao diesel ao longo dos anos, são responsáveis pelo surgimento de um fator preocupante frente a esse crescimento acelerado: o destino do glicerol bruto excedente (QUISPE *et al.*, 2013; LOPES *et al.*, 2014).

Segundo a ANP, em 2018, houve um aumento de 17,6 % em relação ao ano anterior, equivalendo a 440,6 mil m³ de glicerol bruto produzidos como subproduto da produção de biodiesel (B100). Conforme mostrado na Figura 2, dentre as regiões brasileiras, a maior geração de glicerol bruto ocorreu na Região Sul (40,7% do total), seguida pelo Centro-Oeste (39,7%), Sudeste (9%), Nordeste (7,7%) e Norte (2,9%).

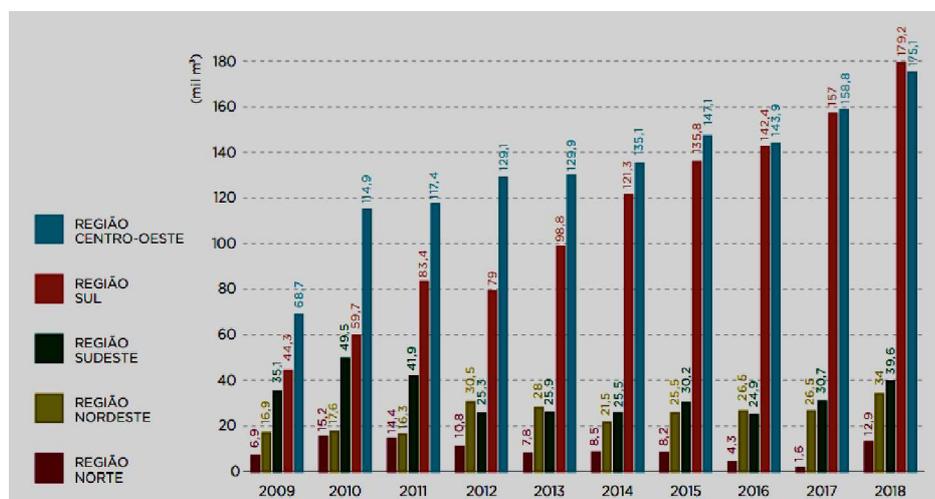


Figura 2. Produção de glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel entre 2009-2018.

Fonte: Adaptado de ANP (2018).

Embora o glicerol apresente grande aplicação industrial, o aumento crescente na produção de biodiesel ocasionou uma considerável queda no valor econômico deste composto. Isso se deve ao fato da produção excedente de glicerol ser superior à demanda dos seus principais mercados consumidores (MENDES & SERRA, 2012; ARDI *et al.*, 2015)

Além da redução em seu valor econômico, há também a preocupação com o descarte inadequado deste resíduo, uma vez que os principais mercados consumidores não possuem capacidade para absorver a produção excedente de glicerol disponível, resultando em um elevado nível de poluição (QUISPE *et al.*, 2013; LOPES *et al.*, 2014). De acordo Santos *et al.* (2013), os dados fornecidos pela Associação Brasileira da Indústria Química mostraram que a demanda anual de glicerol para as indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos foi de 35 a 40 mil toneladas. Em 2010, a produção de glicerol foi 7 vezes superior à demanda do mercado, atingindo uma produção de 240 milhões de litros.

No Brasil, a resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. No que diz respeito ao glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel, este não consta na lista de substâncias regulamentadas por ainda não ser considerado um resíduo.

Apesar disso, a preocupação ambiental com o descarte inadequado da produção excedente do glicerol já é uma realidade na Malásia, de acordo com Ardi *et al.* (2015). Conforme definido no Anexo S181 do Regulamento Ambiental na Malásia, o glicerol bruto é classificado como um resíduo, devendo ser armazenado em tambores e descartado em aterros (ARDI *et al.*, 2015). Em contrapartida, o armazenamento deste resíduo apresenta alto custo de modo que o processo de purificação é muito mais vantajoso para a geração de valor econômico (ARDI *et al.*, 2015).

Diante do exposto, Mendes & Serra (2012) reforçam a necessidade de maior investigação científica e tecnológica acerca da utilização deste subproduto. Além de evitar o seu acúmulo e viabilizar a produção de biodiesel, este pode se tornar uma matéria-prima de grande importância para a indústria química, atuando como bloco construtor para novas moléculas ou ainda no preparo de novas *commodities* e biopolímeros (LENARDÃO *et al.*, 2017).

2.1.1. Principal via de obtenção do glicerol

Atualmente, a principal via de obtenção do glicerol bruto é a transesterificação empregada na produção de biodiesel (DABHAI *et al.*, 2016). A Figura 3 apresenta o processo

esquemático de obtenção do biodiesel por meio da rota metílica. Neste processo, os triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, formando os ésteres alquílicos de ácidos graxos e o glicerol bruto, um subproduto que vem se destacando como um insumo químico de grande interesse e com o diferencial de ser proveniente de biomassa (QUISPE *et al.*, 2013; MOTA & PINTO, 2017).

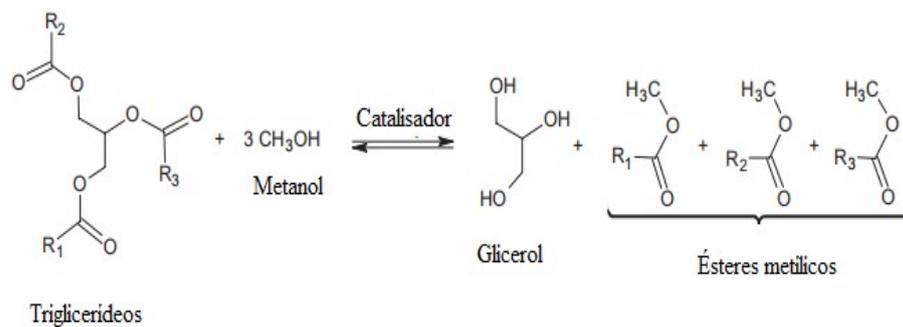


Figura 3. Produção de biodiesel e glicerol a partir da transesterificação.
Fonte: Adaptado de Ciriminna *et al.* (2014).

Do ponto de vista estequiométrico, na reação de transesterificação, para cada tonelada de biodiesel produzida cerca de 100 kg de glicerol bruto são gerados. Apesar de apresentar inúmeras aplicações industriais, o glicerol bruto oriundo deste processo não é viável economicamente, provocando efeitos adversos à economia do processo de produção de biodiesel (QUISPE *et al.*, 2013; LOPES *et al.*, 2014).

Isto se deve, principalmente, em virtude da presença de impurezas oriundas do processo. Dentre elas, podem-se citar os sais advindos do catalisador, resíduos de álcool (etanol ou metanol), ácidos graxos, óleo residual, ésteres, água e sabões que lhe conferem um baixo valor comercial. O teor de impurezas neste subproduto pode atingir de cerca de 30%, uma vez que a composição do glicerol bruto varia entre 40-70% de glicerol, 10% de água, 4% de sais, 0,5% de metanol e 0,5% de ácidos graxos (QUISPE *et al.*, 2013; MOTA & PINTO, 2017).

Por este motivo, diversos processos mais complexos são necessários para que essa matéria-prima alcance a pureza desejada a uma aplicação industrial específica (LOPES *et al.*, 2014), os quais ainda apresentam desafios por serem demorados e dispendiosos em virtude do elevado ponto de ebulição e a viscosidade do glicerol (MOTA & PINTO, 2017).

2.2. O glicerol

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol ou trihidroxipropano, é uma substância orgânica de fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Do grego, o termo *glykos* significa doce,

remetendo ao sabor adocicado apresentado por este composto (DABHAI *et al.*, 2016; MOTA & PINTO, 2017). Trata-se de um líquido viscoso à temperatura ambiente, biodegradável, incolor, higroscópico, atóxico e inodoro (QUISPE *et al.*, 2013; DABHAI *et al.*, 2016). A presença de três grupos hidroxila em sua estrutura molecular, mostrada na Figura 4, é responsável pela sua natureza higroscópica e solubilidade em água (QUISPE *et al.*, 2013).

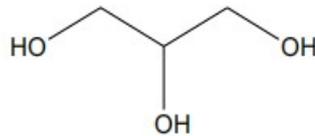


Figura 4. Estrutura química do glicerol.
Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.* (2018).

Além da água, o glicerol é completamente miscível em muitas substâncias como álcoois, etilenoglicol, propilenoglicol, trimetilenoglicol, monometiléter e fenol. Já para a acetona e o etilacetato, a solubilidade é de 5% e 9% em massa, respectivamente (QUISPE *et al.*, 2013). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do glicerol, as quais são de grande importância para suas aplicações.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.

Propriedades	
Fórmula molecular	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH
Massa molar (g/mol)	92,09
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 fusão	18 °C
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290 °C
Tensão superficial (20°C)	63,4x10 ⁻³ N/m
Calor específico (glicerol 99.94%)	2,435 J/g
Calor de Evaporação (55°C)	88,12 J/mol
Calor de Dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de Formação	667,8 kJ/mol
Condutividade Térmica	0,28 w/(mK)

Fonte: Adaptado de Perry, Green e Maloney (1997).

O termo glicerol é designado ao componente puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina refere-se aos produtos comerciais purificados com um grau de pureza superior a 95% (QUISPE *et al.*, 2013; PITT *et al.*, 2019). Basicamente, a diferença entre eles está no teor de glicerol e outras características como coloração, odor e traços de impurezas (QUISPE *et al.*, 2013).

2.2.1. Principais aplicações do glicerol

O glicerol apresenta uma ampla gama de aplicação industrial em virtude de suas propriedades físicas e químicas (GHOLAMI *et al.*, 2014). Dentre os principais setores industriais, destacam-se as indústrias farmacêuticas, de cosméticos e sabões que juntas representam 26% do consumo, seguida pelas indústrias de fabricação de ésteres (11%), alimentos (8%), resinas (6%) e tabaco (4%). O restante é usado na fabricação de vernizes, tintas, adesivos sintéticos, plásticos, celulose regenerada, explosivos e outros (GHOLAMI *et al.*, 2014; ARDI *et al.*, 2015).

A Figura 5 mostra as principais aplicações do glicerol e é possível observar que seus principais mercados consumidores são as indústrias farmacêuticas, cosméticos e alimentos. Esses setores requerem um glicerol de boa qualidade e alto grau de pureza e, de certa forma, acabam incentivando os processos de purificação deste subproduto (ARDI *et al.*, 2015).

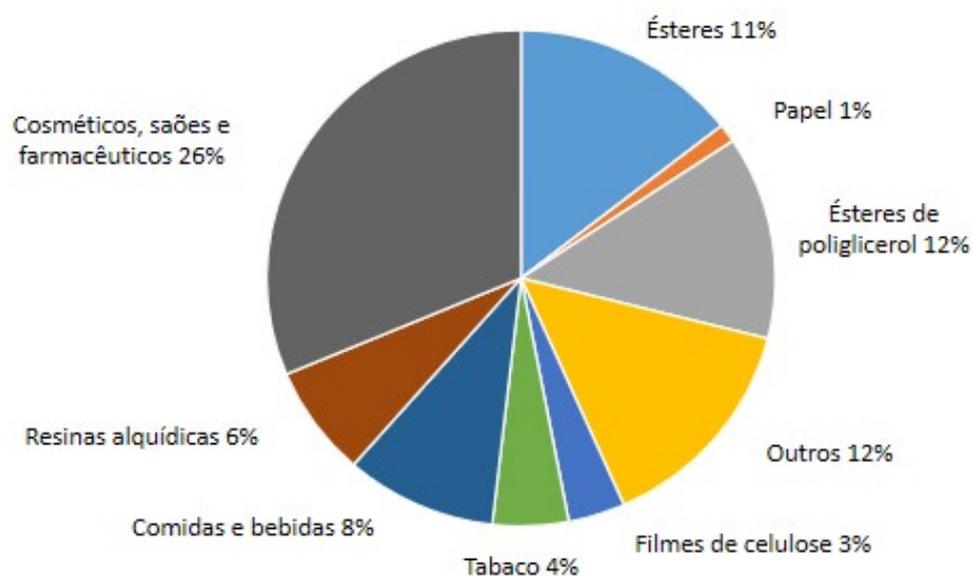


Figura 5. Principais aplicações do glicerol segundo o mercado consumidor.
Fonte: Adaptado de Ardi *et al.* (2015).

Segundo Luo *et al.* (2016), dependendo da pureza e da aplicação final, o glicerol refinado, obtido pelo processo de purificação, pode ser classificado em três graus de base: grau técnico (>96% glicerol m/m), grau USP e grau FCC. Atualmente, o glicerol disponível no mercado apresenta uma pureza variando entre 99,5 e 99,7% e seus padrões de qualidade atendem às especificações da United States Pharmacopeia (USP) e a Food Chemicals Codex (FCC) (QUISPE *et al.*, 2013). Os principais parâmetros usados na especificação da qualidade dos diferentes tipos de glicerol são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações do glicerol quanto à 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. Não se aplica aos alimentos ou formulação de medicamentos
Grau II	Grau USP (~99,5%)	Preparado a partir de fontes de gordura animal ou óleo vegetal e adequado para produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos.
Grau III	Kosher ou USP/FCC (~99,5%)	Preparado a partir de óleos vegetais e adequado para uso em alimentos e bebidas.

Fonte: Adaptado de Kenkel & Holcomb (2008).

O glicerol de grau técnico é empregado na produção de produtos químicos e polímeros, não podendo ser usado para aplicações farmacêuticas e alimentícias. O glicerol de grau USP pode ser obtido a partir de gordura animal e óleos vegetais, mas o glicerol de grau FCC somente pode ser derivado de óleos vegetais. O glicerol de grau USP pode ser empregado como matéria-prima na indústria de alimentos e farmacêutica, e o de grau FCC apenas na indústria alimentícia (QUISPE *et al.*, 2013; ARDI *et al.*, 2015). Na Tabela 3 estão apresentados os graus de base e a utilização adequada para os diferentes tipos de glicerol.

Conforme pode ser observado, para que o glicerol purificado atenda às suas principais aplicações nos mais diversos setores, deve atender aos parâmetros de qualidade estabelecidos pelos órgãos regulamentadores. Sendo assim, a presença de impurezas no produto final tende a apresentar teores cada vez mais baixos à medida que o grau de base torna-se mais rigoroso.

Tabela 3. Principais especificações de qualidade para cada grau de base.

Propriedades	Glicerol bruto	Glicerina de grau	Glicerina refinada
		técnico	(grau USP 99,7)
Teor de glicerol	40-80%	98% Máx.	99,7%
Cinzas	2,0% Máx.	N/A	N/A
Teor de umidade	N/A	2,0% Máx.	0,3% Máx.
Cloretos	N/A	10 ppm Máx.	10 ppm Máx.
Cor	N/A	40 Máx (Pt-Co)	10 Máx (APHA)
Sulfato	N/A	N/A	20 ppm Máx.
Metais pesados	N/A	5 ppm Máx.	5 ppm Máx.
Compostos clorados	N/A	30 ppm Máx.	30 ppm Máx.
Ácidos graxos e ésteres	N/A	1,0 Máx	1,0 Máx
Água	12,0% Máx.	5,0% Máx.	0,5% Máx.
pH (10% solução)	4,0-9,0	4,0-9,1	NA

Fonte: Adaptado de Quispe *et al.* (2013).

2.2.2. Usos alternativos para o glicerol

Atualmente, a indústria de biodiesel enfrenta grandes desafios em virtude da produção excedente de glicerol. Além das metodologias de purificação, tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de processos de conversão direta do glicerol bruto em produtos químicos de alto valor agregado (QUISPE *et al.*, 2013; GHOLAMI *et al.*, 2014).

A busca por usos alternativos para o glicerol na produção de derivados possibilita uma maior valorização deste subproduto e promove maior viabilidade econômica da indústria de biodiesel (QUISPE *et al.*, 2013). Os principais processos de conversão do glicerol bruto em seus derivados podem ser realizados por meio de vias biológicas e químicas, podendo-se citar a oxidação seletiva, hidrólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise e gaseificação, transesterificação e esterificação seletiva de glicerol, eterificação e carboxilação seletiva (LUO *et al.*, 2016; QUISPE *et al.*, 2013).

De acordo com Quispe *et al.* (2013), estes estudos visam a obtenção de compostos químicos com grande valor econômico comercial tais como butanol, 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, ácido cítrico, lipídios, poli (hidroxialcanoatos), acroleína, monoglicerídeos, poliglicerol, bio-óleos, dentre outros. Estes compostos e polímeros possuem grande aplicação

na produção de biocombustíveis, aditivos de combustíveis, detergentes e materiais poliméricos.

2.3. O processo de purificação do glicerol bruto

O glicerol bruto obtido ao final da transesterificação apresenta baixa pureza devido à presença de inúmeras substâncias advindas do processo. Dentre elas, pode-se citar o excesso de álcool (metanol ou etanol), água, sais orgânicos e inorgânicos, catalisador, resíduo de sabão e glicerídeos não reagidos (QUISPE *et al.*, 2013; DABHAI *et al.*, 2016; HABAKI *et al.*, 2019; PITT *et al.*, 2019).

A composição exata e, conseqüentemente, o grau de pureza apresentado por ele pode variar de acordo com o método de transesterificação, o tipo de álcool e catalisador utilizados no processo e das condições de separação do biodiesel (HÁJEK & SKOPAL, 2010; QUISPE *et al.*, 2013; PITT *et al.*, 2019).

Além do método catalítico, outro fator que influencia o teor e o tipo de impurezas presentes é a natureza da oleaginosa empregada no processo (LOPES *et al.*, 2014). Independente do uso de gordura de origem animal ou vegetal ou até mesmo a mistura delas como matéria-prima, o glicerol bruto deve ser refinado, a fim de aumentar sua pureza visando uma aplicação industrial (QUISPE *et al.*, 2013).

A presença destas impurezas afeta diretamente a sua qualidade, fazendo com que suas aplicações sejam limitadas, assim como o valor econômico, uma vez que lhe conferem um baixo valor comercial se comparado à glicerol purificado (LOPES *et al.*, 2014; DABHAI *et al.*, 2016).

De acordo com Lopes *et al.* (2014), o glicerol bruto advindo da produção de biodiesel apresenta cerca de 30% de impurezas, o que requer o emprego de diversos processos para que possua aplicação do ponto de vista industrial. Após a purificação, este subproduto chega a atingir um teor de glicerol de aproximadamente 99%, tornando-o uma matéria-prima de grande interesse para diversos setores industriais. Em termos de valor econômico, o custo do glicerol bruto é 0,33 US\$/kg, enquanto que o valor do glicerol purificado é de 0,58 US\$/kg (QUISPE *et al.*, 2013).

Por este motivo, diversos processos são de grande utilidade no refino e purificação do glicerol bruto, visando agregar valor a este subproduto (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016).

A escolha da tecnologia mais adequada para a purificação do glicerol bruto deve levar em consideração a natureza e o teor dos contaminantes, os padrões de qualidade do glicerol refinado para uma aplicação específica, bem como a viabilidade operacional das refinarias.

Por este motivo, algumas etapas podem ser eventualmente descartadas dependendo das características desejadas deste subproduto (LUO *et al.*, 2016).

3.3.1. Etapas do processo de purificação do glicerol bruto

Conforme apresentado por Luo *et al.* (2016), a purificação do glicerol bruto é constituída basicamente pelas seguintes etapas:

- 1) **Neutralização:** remoção de sabões e sais;
- 2) **Evaporação a vácuo:** remoção de metanol e água;
- 3) **Refino:** aumentar a pureza do glicerol.

Estas etapas são mostradas na Figura 6 e serão descritas a seguir. A etapa inicial consiste na neutralização que, por meio da adição de um ácido (H_3PO_4 , HCl ou H_2SO_4), promove a conversão dos sabões em ácidos graxos, enquanto que o catalisador básico é neutralizado em sais e água, resultando em uma mistura trifásica.

A fase superior contendo os ácidos graxos e resíduos de ésteres alquílicos pode ser removida por decantação. O glicerol, água e álcool ficam contidos na fase do meio e na fase inferior estão presentes os sais insolúveis. Após filtração, pode-se remover os sais insolúveis, separando a fase rica em glicerol que geralmente apresenta um teor variando entre 40-70% (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016).

A etapa seguinte visa a remoção do excesso de álcool, principalmente do metanol que é considerado um dos maiores contaminantes em virtude de sua toxicidade. A remoção do álcool pode ser feita por evaporação a vácuo ou unidade “flash” devido ao seu baixo ponto de ebulição. A água também pode ser removida nesta etapa e, ao final do processo, o teor de glicerol pode atingir 85% (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016).

Por fim, são empregadas as técnicas de refino para que se obtenha um teor elevado de glicerol. Atualmente, as técnicas de refino são: destilação a vácuo, troca iônica, separação por membrana, tratamento químico e adsorção com carvão ativado (LUO *et al.*, 2016; SILVEIRA *et al.*, 2019). Contudo, cada uma delas apresenta desvantagens como é o caso da destilação simples, pois dependendo do composto de interesse, caso este apresente uma alta capacidade calorífica, o emprego desta técnica pode requerer um alto consumo energético para que ocorra a sua vaporização (MANOSAK *et al.*, 2011; HUNSOM & AUTTHANIT, 2013).

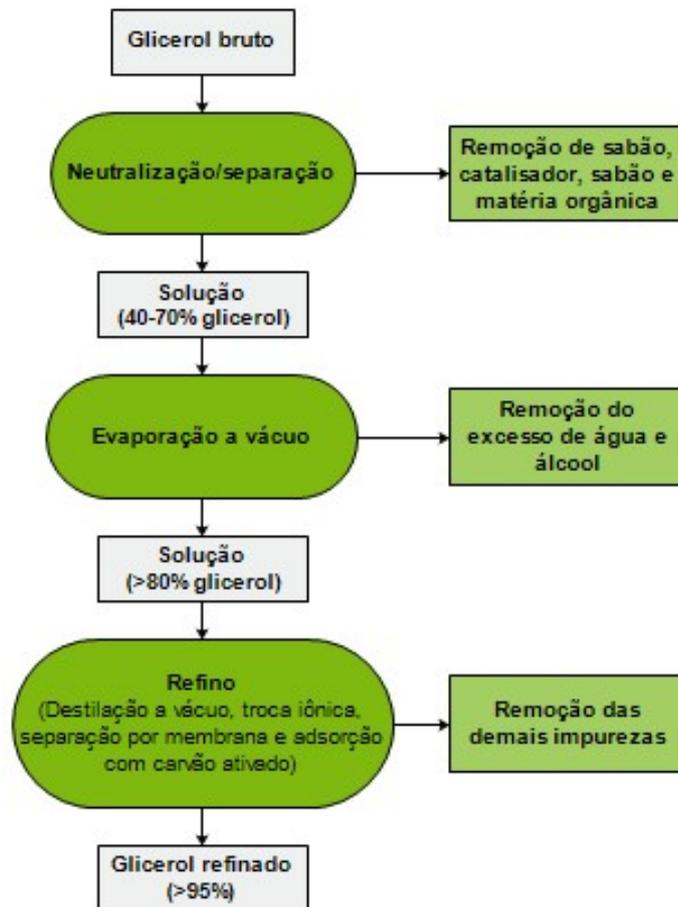


Figura 6. Fluxograma ilustrativo do processo de purificação do glicerol bruto.
Fonte: Adaptada de Luo *et al.* (2016).

A destilação é um dos métodos mais comuns utilizados na purificação do glicerol bruto e sua operação requer um controle de pressão, que deve ser feita sob alto vácuo (0,600 a 1,330 kPa absoluto), temperatura, que não deve ultrapassar 204 °C, e pH a fim de prevenir a polimerização e a decomposição do glicerol em acroleína (LOPES *et al.*, 2014; ARDI *et al.*, 2015). Dentre as principais vantagens deste método, destacam-se a aplicabilidade para operação contínua em pequena e larga escala, baixo custo de produtos químicos e adaptabilidade do processo para as diferentes qualidades do glicerol. Contudo, não deve ser aplicada em cargas que apresentem sensibilidade à degradação térmica ou à polimerização em temperaturas elevadas (ARDI *et al.*, 2015). Apesar de ser uma técnica com elevada eficiência na remoção de sais dissolvidos, há uma limitação em relação à remoção de compostos responsáveis por conferir cor ao glicerol podendo, portanto, atingir uma pureza variando entre 94 e 97% (SILVEIRA *et al.*, 2019).

O grande atrativo da separação por membranas é a simplicidade de operação, baixo consumo energético e custo operacional, além de ser ambientalmente favorável uma vez que

evita o uso de água na etapa de lavagem. Contudo, esta tecnologia enfrenta alguns desafios associados à durabilidade das membranas, formação de incrustações e ausência de membranas específicas para determinadas operações (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016). A pureza do glicerol obtido pelo uso da separação por membranas é de 99% (SILVEIRA *et al.*, 2019).

Já o método de troca iônica apresenta uma simplicidade nas operações e baixo consumo de energia (LOPES *et al.*, 2014; LUO *et al.*, 2016). Em comparação com a destilação a vácuo, a qualidade do glicerol refinado é superior quando obtida pela separação por troca iônica, pois ocorre a remoção dos ácidos graxos, sais e íons livres (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016). Sendo assim, além do baixo investimento de implementação, há também a obtenção de um glicerol de alta qualidade com um grau de pureza de 95-99% (ARDI *et al.*, 2015; SILVEIRA *et al.*, 2019). Em contrapartida, a grande desvantagem deste método baseia-se na baixa regeneração dos leitos e a geração de um alto volume de efluentes, fazendo com que seja viável apenas em pequenas refinarias (ARDI *et al.*, 2015; LUO *et al.*, 2016).

Os processos químicos são normalmente empregados para a remoção de sais dissolvidos e apresentam baixa ou ineficiência na remoção de pigmentos. Sendo assim, para que o glicerol atinja as especificações regulamentadas pela USP e FCC, deve haver um tratamento final visando a remoção destas impurezas. Além disso, a principal desvantagem desta técnica é a necessidade de diversos produtos químicos contribuindo para um aumento no custo operacional (HUNSON & AUTTHANIT, 2013; SILVEIRA *et al.*, 2019).

Dentre as tecnologias existentes, a adsorção tem despertado interesse por ser uma alternativa eficiente e econômica na remoção de compostos orgânicos solúveis e íons de soluções aquosas. Dentre as suas principais vantagens, destaca-se o baixo custo devido ao baixo gasto energético, facilidade de operação sob temperatura e pressão ambiente, a possibilidade de regeneração do adsorvente e disponibilidade de uma ampla variedade de adsorventes (HUNSON & AUTTHANIT, 2013; SILVEIRA *et al.*, 2019).

No que diz respeito à remoção de cor e impurezas, a adsorção com carvão ativado é uma alternativa comumente usada na purificação do glicerol bruto, sendo normalmente empregada como um estágio final no processo de refino (LUO *et al.*, 2016). Manosak *et al.* (2011) afirmaram ainda que, em alguns estudos, o carvão ativado apresentou bom desempenho na remoção de cor e eliminação de alguns ácidos graxos tais como o ácido láurico e mirístico, atingindo uma pureza de, aproximadamente 99,7%, após o processo de refino.

Devido a isso, neste estudo tem-se como objetivo explorar o processo de adsorção, investigando o uso de outros adsorventes.

2.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno caracterizado pela transferência de massa de um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsorbato ou adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), possibilitando a separação dos componentes deste fluido (RUTHVEN, 1984). Este processo é resultante de interações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente e, dependendo da natureza das forças envolvidas, pode ser classificado como adsorção química ou física (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Além de ser uma interação mais forte que a fisissorção, por se tratar de uma ligação química, a energia de ligação envolvida é da mesma ordem de grandeza das ligações químicas de formação das substâncias. Por este motivo, a adsorção química é, comumente, considerada irreversível (YOUSSEF *et al.*, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já a adsorção física é caracterizada pela existência de interações relativamente fracas entre a superfície do adsorvente e o adsorbato, similares às forças de coesão molecular (NASCIMENTO *et al.*, 2014), o que inclui tanto as forças de van der Waals e interações eletrostáticas como as ligações dipolo-dipolo e ligações dipolo induzido (YOUSSEF *et al.*, 2004).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), apesar dos conceitos de quimissorção e fisissorção serem distintos, estes mecanismos não são completamente independentes e não há uma clareza quanto à espécie ser adsorvida química ou fisicamente pois, em alguns casos, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. Apesar disso, a seguir serão apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

A adsorção química apresenta uma alta especificidade e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Isso faz com que a adsorção química seja localizada, uma vez que só pode ocorrer nos sítios ativos. Já a adsorção física é inespecífica e não localizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, a adsorção química ocorre com o compartilhamento ou transferência de elétrons, resultando em uma ligação química entre o adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Do ponto de vista termodinâmico, o calor de adsorção envolvido na fisissorção está situado abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na

adsorção química, o este valor é da ordem do calor de reação, sendo superior a 20 kcal/mol (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com Claudino (2003), a adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente sobrepõem as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Este tipo de adsorção é rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al.*, 1982). Por não haver formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

As velocidades de adsorção não são consideradas como bons critérios para a distinção do tipo de adsorção pois é dependente da energia de ativação. Se ela for nula ou baixa a adsorção química pode ser rápida, mas se for elevada, a velocidade de adsorção pode ser baixa. No caso da adsorção física, apesar de ser normalmente rápida, pode ser lenta se estiver associada com a ocupação do meio poroso (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Tabela 4 apresenta resumidamente as principais características que diferenciam a adsorção química e física.

Tabela 4. Diferenças entre adsorção química e física.

	Adsorção física	Adsorção química
Tipos de forças	van der Waals	Comparáveis às ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Calor de adsorção	≈ 40 a 10 kJ/mol	≈ 40 a 1000 kJ/mol
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reatividade química	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Por se tratar de um fenômeno resultante de interações entre o adsorbato e superfície do adsorvente, a adsorção sofre influência tanto da natureza das moléculas presentes na fase fluida quanto das características do adsorvente, além das condições operacionais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em relação às características do adsorvente incluem-se a área superficial específica, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade. Já

para o caso do adsorbato, podem-se citar a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e, por fim, a acidez ou basicidade do mesmo. Entre as condições operacionais destacam-se a temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999 apud NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4.1. Tipos de adsorventes

Dentre os diversos tipos de materiais porosos empregados no processo de adsorção, destacam-se os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), sílica gel, alumina ativada e o carvão ativado (RUTHVEN, 1984), os quais serão brevemente descritos a seguir.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos cuja estrutura é composta por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio compartilhados com tamanho de poros variando entre 3 a 10 Å (GEANKOPLIS, 1999).

A sílica-gel é um tipo de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-OH) distribuídos por toda sua superfície (VASQUES, 2010). Trata-se de um produto granular, duro, com alta porosidade e de grande aplicação na remoção de umidade de correntes gasosas, condicionamento de ar, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, entre outras (SANTOS, 1989 apud ALVES, 2017a).

A alumina ativada é proveniente da desidratação térmica do hidróxido de alumínio, resultando em um material composto de óxido de alumínio (Al_2O_3) com elevada área superficial e distribuição de macro e micro poros (MOHAN & PITTMAN, 2006 apud VASQUES, 2010). Suas principais aplicações industriais são a desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas (FERREIRA, 2009).

O carvão ativado é um material carbonoso poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafitica com uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, podendo ser classificada em macro, meso e microporosidade (RODRIGUES-REINOSO 1995). Como quase todos os materiais carbonáceos podem ser ativados, diversas matérias-primas podem ser utilizadas na produção deste adsorvente como, por exemplo, cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros (CLAUDINO, 2003). Contudo, apesar de ser um dos adsorventes mais versáteis e comumente utilizados industrialmente na remoção de espécies indesejadas de fluidos e promovendo a purificação e recuperação de seus componentes (YOUSSEF *et al.*, 2004), seu uso é limitado devido ao seu alto custo (SINGH *et al.*, 2018).

Atualmente, há uma crescente tendência no desenvolvimento de carvão ativado proveniente da biomassa, tanto de resíduos florestais e agroindustriais. Normalmente, o carvão ativado pode ser obtido por meio da ativação química ou física (YOUSSEF *et al.*, 2004). Contudo, a ativação química apresenta inúmeras vantagens como a baixa energia de ativação, menor tempo de processo e maior rendimento. Os principais reagentes utilizados para este fim são o ácido fosfórico, cloreto de zinco e compostos de metais alcalinos (YOUSSEF *et al.*, 2004).

2.4.2. O uso de biomassas no desenvolvimento de adsorventes

De modo geral, o emprego de adsorventes comerciais, nos processos de purificação em escala industrial, apresenta uso limitado em virtude de seu alto custo, sendo de grande interesse a busca por adsorventes alternativos para este fim. Dentre os diversos tipos de materiais de baixo custo disponíveis para o uso, destacam-se os materiais naturais, resíduos agroindustriais e industriais (SANTOS *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2018).

No que diz respeito aos resíduos agroindustriais, estes são compostos por lignina e celulose e sua estrutura e propriedades químicas são atrativas para o desenvolvimento de adsorventes. A presença de alguns grupos funcionais como álcool, fenol, aldeído, ácido carboxílico e cetonas fornecem potencial para a remoção de certos contaminantes presentes na água (SINGH *et al.*, 2018).

Além do tratamento de água, o emprego de materiais amiláceos e celulósicos já tem sido relatado por diversos estudos na purificação do biodiesel. No trabalho de Gomes *et al.* (2015a), foram utilizados diferentes materiais (amido de batata, amido de milho, amido de arroz, amido de mandioca e celulose) para a produção de adsorventes. Segundo os autores, estes materiais são baratos, abundantes, provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, atóxicos, biocompatíveis e de grande potencial para a purificação do biodiesel. Estes materiais, ao entrar em contato com água, passam pelo processo de gelatinização, tornando-o um bom adsorvente (SILVA *et al.*, 2019). A alta afinidade dos materiais amiláceos para a adsorção de água está associada à presença das cadeias de amido com um grande número de grupos funcionais OH (QUINTERO & CARDONA, 2009; MANEK *et al.*, 2012).

Sendo assim, diante da escassez de trabalhos visando a purificação do glicerol bruto a partir do uso de materiais alternativos, buscou-se avaliar o emprego do gengibre, um material celulósico e com elevado teor de amido e fibras, frente a esse resíduo gerado pela indústria de biodiesel.

2.4.2.1. O gengibre e sua aplicação em processos de adsorção

O gengibre, mostrado na Figura 7, é uma planta herbácea perene pertencente à família *Zingiberaceae* (MONTEIRO, 1999; MESOMO *et al.*, 2013). Apesar de originário da região da Indomalásia, foi introduzido no Brasil pelos agricultores japoneses que contribuíram para que sua cultura se tornasse efetivamente comercial no estado do Paraná, que era o maior produtor nacional de gengibre (MAGALHÃES *et al.*, 1997).



Figura 7. *Zingiber officinale* Roscoe: vista geral da planta e detalhe das flores.

Fonte: Adaptado de Beal (2006).

Os rizomas apresentam alto teor de água (80 a 90%) e grande quantidade de amido e fibras. Quando fresco, o gengibre contém de 40 a 60% de amido, 10% de proteínas, 10% de gorduras, sais minerais, resinas, saponinas, além de vitaminas como tiamina, riboflavina, niacinina, ácido ascórbico, ácido aspártico, ácido glutâmico, ácido piperólico, arginina e asparagina (MAGALHÃES *et al.*, 1997).

Atualmente, o Espírito Santo destaca-se como o maior produtor e exportador dos rizomas de gengibre. Grande parte do gengibre cultivado no Brasil é destinada à exportação, uma vez que a qualidade do gengibre brasileiro é reconhecida internacionalmente (NEGRELLE *et al.*, 2005). Dentre os principais estados produtores destacam-se São Paulo, Paraná e Espírito Santo (MAGALHÃES *et al.*, 1997).

Embora o Brasil não esteja liderando o *ranking* de maior produtor mundial, existe um problema associado ao cultivo brasileiro do gengibre, uma vez que cerca de 20-30% dos rizomas são considerados inadequados à comercialização *in natura* e são descartados, contribuindo para a geração de resíduos (NEGRELLE *et al.*, 2005). Aliado a isso, há ainda os resíduos provenientes das indústrias processadoras do rizoma que visam à obtenção de

produtos de alto valor agregado, como é o caso do óleo essencial e oleoresina de gengibre (MAGALHÃES *et al.*, 1997).

A capacidade adsorvente do gengibre já foi avaliada em alguns estudos objetivando a remoção de contaminantes de efluentes aquosos, tais como metais e corantes (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; SHOOTO *et al.*, 2019). Entretanto, uma revisão na literatura demonstrou que esta matéria-prima não foi empregada nos processos de purificação de glicerol, apesar de já existirem estudos fazendo uso de diferentes biomassas para a produção de carvão ativado. Dentre elas, pode-se citar a casca de Pinus (SANTOS *et al.*, 2016b; MEDEIROS *et al.*, 2019), a semente de *Jatropha* (HABAKI *et al.*, 2019) e a casca da semente da *Moringa oleífera Lam* (SANTOS *et al.*, 2013).

Nesse contexto, como uma forma de reaproveitar os resíduos de gengibre gerados por esses setores, buscou-se, neste trabalho utilizá-los no desenvolvimento de adsorventes para, por fim, empregá-los em um processo de purificação de um subproduto da indústria de biodiesel. Além de promover uma destinação adequada a este resíduo, pode-se fortalecer o conceito de biorrefinaria, agregando valor a um subproduto e a um resíduo sólido e viabilizando a produção de biodiesel.

2.5. Emprego da adsorção na purificação do glicerol bruto - Estado da arte

Neste item serão apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura, entre o ano de 2008 e 2020, envolvendo processos de adsorção para a purificação do glicerol bruto, enfatizando os tipos de adsorventes utilizados bem como as condições operacionais do processo de adsorção e os seus respectivos resultados.

O estudo realizado por Sena (2008) teve como objetivo avaliar o desempenho do carvão ativado comercial e da argila esmectítica ácido-ativada na purificação do glicerol bruto proveniente da esterificação do óleo de algodão, visando a remoção dos pigmentos presentes. Neste estudo, o pré-tratamento do glicerol bruto se deu pela diluição com água destilada, acidificação com ácido fosfórico para a separação dos ácidos graxos e neutralização com carbonato de cálcio, seguida da filtração a vácuo. O material filtrado obtido foi empregado no processo de purificação por adsorção, que consistiu em manter em contato 100 g do material filtrado diluído em diferentes concentrações (30, 45, 60, 75, 90 e 100%) com 0,25% em massa de carvão ativado, sob agitação de 250 rpm e diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C). Após atingir o tempo de contato desejado, correspondente à 1 h, as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm por 30 min. O teor de glicerol presente no material filtrado foi determinado por cromatografia líquida e o teor de sódio presente foi determinado por fotometria. O

pré-tratamento possibilitou a obtenção de um filtrado com condições adequadas para o processo de purificação por adsorção. Os resultados mostraram que o carvão ativado apresentou uma redução de 69,52% dos pigmentos presentes no glicerol, resultado superior ao apresentado pela argila esmectítica ácido-ativada (0,02%), que não apresentou redução significativa. As condições experimentais para a obtenção deste resultado foram: 50 °C, agitação de 250 rpm, massa de carvão de 1 g e 100 mL da amostra. O equilíbrio foi atingido em 8 min para 30 °C e em 4 min a 50 °C. As capacidades adsorventes para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C foram $49,33 \times 10^{-4}$; $52,25 \times 10^{-4}$ e $55,05 \times 10^{-4}$ $\text{g}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{carvão}}$, respectivamente.

Manosak *et al.* (2011) propuseram uma metodologia de refino do glicerol bruto, proveniente da transesterificação de óleo residual, a partir de uma sequência de processos físico-químicos constituída por uma acidificação (ácido fosfórico, sulfúrico ou acético), extração com solvente polar (metanol, etanol e propanol) e adsorção com carvão ativado, esta última visando a remoção de cor, ácidos graxos (ácido láurico e mirístico) e outras impurezas. No ensaio de adsorção, foi empregado 1 g de carvão ativado em contato com o glicerol refinado em diferentes proporções variando entre 40-200 g/L. O sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm por 3 h. A caracterização do glicerol bruto foi realizada por meio da determinação do teor de glicerol, teor de água, teor de cinzas, pH e cor. Apesar do glicerol refinado, após a acidificação e a extração, não apresentar uma redução significativa em sua coloração, o emprego do carvão ativado promoveu uma redução de 99,7% de cor, possibilitando uma elevada pureza (96,2%).

Hunsom & Autthanit (2013) avaliaram o emprego de 15 diferentes tipos de adsorventes provenientes do lodo proveniente de uma estação de tratamento de água de indústria têxtil na obtenção de um glicerol com pureza superior a 80%. Foram avaliados diferentes fatores no processo tais como o tipo de agente usado na ativação química (H_3PO_4 , K_2CO_3 e KOH), temperatura de carbonização (500, 600, 700, 800 e 900 °C), tempo de adsorção (60-180 min) e agitação. O glicerol bruto utilizado neste estudo foi obtido de uma planta de produção de biodiesel a partir da transesterificação metílica de óleo residual e foi pré-tratado (acidificação com ácido fosfórico, neutralização e secagem). O carvão ativado foi preparado pela pirólise seguida da ativação química possibilitando obter 15 tipos de adsorventes por meio da combinação do uso de três agentes ativadores e 5 temperaturas de carbonização. A purificação adsortiva foi conduzida a 30 °C mantendo-se em contato 1 g de carvão ativado, tanto o comercial quanto o proveniente do logo de esgoto, com 15 mL da solução do glicerol bruto pré-tratado de aproximadamente 67 g/L. As amostras foram mantidas sob agitação de 250 rpm durante 120 min. O emprego do KOH e K_2CO_3 proporcionaram propriedades texturais mais

próximas as do carvão ativado comercial. O melhor resultado foi de 93% de pureza de glicerol, obtido com o carvão ativado impregnado com KOH e carbonizado a 800 °C.

Alves (2017a) desenvolveu uma análise técnica e termodinâmica do processo de purificação do glicerol por meio do emprego de diferentes adsorventes (argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, carvão ativado e terra diatomácea). Os experimentos de adsorção foram realizados previamente com uma solução sintética de glicerina P.A. e óleo de soja e, visando a otimização do processo, foi realizada a análise da influência de diversas variáveis: 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). De acordo com a análise estatística, a concentração de glicerol foi a variável mais significativa e os resultados indicaram que os adsorventes foram eficientes na purificação do glicerol devido aos altos teores de glicerol obtidos: 97,25% para terra diatomácea, 95,59% para carvão e 90,26% para argila. O tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi inferior a 60 minutos para os três adsorventes. A partir da escolha da melhor condição operacional, definida pelo planejamento experimental, os adsorventes foram testados na purificação do glicerol bruto oriundo da transesterificação de óleo residual. Contudo, para este caso, estes não foram capazes de adsorver as impurezas, apenas o glicerol, o que pode estar associado ao fato de não ter sido realizado o pré-tratamento do glicerol. De acordo com o estudo termodinâmico, o sistema é espontâneo, exotérmico para a argila e carvão ativado e endotérmico para a terra diatomácea.

Um estudo conduzido por Anzar *et al.* (2018) apud Pitt *et al.* (2019) comprovou que as impurezas do glicerol bruto, obtido da produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usado, foram adsorvidas pela bentonita, a qual foi ativada quimicamente com ácido sulfúrico. Após ser mantido em contato com o adsorvente a 60 °C durante 75 min, foi atingido um teor de glicerol de 89,5%, 4,3% de água e 3,6% de cinzas. Sendo assim, a bentonita ativada foi eficiente na remoção das impurezas uma vez que antes do processo de adsorção, os teores de água e cinzas foram, respectivamente, 67,7% e 16,7%.

Silveira *et al.* (2019) realizaram uma análise cinética e termodinâmica do processo de purificação do glicerol bruto pré-tratado por meio da adsorção com carvão ativado comercial. O subproduto da produção de biodiesel foi caracterizado quanto ao teor de umidade, teor de cinzas e sabão, índice de cor e teor de ácidos. Os experimentos cinéticos foram realizados mantendo-se 30 g de glicerol, aquecido previamente a 60 °C, em contato com o adsorvente (1 e 3% m/m) sob diferentes tempos de contato (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s). Para o estudo termodinâmico, diferentes quantidades de adsorvente foram usadas (0,25; 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 % m/m) sob diversas temperaturas (60, 70 e 80 °C) durante 120 min. O

estudo cinético comprovou que o sistema atingiu o equilíbrio rapidamente, sendo necessário 30 e 50 s para 1% e 3% de adsorvente, respectivamente, evidenciando a existência de uma interação superficial entre adsorvente e adsorbato. As capacidades de adsorção relativas foram de 8 e 3 g⁻¹ para 1% e 3% de adsorvente. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais foi de pseudo-primeira ordem e a isoterma de Langmuir foi a mais adequada para descrever as curvas de equilíbrio. O estudo termodinâmico caracterizou o processo como sendo espontâneo e exotérmico.

Pitt *et al.* (2019) realizaram um estudo sobre a purificação do glicerol residual da produção de biodiesel proveniente da transesterificação do óleo de fritura usado. Para o pré-tratamento do glicerol bruto as seguintes etapas foram realizadas: neutralização com ácido fosfórico, extração líquido-líquido baseada na reação de neutralização entre a base (catalisador) e a solução ácida, seguida pela filtração a vácuo para a remoção de sais. Posteriormente, foi empregada a destilação a vácuo a 120 °C para remoção de água e álcool e, por fim, a adsorção foi realizada com carvão ativado em uma coluna de vidro. O glicerol foi caracterizado quanto ao teor de glicerol (análise espectrofotométrica e cromatográfica), densidade, absorvância e índice de refração. Após a determinação da perda de massa em cada etapa do processo, verificou-se que partindo de 100 g de glicerol bruto foram obtidos 35 g de glicerol purificado. Com base nos resultados da análise cromatográfica, observou-se que houve um aumento do teor de glicerol de 51,88% para 78,72%. Após a adsorção, o glicerol apresentou características semelhantes ao comercial.

A crescente tendência no emprego de adsorventes a partir de resíduos agroindustriais e florestais tem sido relatada por diversos estudos e, conforme mostrado anteriormente, a maioria dos trabalhos realizados visando a purificação adsorvente do glicerol bruto empregaram adsorventes como carvão ativado comercial e argila. Diante disso, buscou-se na literatura estudos que objetivassem avaliar o emprego de diferentes biomassas, seja sob a forma *in natura* ou tratada (térmica ou quimicamente), no processo de adsorção de impurezas presentes no glicerol bruto, os quais serão apresentados a seguir.

Santos *et al.* (2013) realizaram um estudo comparativo da capacidade de diferentes adsorventes (casca da semente *Moringa oleífera Lam*, carvão ativado e argila bentonita) na purificação do glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel de mamona. Para este estudo, a casca da semente foi utilizada sob a forma *in natura* e a argila bentonita foi tratada com ácido clorídrico. O glicerol bruto foi quantificado quanto ao teor de glicerol, teor de cloreto, teor de água, cor, densidade relativa e pH. Posteriormente à etapa de pré-purificação com ácido fosfórico, o glicerol foi empregado nos experimentos sendo mantido em contato com casca de

semente da Moringa, argila bentonita e carvão ativado em diferentes concentrações e agitação constante de 600 rpm. Com o intuito de avaliar a influência de diversos fatores no processo as seguintes variáveis foram consideradas: temperatura (30, 60 e 90 °C) e concentração de adsorvente (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5% m/v). Os resultados mostraram que o desempenho do carvão ativado foi superior aos demais adsorventes, o qual promoveu uma redução de 51,02% no teor de impurezas e alcançou um teor final de glicerol de 78,3%. Já a remoção de impurezas foi de 18,35% e 12,28% e os teores de glicerol foram 63,83% e 67,85%, para argila bentonita e casca da semente da moringa, respectivamente.

O estudo desenvolvido por Santos *et al.* (2016) objetivou avaliar a purificação do glicerol industrial e da glicerina P.A. por meio do processo de adsorção com carvão ativado de Pinus em pó. Os parâmetros analisados foram o teor de glicerol (método do periodato de sódio) e a porcentagem de remoção de cor (varredura em espectrofotômetro). O glicerol bruto utilizado no estudo era proveniente da transesterificação de óleo de soja com sebo bovino, numa proporção molar de 70:30. Neste estudo, foi investigada a influência de diversos fatores no processo tais como agitação (50, 100, 150, 200 e 235 rpm), tempo de contato (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min), temperatura (25, 40 e 60 °C) e concentração de carvão (5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g/L). Observou-se que o tempo de equilíbrio foi inversamente proporcional ao aumento da temperatura, sendo de 90 min para 25°C, 60 min a 40°C e 30 min a 60°C. Neste estudo, foi possível obter um teor de glicerol de 78,9%, para o glicerol industrial e 98%, para a PA.

O carvão ativado vegetal de Pinus também foi utilizado por Medeiros *et al.* (2019) na remoção de cor do glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel a partir de óleo de soja (70%) e gordura animal (30%). O glicerol foi pré-tratado a partir da acidificação, neutralização e secagem. Nos experimentos de adsorção a influência de diversos fatores foi avaliada: velocidade de agitação (50, 100, 150, 200 e 235 rpm), tempo de contato (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min), temperatura (25, 40 e 60°C) e concentração de adsorvente (5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L⁻¹). Os ensaios de adsorção foram realizados com 1,5 e 2,5 g de carvão com 50 mL de glicerol, sendo mantidos em contato por 5 h sob diferentes temperaturas. O glicerol bruto foi caracterizado em termos da viscosidade dinâmica, teor de glicerol, acidez, umidade, pH e remoção de cor. A caracterização do glicerol após a adsorção indicou que não houve mudança no teor de glicerol, ao contrário do percentual de remoção de cor que atingiu 100%. Isso possibilita concluir que a adsorção em si não purificou o glicerol, somente reduziu sua cor.

Habaki *et al.* (2019) fizeram uso da semente de *Jatropha*, um resíduo proveniente da produção de biodiesel, no preparo do carvão ativado, visando avaliar o equilíbrio de adsorção do metanol e monoleína presentes no glicerol bruto. A semente foi tratada termicamente e quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) com o intuito de investigar a influência de ambos os processos na remoção de impurezas do glicerol. Embora o carvão ativado tenha sido eficiente na remoção das impurezas, o tratamento químico foi menos eficaz nas modificações da superfície do material. O glicerol bruto foi pré-tratado para a remoção de metanol e catalisador. Os experimentos de adsorção foram conduzidos fazendo-se uso de 0,2 g de adsorvente em contato com 0,02 L de solução de glicerol pré-tratado a 30 °C durante 72 h. A máxima quantidade saturada de metanol adsorvida foi de 0,157 $kg_{adsorbatol}/kg_{carvão\ ativado}$ e de monoleína foi de 0,165 $kg_{adsorbatol}/kg_{carvão\ ativado}$.

Os trabalhos apresentados anteriormente utilizaram a adsorção nos processos de purificação do glicerol, contudo, existem ainda estudos promovendo a combinação desta técnica com outras tecnologias comumente empregadas em processos de separação, como é o caso do trabalho desenvolvido por Lopes *et al.* (2014) que objetivaram desenvolver uma rota de purificação do glicerol residual, obtida no processo de transesterificação alcalina metálica de óleos residuais de soja e óleos de origem animal. O glicerol residual passou por um pré-tratamento que consistiu em lavagem com solvente, acidificação e neutralização, seguida pela purificação com carvão ativado comercial e resinas catiônicas e aniônicas. Na etapa referente à adsorção, foram utilizados 3 g de carvão ativado comercial em 50 mL de solução de glicerol, sendo mantidos sob agitação magnética por 60 min. O melhor resultado obtido com a purificação foi com um teor de glicerol de $94,19 \pm 1,46\%$, proveniente de óleo de soja residual.

Com o intuito de apresentar resumidamente os estudos listados neste item, a Tabela I apresentada no ANEXO I mostra os principais parâmetros e condições operacionais discutidas anteriormente para a purificação do glicerol pelo processo de adsorção.

2.5.1. Conclusões da revisão bibliográfica

Após uma extensa busca na literatura sobre a purificação do glicerol bruto pelo processo de adsorção, observou-se que os principais adsorventes utilizados foram o carvão ativado comercial e a argila. De modo geral, o carvão ativado comercial apresentou os melhores resultados tanto na remoção de cor quanto na remoção de impurezas. Além destes adsorventes, poucos estudos foram utilizados fazendo-se uso de biomassas para a produção de carvão

ativado, as quais foram a semente de *Jatropha*, a casca da semente da *Moringa oleífera Lam* e o *Pinus*.

Na maioria dos trabalhos foi realizada uma etapa de pré-tratamento previamente ao processo de purificação. Somente Alves (2017a) realizou a adsorção direta sem esta etapa. Apenas um estudo realizou o ensaio de adsorção em coluna com carvão ativado, comprovando que esta metodologia também promove o aumento da pureza do glicerol bruto.

Dentre os trabalhos realizados visando o aumento do teor de glicerol, o menor valor encontrado foi de 69,52% (SENA, 2008) e o maior foi de 98% (SANTOS *et al.*, 2016b).

Além dos trabalhos realizados com o pré-tratamento do glicerol bruto seguida da adsorção, existem na literatura trabalhos promovendo a combinação de mais de uma tecnologia de refino mais profunda, como é o caso do emprego da adsorção seguida do uso de resinas de troca iônica.

Portanto, esse trabalho visa ainda promover a remoção de impurezas, mas utilizando os resíduos de gengibre como adsorvente, verificando a capacidade adsorvente e a influência de diversos fatores no processo.

3. ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para o projeto e “*scale-up*” do processo de adsorção, é de extrema importância a realização de estudos prévios que visem o conhecimento do adsorvente, assim como de informações referentes à cinética, à termodinâmica e às relações de equilíbrio entre as espécies envolvidas (MÜLLER *et al.*, 2019). Diante disso, serão apresentados a seguir os modelos cinéticos, as equações termodinâmicas e as isotermas de adsorção necessárias à avaliação de qualquer processo de adsorção.

3.1. Estudo cinético

Segundo Claudino (2003), o estudo cinético descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, sendo dependente 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).

A determinação da taxa de remoção do adsorbato leva em consideração a transferência de massa de um ou mais constituintes presentes nesta fase para o interior da partícula adsorvente, uma vez que estes deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores da partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Sendo assim, é determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial) e o processo elementar de adsorção-dessorção (DABROWSKI, 2001 apud VASQUES, 2010), mostrados na Figura 8.

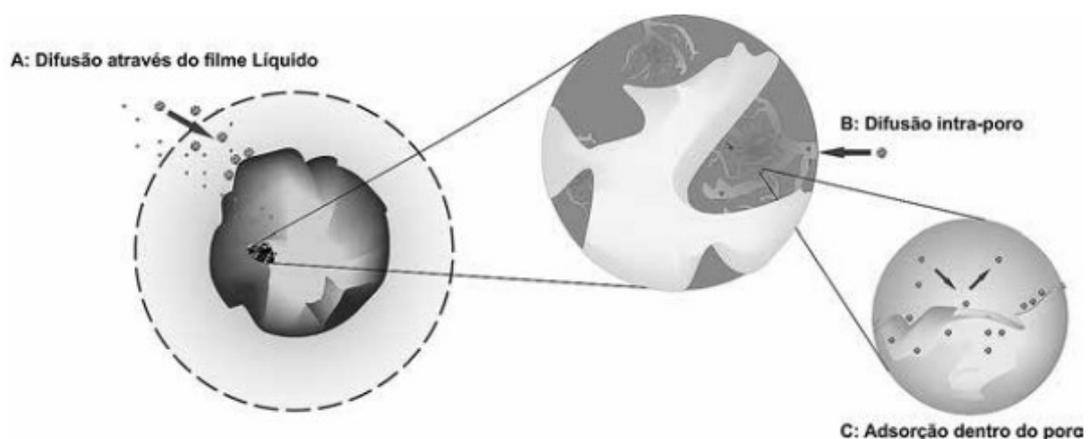


Figura 8. Etapas da cinética de adsorção.
Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014).

A determinação dos parâmetros cinéticos é de grande relevância para aplicações em outros processos, pois fornecem as melhores condições para que seja conduzido. Além da velocidade do processo, estas informações permitem avaliar a natureza das etapas determinantes, bem 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 (ALVES, 2017a).

Os modelos cinéticos de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963), pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) foram desenvolvidos para avaliar os dados experimentais com o intuito de avaliar o mecanismo da adsorção e determinar as etapas controladoras do processo.

3.1.1. Modelo de difusão intrapartícula

Como a adsorção é um processo multi-etapas envolvendo o transporte do adsorbato da fase aquosa para a superfície de partículas sólidas, seguida da difusão do mesmo para o interior dos poros, na realização dos experimentos a uma alta agitação existe a possibilidade de que o transporte para o interior dos poros seja a etapa limitante do processo (KHALED *et al.*, 2009). Sendo assim, de acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{di}) pode ser obtido pela Equação 1.

$$q_t = k_{di}t^{0,5} + C \quad (1)$$

sendo q_t a quantidade de corante adsorvido no adsorvente (mg/g) no tempo t , k_{di} (mg/g.min^{0,5}) a taxa de difusão intrapartícula e C (mg/g) é uma constante do modelo. Seu valor fornece uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito da camada limite (NASCIMENTO *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

De acordo com Li *et al.* (2018), se $C=0$ a única etapa controladora do processo é a difusão intrapartícula, se $C < 0$ indica que a espessura do filme líquido dificulta a difusão intrapartícula e se $C > 0$ indica que há um estágio de adsorção rápida em um curto período no processo de adsorção.

3.1.2. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto para analisar o processo de adsorção em sistemas líquido/sólido baseado na capacidade do sólido. Este modelo é empregado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido, sugerindo uma natureza física (LAGERGREN, 1898). Este modelo é expresso pela Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

sendo k_1 a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_t a quantidade adsorvida no tempo t e q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg/g . Os parâmetros do modelo são determinados a partir de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo, onde são determinados os valores de $q_{\text{e calc}}$ e k_1 , os quais são os coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

3.1.3. Modelo de pseudo-segunda ordem

Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem descreve o processo de adsorção baseado na capacidade de sorção do sólido. Contudo, nesse caso, o processo é caracterizado de natureza química com a ocorrência de compartilhamento e/ou transferência de elétrons. Este modelo é expresso na Equação 3, sendo k_2 (g/mg.min) a constante cinética de pseudo-segunda ordem obtida pelo coeficiente linear gráfico de t/q_t em função de t (HO & McKAY, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

3.1.4. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi inicialmente desenvolvido para o estudo cinético da adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, mas tem sido aplicada com sucesso na adsorção de espécies químicas em meio líquido (McLINTOCK, 1967; NASCIMENTO *et al.*, 2014; KHALED *et al.*, 2009). Este modelo descreve o comportamento de quimissorção entre as espécies envolvidas (BRITO, 2018). A equação de Elovich na forma não linear e linearizada é mostrada nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(1 + \alpha_E \beta_E t) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (5)$$

sendo α_E (mg/g.min) a taxa de adsorção inicial, β_E (mg/g) a constante de dessorção relacionada com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação do modo de interação (quimissorção), q_t (mg/g) a quantidade de soluto adsorvida por quantidade de adsorvente em um determinado tempo e t (min) o tempo de contato. Segundo Brito (2018), a constante $1/\beta_E$ representa o número de sítios disponíveis para a adsorção e o termo $\frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E)$ indica a quantidade de material adsorvido quando $\ln(t)$ é zero.

3.2. Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico consiste na determinação dos parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) do sistema (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR E AHMAD, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As estimativas destes parâmetros possibilitam obter informações de grande utilidade e importância sobre o processo de adsorção. Além da possibilidade de avaliar se o processo é factível (espontâneo) e se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica, pode-se obter informações referentes à heterogeneidade da superfície do adsorvente e promover melhor compreensão da natureza (fisissorção ou quimissorção) e do mecanismo do processo (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para que o estudo termodinâmico seja realizado, a constante de equilíbrio termodinâmico (K_c) deve ser obtida pela relação entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por litro de solução (q_e) e a concentração de equilíbrio na solução (C_e), ambas em mg/L.

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

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, devendo ser negativa para que haja uma adsorção significativa do adsorbato.

Este parâmetro pode ser relacionado com a constante de equilíbrio conforme mostrado na seguinte equação:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

sendo R (8,314 J/mol.K) a constante universal dos gases ideais e T a temperatura em Kelvin.

Pela relação fundamental da termodinâmica, a energia livre de Gibbs também está relacionada com a variação da entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) pela Equação 8.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

Combinando-se as Equações 5 e 6, obtém-se a equação de equilíbrio de Van't Hoff, utilizada para o cálculo de ΔH e ΔS .

$$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (9)$$

Os valores de ΔH e ΔS podem ser determinados a partir de um gráfico de $\ln K_c$ em função de $1/T$, efetuando-se uma regressão linear, obtendo-se um coeficiente angular que corresponde a $-\Delta H/R$ e o intercepto corresponde a $\Delta S/R$ (AHMAD *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2011; McCABE, SMITH e HARRIOT, 1985).

3.3. Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio do processo de adsorção é essencial para a obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise do processo e, para este fim, é necessário descrever os dados de equilíbrio por meio dos modelos matemáticos (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ALVES 2017a).

Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um volume definido de um líquido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Neste momento, a concentração de soluto torna-se constante (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dessa forma, os dados de equilíbrio são, em geral, representados na forma de isotermas de adsorção, que são relações de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (ARAÚJO *et al.*, 2018; KARIMI *et al.*, 2019).

A determinação destas relações de equilíbrio é de grande importância por serem as primeiras ferramentas experimentais que possibilitam compreender o tipo de interação entre o adsorvente e adsorbato, além de fornecer informações sobre o comportamento do adsorvente, como é o caso da capacidade máxima de adsorção (GOLIN, 2007).

A análise das isotermas possibilita ainda realizar uma comparação entre diferentes adsorventes e avaliar a influência de variáveis no processo tais como pH, temperatura, tempo de contato, bem como verificar se um composto específico é removido a um grau desejável por um adsorvente particular. Trata-se, portanto, de um recurso para definir as condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente (GOLIN, 2007).

Na Figura 9 são apresentadas as isotermas, podendo-se obter uma melhor compreensão sobre o processo, dependendo da curvatura das mesmas. As isotermas com curvatura descendente são classificadas como favoráveis e as que apresentam curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1985; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

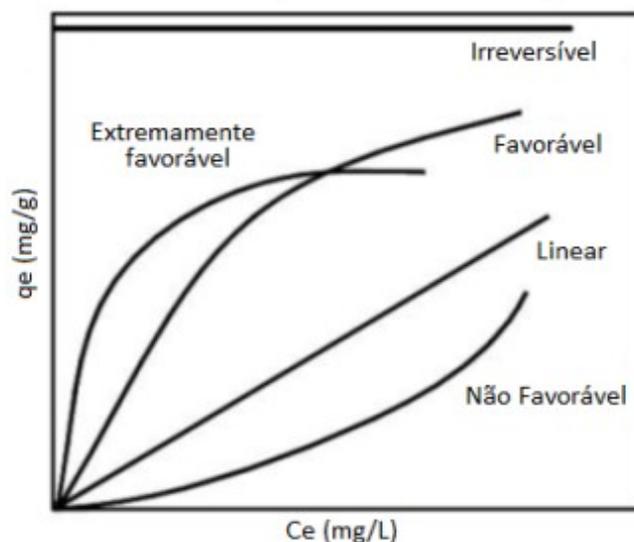


Figura 9. Isotermas de adsorção

Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1985).

Analisando a isoterma linear, observa-se que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é diretamente proporcional à sua concentração de equilíbrio na fase líquida. A isoterma favorável mostra que a massa do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida, diferentemente da isoterma desfavorável que apresenta um baixo valor desta variável mesmo para uma alta concentração de equilíbrio. Já na isoterma irreversível, nota-se que a massa de adsorbato retida independe da sua concentração de equilíbrio na fase líquida (MOREIRA, 2008). Sendo assim, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições (ALVES, 2017a).

Diversas isotermas de adsorção determinadas para uma grande variedade de sólidos são apresentadas na literatura, sendo as cinco primeiras 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, conforme mostrado na Figura 10, as isotermas podem ser agrupadas em seis classes. Em 1985, foi incluída dentre as isotermas de fisissorção, a tipo VI, que foi mais recentemente observada (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

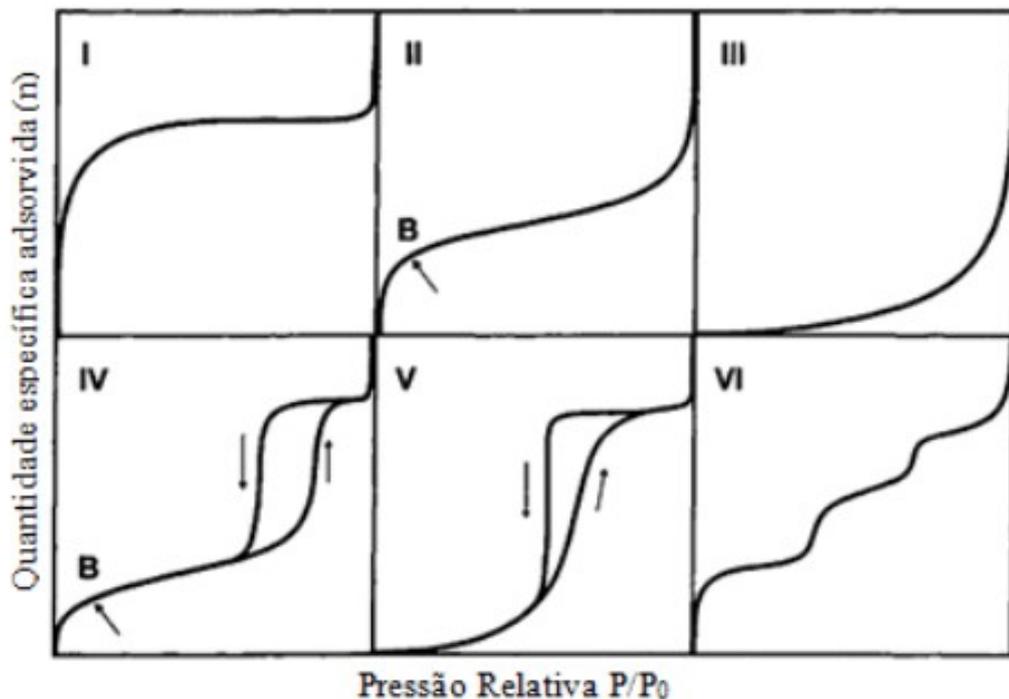


Figura 10. Principais tipos de isotermas de fisissorção gasosa de acordo com a classificação IUPAC.

Fonte: Adaptado de Scheer (2002).

A isoterma do tipo I é a usualmente utilizada para descrever a adsorção em adsorventes microporosos (diâmetro < 2 nm) e é encontrada quando ocorre a quimissorção, indicando monocamada completa. Como o diâmetro molecular dos poros excedem um pouco o do adsorvente, é limitada a poucas camadas moleculares. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas representando adsorvente não poroso ou com macroporos (diâmetro > 50 nm). A isoterma do tipo III é relativamente rara, indicando que no início a adsorção é lenta, pois as forças de adsorção são fracas. As isotermas do tipo IV e V são características de material com mesoporos (2 < diâmetro < 50 nm) e apresentam diferenças nas curvas de adsorção e dessorção devido ao fenômeno de condensação capilar que é denominado histerese. A isoterma do tipo VI ilustra um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme (DONOHUE & ARANOVICH, 1998).

Dentre os diversos modelos, teóricos e empíricos, que podem ser utilizados para descrever ou prever os dados experimentais de equilíbrio de adsorção, adotaram-se neste trabalho os modelos de Langmuir e Freundlich.

3.3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto em 1918, sendo originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea (ARAÚJO *et al.*, 2018). Este modelo admite que os adsorbatos são adsorvidos pelos adsorventes por meio de uma ligação química por um número fixo de sítios de adsorção bem definidos. Cada sítio pode adsorver somente uma única molécula de adsorbato, sendo todos os sítios energeticamente equivalentes, não havendo interações laterais com as moléculas vizinhas, nem impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1918; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 10 apresenta o modelo de Langmuir na forma não linear.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Rearranjando e obtendo a equação na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (11)$$

sendo C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), q_{\max} representa a capacidade máxima de adsorção (mg/g) relacionada com a cobertura da monocamada, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), K_L é a constante do modelo de Langmuir (L/mg) equivalente ao calor de adsorção.

Além dos parâmetros do modelo, pode-se ainda prever as características do processo com base na interpretação do parâmetro R_L que está relacionado com constante do modelo de Langmuir pela Equação 12.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

sendo C_0 (mg/L) a concentração inicial da solução e K_L a constante do modelo de Langmuir.

O valor de R_L fornece informações quanto ao formato da isoterma, podendo ser favorável quando $0 < R_L < 1$, irreversível quando $R_L = 0$, linear quando $R_L = 1$ e desfavorável quando $R_L > 1$ (DOTTO *et al.*, 2001; DAS *et al.*, 2013).

3.3.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, proposta em 1906, é a relação que mais descreve o processo de adsorção, sendo aplicável a superfícies heterogêneas com interações entre as moléculas adsorvidas. 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 & AHMAD, 2010; ALVES, 2017a).

Este modelo apresenta um termo exponencial e assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato, ou seja, ocorre a formação de multicamadas sobre a superfície do adsorvente. Este comportamento é comumente aplicado a sistemas heterogêneos (FREUNDLICH, 1906; ARAÚJO *et al.*, 2018). O modelo de Freundlich é mostrado nas Equações 13 e 14 na sua forma exponencial e linear, respectivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (14)$$

sendo K_F (mg/g)(L/g)ⁿ a constante de Freundlich denominada como coeficiente de adsorção ou de distribuição. Esta constante está relacionada com a energia de ligação e representa a quantidade de soluto adsorvido sobre adsorvente por unidade de concentração de equilíbrio.

O parâmetro $1/n$ é um parâmetro empírico que representa o fator de heterogeneidade do adsorvente, enquanto que n é uma medida do desvio da linearidade de adsorção. O valor de n indica o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e a adsorção. Sendo assim, se $n=1$ a adsorção é linear, se $n<1$ implica que processo de adsorção é químico, e por fim, se $n>1$, a adsorção é um processo físico favorável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo descrever todos os materiais e a metodologia experimental adotada neste trabalho. As análises utilizadas para a caracterização dos adsorventes e o procedimento experimental utilizado para os ensaios de adsorção também serão apresentadas. O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (LTAB/UFRRJ). O comportamento da eficiência dos adsorventes foi avaliado no processo de adsorção dos contaminantes de uma solução sintética de glicerol P.A., utilizada para simular o glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel.

4.1. Materiais

Os rizomas de gengibre, utilizados para o desenvolvimento do adsorvente, foram comprados em um mercado local em Seropédica-RJ. Além do gengibre, foram utilizados o carvão ativado comercial adquirido pela empresa VETEC QUÍMICA FINA Ltda. e a argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, uma matéria prima de hormita e esmectita, adquirida na empresa ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS Ltda.

Os adsorbatos utilizados neste trabalho foram o etanol e água, os quais foram empregados no preparo de uma solução sintética de glicerina P.A com a finalidade de simular o glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel, sendo ambos considerados como impurezas provenientes desse processo

Para o preparo das soluções utilizadas neste trabalho, os seguintes materiais foram utilizados: glicerina P.A. bidestilada (Proquimios), álcool etílico absoluto P.A. (Proquimios), acetato de amônio P.A. (VETEC Química Fina), acetil acetona 99,5%, (Tedia Brasil), meta periodato de sódio 99,8% (Tedia Brasil), ácido acético glacial P.A. (Alphatec), ácido fosfórico P. A. (VETEC Química Fina) e água destilada.

4.2. Metodologia Experimental

Um fluxograma da metodologia experimental empregada no desenvolvimento deste trabalho é apresentado na Figura 11. A etapa inicial é referente ao preparo do adsorvente seguido da caracterização dos mesmos por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA/DTG), espectroscopia no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), determinação de área superficial pelo método de BET e

difração de raio X (DRX). As técnicas de caracterização também foram empregadas ao final do processo de adsorção com o intuito de verificar como o adsorbato interagiu com o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Com os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, foram realizados os estudos cinético, termodinâmico e de equilíbrio para a caracterização do comportamento do processo de adsorção, visando etapas de “*scale-up*” e otimização.

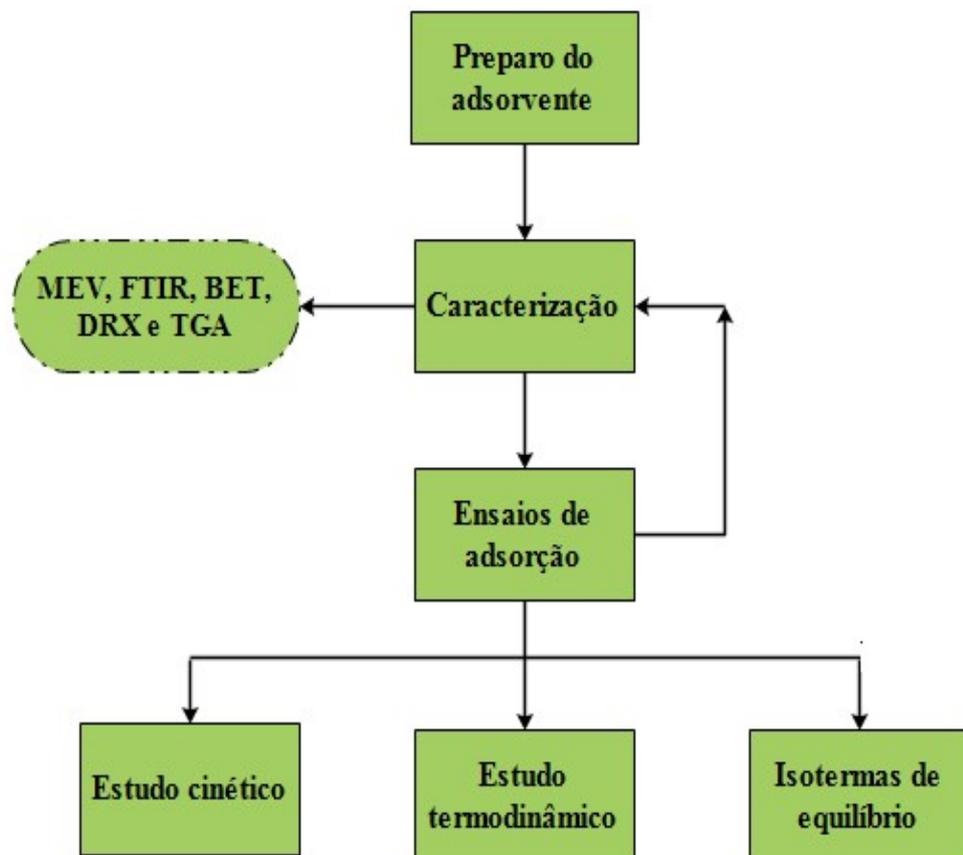


Figura 11. Fluxograma representativo da metodologia experimental.
Fonte: Autoria própria.

4.2.1. Preparo do adsorvente

Os rizomas de gengibre foram lavados adequadamente com água destilada e secos à temperatura ambiente. Em seguida, foram prensados em uma prensa hidráulica manual (SKAY, modelo 30T P30) e secos em estufa (DeLeo, modelo A35E) a 60 °C durante 12 h, a partir do momento em que o peso se tornou constante.

Após a redução da umidade do material, este foi moído em um moinho de facas (Tecnal, modelo Te048) e peneirado em uma mesa vibratória e peneiras (Bertel) para adequação granulométrica. Para este fim, as peneiras utilizadas foram de 20, 42, 80 e 150 mesh.

O material moído foi tratado termicamente em um forno mufla (Vulcan, modelo 3-550) a 350 °C durante 180 min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Ao final do processo, o material foi lavado com água destilada para a remoção de cinzas e seco novamente a 60 °C por 12 h. Parte do material foi armazenado, sob a forma calcinada, e o restante foi submetido à ativação química.

Para a realização da ativação química, foi feita uma adaptação da metodologia descrita por Habaki *et al.* (2019). Neste processo, foi preparada uma solução de ácido fosfórico, utilizado como agente ativante, a uma fração mássica de ácido para solução aquosa de 0,1. Na etapa seguinte, o adsorvente foi adicionado à solução a uma razão mássica de alimentação/solução de 0,5. Em seguida, a solução foi mantida em estufa a 100 °C durante 150 min e, posteriormente, em temperatura ambiente até que o tempo de 24 h fosse atingido. Após o tempo estabelecido, o material foi lavado com água destilada até atingir o pH = 7 e seco em estufa a 100 °C por 15 h.

4.2.2. Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente é uma etapa fundamental no entendimento estrutural do adsorvente pois fornece uma confirmação de suas propriedades físico-químicas. De acordo com Nascimento *et al.* (2014), pode-se obter informações sobre a área superficial e distribuição de poros pelo emprego da adsorção de gases; a estabilidade térmica do adsorvente por meio das análises termométricas; a incorporação de um determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; a determinação da cristalinidade e identificação de fases por técnicas de difração, além da verificação morfológica do material pela microscopia eletrônica. Outra informação de grande relevância fornecida pelas técnicas de caracterização é o tipo de interação existente entre o adsorvente e adsorbato, que normalmente é verificado após processo de adsorção pelas técnicas espectroscópicas. A seguir serão descritas as técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização dos adsorventes, bem como as condições operacionais empregadas em cada uma delas.

4.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa análise foi realizada no Departamento de Processos Químicos pertencente ao Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). A caracterização

foi conduzida no equipamento JEOL JSM-6510/LV com faixa variando entre 0 e 10 keV (elétron-volt). O adsorvente passou por um preparo que consistiu na sua aderência à uma superfície metálica com o auxílio de uma fita de carbono. Posteriormente, houve o recobrimento do mesmo com ouro fazendo-se uso do Dentom Vacuum Desk V, visando maior emissão e formação das imagens. As ampliações utilizadas variaram entre 300 a 3.300 vezes, pois ampliações superiores a este limite não foram possíveis em virtude da perda de foco do equipamento.

4.2.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A elucidação dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é essencial para a compreensão do mecanismo de adsorção envolvido no processo. A análise de infravermelho possibilita identificar os grupos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRRJ, com o auxílio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Vertex 70 - Brucker), na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. A região do infravermelho utilizada nesta técnica é responsável por mudanças vibracionais e rotacionais das moléculas, resultando na geração de um espectro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.2.2.3. Difração de Raios X (DRX)

Em relação à cristalinidade, os adsorventes podem apresentar uma estrutura amorfa ou cristalina. O termo cristalino refere-se a materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional, sendo constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento em sua estrutura (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A difração de raios X é baseada no fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, sendo, portanto, possível identificar as fases e realizar uma análise semiquantitativa da mesma (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A análise foi realizada com o auxílio do equipamento Rigaku Miniflex, localizado no Laboratório de Catálise, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). O equipamento operou a 30 kV e 15 A e a varredura foi realizada de 5 a 90 °, com intervalo de 0,5 ° e aquisição de 2 s.

4.2.2.4. Determinação da área superficial específica (BET)

A determinação da área específica é uma técnica baseada na quantidade de adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Normalmente, empregam-se diferentes gases como adsorbato, podendo-se citar o nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio e, por este motivo, é necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para este fim, geralmente são utilizadas as equações desenvolvidas por BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938), cuja isoterma possibilita determinar a área superficial, distribuição de poros e tamanho de poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77,3 K foi realizada em um analisador de adsorção física de nitrogênio puro ASAP da Micrometrics, localizado no Laboratório de Análise Instrumental do Departamento de Processos Químicos, no Instituto de Química da UERJ. Em cada análise, foram utilizados 0,5 g de material tratado previamente sob vácuo de 300 °C em 12 h. A área superficial dos adsorventes foi determinada pelo método de BET e o volume e distribuição de poros pelo método BJH (BARRET *et al.*, 1951).

4.3. Procedimento Experimental - Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos fazendo-se uso de uma solução sintética de glicerol P.A., a qual foi preparada pela dissolução de uma determinada massa de glicerol P.A. em uma solução etanol/água (1:1). A Figura 12 apresenta o esquema ilustrativo do aparato experimental empregado nos ensaios de adsorção.

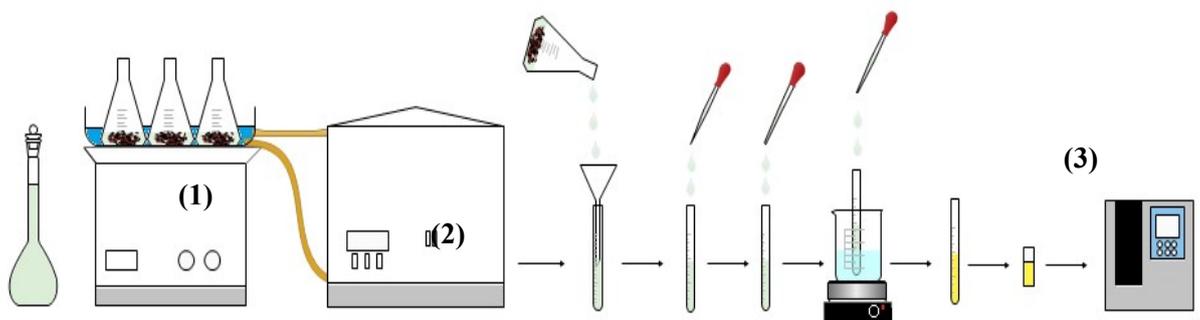


Figura 12. Esquema ilustrativo do aparato experimental (1) Mesa Agitadora, Lab 1000 SK-0180-Pro; (2) banho de aquecimento com circulação externa, Novatecnica NT-249; (3) espectrofotômetro, Bel UV-M51 UV-VISÍVEL).

Fonte: Autoria Própria.

Para a realização do procedimento experimental, uma massa fixa de adsorvente foi adicionada a um erlenmeyer de 125 mL juntamente com 25 mL da solução de diferentes concentrações (30, 60 e 90 mg/L). Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora (Lab 1000 SK-0180-Pro) com agitação constante a 180 rpm. A mesa agitadora foi acoplada a um banho termostático com circulação externa (Novatecnica, NT-249), a fim de manter o sistema sob temperatura constante de 25, 35 e 45 °C. Após o tempo estabelecido, as amostras foram filtradas em um tubo de ensaio com o auxílio de um papel de filtro quantitativo para separar o adsorvente da solução, interrompendo o processo de adsorção. Por fim, para a determinação do teor de glicerol nas amostras, foi adotada uma metodologia proposta por Bondioli & Bella (2005), que será descrita a seguir, sendo possível, ao final do processo, realizar a leitura da absorvância em espectrofotômetro (Bel UV-M51 UV-VISÍVEL).

Apesar de existirem diversos métodos para a determinação dos traços de glicerol livre no biodiesel, sendo em sua maioria realizados por técnicas cromatográficas, esta destaca-se por sua simplicidade, rapidez, baixo custo e confiabilidade. Esta metodologia baseia-se na oxidação do glicerol com o periodato, levando à produção do formaldeído, na reação com acetilacetona. Nesta reação, conhecida como reação de Hantzsch, o formaldeído reage com duas moléculas de acetilacetona na presença de acetato de amônio, resultando na formação de 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (Figura 13).

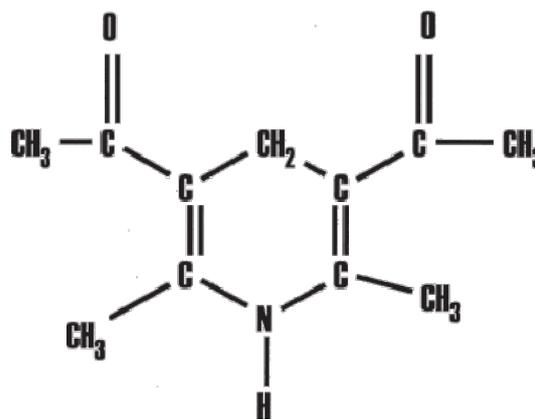


Figura 13. Estrutura da 3,5-diacetil-1,4-dihidroxilutidina
Fonte: Adaptado de Bondioli & Bella (2005).

4.3.1. Determinação do teor de glicerol livre

A determinação do teor de glicerol livre nas amostras foi conduzida em duas etapas: a primeira referente ao preparo das soluções e a segunda inerente à reação de Hantzsch.

4.3.1.1. Preparo das soluções

Para a determinação do teor de glicerol, foi necessário o preparo de uma curva de calibração, fazendo uso das seguintes soluções:

- 1) Solução de ácido acético (1,6 M): Foram pesados 9,6 g de ácido acético e, em um balão volumétrico de 100 mL, foram dissolvidos em água destilada até atingir a marcação do balão.
- 2) Solução de acetato de amônio (4,0 M): Uma solução aquosa de acetato de amônio foi preparada com a dissolução de 30,8 g de acetato de amônio em 100 mL de água destilada.

As soluções de ácido acético e acetato de amônio foram preparadas diariamente devido à baixa estabilidade das substâncias envolvidas. Ao serem misturadas em volumes iguais, estas soluções resultaram em uma solução com pH 5,5.

- 3) Solução de acetilacetona (0,2 M): Em um tubo de ensaio de 10 mL, foram dissolvidos 195 mg de acetilacetona em 5 mL de solução de ácido acético e 5 mL de solução de acetato de amônio.
- 4) Solução de periodato de sódio (10 mM): Em um tubo de ensaio de 10 mL, foram dissolvidos aproximadamente 21 mg de meta periodato de sódio em 5 mL de solução de ácido acético, sob agitação constante. Após a completa dissolução do sal, foram adicionados 5 mL da solução de acetato de amônio. Esta solução também foi preparada diariamente.
- 5) Solução de trabalho: A solução de trabalho foi preparada a partir da mistura de volumes iguais de água destilada e etanol 95 %.

4.3.1.2. Reação de Hantzsch

Na realização deste procedimento, uma alíquota de 2 mL da solução filtrada foi transferida para um tubo de ensaio, onde foram adicionados 1,5 mL de solução etanol/água (1:1).

A esta solução, foram adicionados 1,2 mL de solução de metaperiodato de sódio, seguida de agitação por 30 s, e posteriormente, foram adicionados 1,2 mL de uma solução de acetilacetona, seguida de agitação por 60 s em um banho termostático a 70 °C. Ao final do processo, foi possível observar a mudança de coloração da solução, a qual passou de incolor para amarelo, conforme apresentado na Figura 14, evidenciando a formação da 3,5-diacetil-1,4-dihidroxitidina.

Esta substância apresenta absorção específica a 410 nm e pode ser lida em espectrofotômetro. Sendo assim, após o resfriamento da solução, os valores de absorbância para os diferentes tempos de contato foram obtidos.

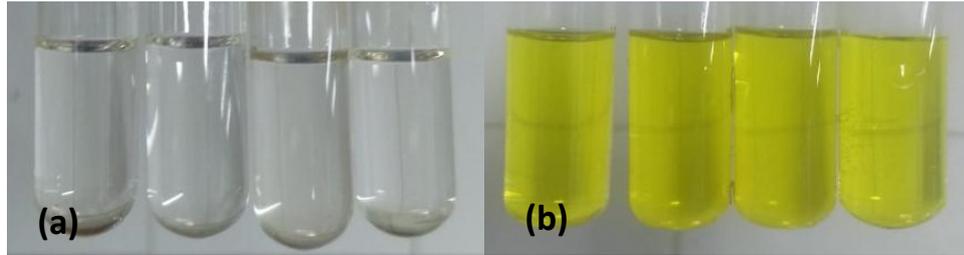


Figura 14. Ilustração experimental da reação de Hantzsch (a - antes da reação, b - após a reação).

Fonte: Autoria Própria.

4.3.1.3. Construção da curva de calibração

Para que os valores de absorvância, obtidos na leitura em espectrofotômetro (Bel, UV-M51-UV-Visível), pudessem ser convertidos em teor de glicerol, foi necessária a construção de uma curva de calibração baseada na metodologia descrita por Bondioli & Bella (2005).

De acordo com esta metodologia, a partir de uma solução sintética de glicerol P.A. previamente preparada e de concentração de 0,03 mg/mL, foram retiradas diferentes alíquotas com volumes variando entre 0 e 2 mL. Após a diluição das amostras com solução etanol/água (1:1), até atingir 2 mL e, após serem submetidas à reação de Hantzsch, apresentaram as colorações mostradas na Figura 15 em função de sua concentração. Ao serem lidas em espectrofotômetro, estas soluções apresentaram diferentes valores de absorvância, os quais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para a construção da curva de calibração.

Volume (mL)	Concentração (mg/mL)	Absorvância (nm)
0	0	0
0,25	0,0039	0,279
0,5	0,0079	0,424
0,75	0,0118	0,597
1,0	0,0157	0,770
1,25	0,0196	0,882
1,5	0,0236	1,038
1,75	0,0275	1,197
2,0	0,0314	1,39

Fonte: Autoria Própria.

A curva de calibração obtida para a realização deste estudo é apresentada na Figura 16.



Figura 15. Demonstração experimental da construção da curva de calibração.
Fonte: Autoria Própria.

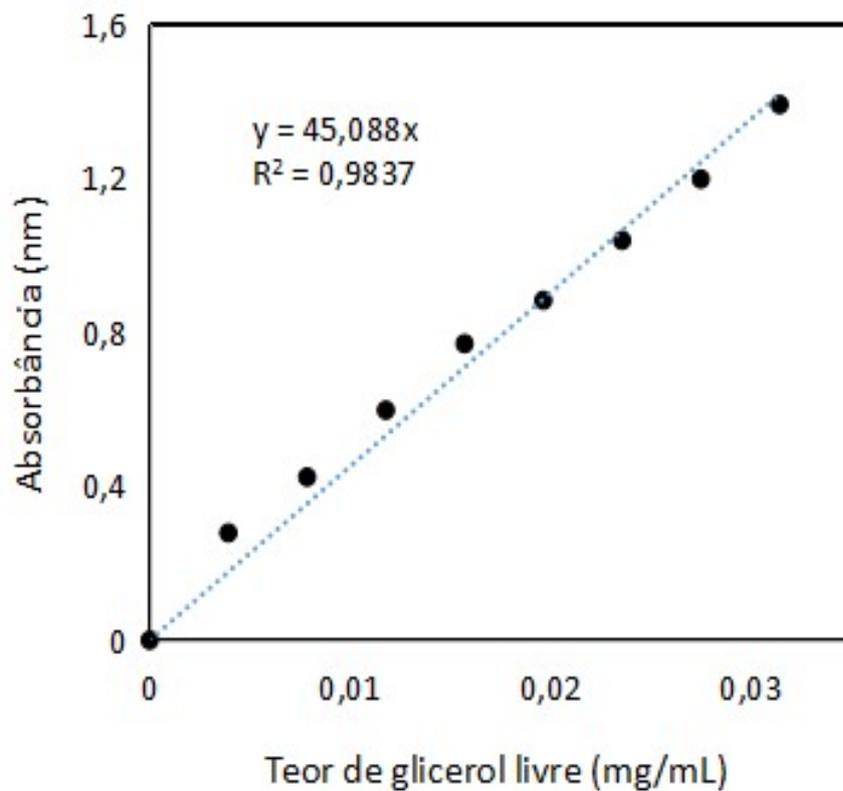


Figura 16. Curva de calibração relacionando o teor de glicerol em função da absorbância.
Fonte: Autoria Própria.

4.3.2. Efeito da granulometria

A influência do tamanho da partícula no processo de adsorção das impurezas da solução de glicerol P.A. foi avaliada fazendo-se uso de duas diferentes granulometrias: A₁ (20-80 mesh) e A₂ (80-150 mesh). Neste estudo, 0,05 g de adsorvente foram mantidos em contato com 25 mL da solução de 30 mg/L, sob agitação constante de 180 rpm e tempo de contato

variando entre 0 e 10 min. O sistema foi mantido a 45 °C. O procedimento experimental, realizado em triplicata, e a posterior análise do teor de glicerol nas amostras foi realizado conforme o item 4.3.

4.3.3. Efeito da massa de adsorvente

A influência da massa de adsorvente no processo foi avaliada aplicando-se três diferentes massas (0,05; 0,10 e 0,15 g) em contato com 25 mL de uma solução de glicerol P.A. de 170 mg/L. Os ensaios de adsorção foram conduzidos, em batelada, sob agitação constante de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O procedimento experimental foi realizado em triplicata e de acordo com o procedimento apresentado no item 4.3.

4.3.4. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi conduzida, em triplicata, com 0,05 g de adsorvente em contato com 25 mL de solução de glicerol P.A. com concentração de 30 mg/L. Para que o sistema atingisse o equilíbrio, diferentes tempos de contato foram considerados, variando entre 0 e 10 min. Após o tempo estabelecido, o procedimento experimental para a determinação do teor de glicerol nas amostras foi realizado de acordo com o item 4.3.

4.3.5. Influência da concentração inicial e da temperatura

Com o intuito de avaliar a influência de ambos os fatores no processo, os ensaios de adsorção foram realizados com diferentes concentrações iniciais variando de 30-90 mg/L e diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C). Para a concentração de 30 mg/L, os experimentos foram conduzidos de 0-10 min e, para as demais concentrações, o tempo de contato variou entre 0-150 s.

4.3.6. Análise da eficiência com outros adsorventes

Com o intuito de comparar a eficiência apresentada pelo gengibre calcinado em relação aos adsorventes comerciais comumente utilizados nos estudos de adsorção, foram realizados experimentos com o carvão ativado comercial e a argila clarificante Pure-Flo Supreme B81. Além dos adsorventes comerciais, buscou-se realizar um estudo comparativo com o gengibre após a ativação química com ácido fosfórico. Sendo assim, os experimentos com todos os adsorventes citados acima foram conduzidos, em triplicata, com 0,05 g de adsorvente em contato com 25 mL de solução de glicerol P.A. de 30 mg/L a 45 °C.

4.3.7. Cálculo da quantidade adsorvida e percentual de remoção

Após os ensaios de adsorção, visando obter os dados de equilíbrio e cinético, foi necessário determinar a quantidade adsorvida no tempo (q_t) e no equilíbrio (q_e), as quais foram calculadas a partir das Equações 15 e 16, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_t - C_0)V}{m} \quad (15)$$

$$q_e = \frac{(C_e - C_0)V}{m} \quad (16)$$

O percentual de remoção indica a eficiência do processo de adsorção em remover o adsorbato da solução e foi calculado pela Equação 17. Neste trabalho, o percentual de remoção correspondeu à quantidade de impurezas (etanol e/ou água) removidas da solução sintética de glicerol.

$$\% \text{Rem} = \frac{(C_t - C_0)}{C_0} \quad (17)$$

sendo q_t a capacidade de adsorção do adsorbato (mg/g); C_0 a concentração inicial da solução (mg/L); C_e a concentração de equilíbrio da solução (mg/L); V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

4.4. Modelagem Cinética do Processo

Os modelos cinéticos de Difusão Intrapartícula, Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich foram empregados para avaliar os dados experimentais obtidos para as diferentes concentrações e temperaturas estudadas.

As equações e os parâmetros de cada modelo são apresentados na Tabela 6. A escolha desses modelos deveu-se à aplicação dos mesmos em diferentes trabalhos realizados no LTAB, proporcionando a comparação do comportamento.

Tabela 6. Modelos cinéticos utilizados neste trabalho.

Modelos	Equações	Parâmetros	Referência
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{di}t^{0.5} + C$	k_{di}, C	Weber & Morris (1963)
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1t))$	k_1, q_e	Lagergren (1898)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	k_2, q_e	Ho & McKay (1999)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(1 + \alpha_E \beta_E t)$	α_E, β_E	Roginsky & Zeldovich (1934) apud Nascimento <i>et al.</i> (2014)

4.5. Estudo termodinâmico

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, os dados experimentais obtidos para as diferentes concentrações (30-90 mg/L) e temperaturas (25, 35 e 45 °C) estudadas foram utilizados. As equações adotadas no estudo termodinâmico são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7. Equações utilizadas no cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

Parâmetros	Equações
Constante de equilíbrio termodinâmico (K_c)	$K_c = \frac{q_e}{C_e}$
Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG)	$\Delta G = -RT \ln K_c$
Variação da Entropia (ΔS) e Variação da Entalpia (ΔH)	$\ln K_c = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)$

4.6. Isotermas de Equilíbrio

O equilíbrio do processo de adsorção das impurezas da solução de glicerol P.A foi avaliado pelo emprego das isotermas de Freundlich e Langmuir, cujas equações são mostradas na Tabela 8. Para o ajuste linear foram utilizados os dados experimentais de todas as temperaturas e concentrações estudadas.

Tabela 8. Equações das isotermas utilizadas neste trabalho.

Modelos	Equações	Parâmetros	Referência
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F, n	Freundlich (1906)
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L, q_{\max}	Langmuir (1918)

4.7. Validação dos modelos

Como os diferentes modelos podem concordar em maior ou menor extensão com os dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014), os parâmetros estatísticos como o coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado (χ^2), a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) e o erro médio relativo (EMR) foram utilizados para determinar a melhor correlação dos dados aos modelos cinético e termodinâmico. As equações para o cálculo destes parâmetros são mostradas a seguir.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{calc}}} \quad (18)$$

$$SQR = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 \quad (19)$$

$$EMR(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})}{q_{\text{exp}}} \quad (20)$$

sendo q_{exp} (mg/g) o valor obtido experimentalmente da quantidade adsorvida e q_{cal} (mg/g) o valor de quantidade adsorvida calculado pelos modelos e n o número de pontos experimentais.

Quanto melhor a adequação do modelo aos dados experimentais, maior a proximidade entre os valores previstos e os observados experimentalmente, o que significa que menor será o valor de (χ^2) e mais próximo de 100 o valor de R^2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo que compreendem os resultados da caracterização do adsorvente e dos estudos cinético, termodinâmico e das isotermas.

5.1. Experimentos de adsorção

5.1.1. Influência da massa de adsorvente--

Com o intuito de avaliar a massa de adsorvente adequada para a realização dos experimentos, testes preliminares foram realizados com as massas de 0,05, 0,10 e 0,15g de CAT, na temperatura de 25 °C e concentração de 170 mg/L. A Figura 17 apresenta os percentuais de remoção e a quantidade adsorvida por unidade de massa para as três quantidades de adsorventes utilizadas no processo de adsorção.

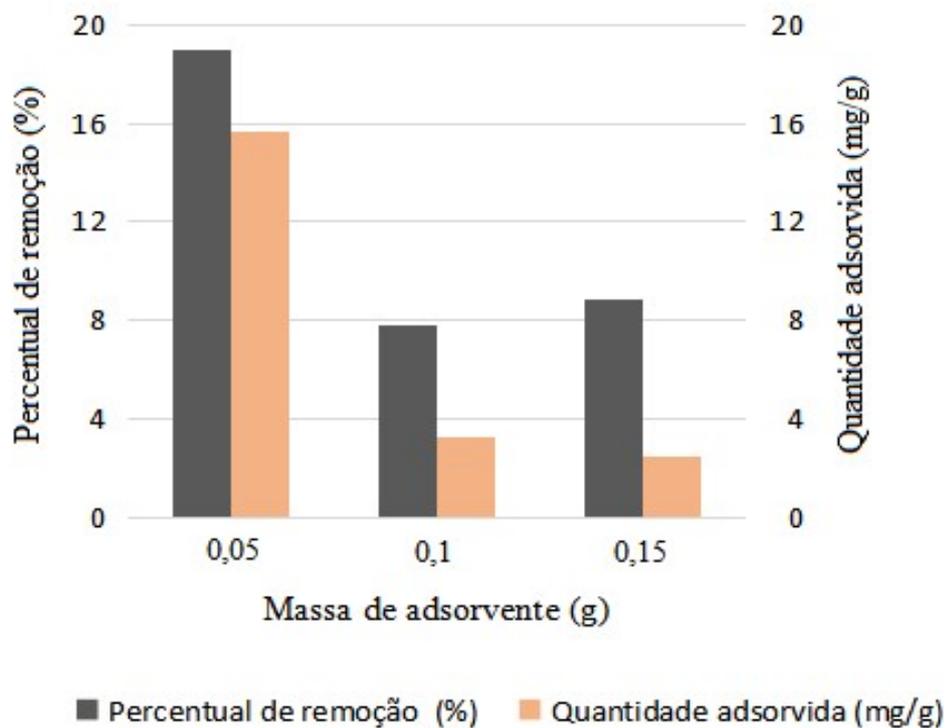


Figura 17. Influência da massa de adsorvente na remoção de impurezas da solução de glicerol.

Fonte: Autoria Própria.

Conforme pode ser observado, o aumento na quantidade de adsorvente ocasionou uma redução na capacidade adsorvente do material. Resultados similares foram encontrados no trabalho de Silveira *et al.* (2019), que avaliando a influência de diferentes massas na

purificação do glicerol bruto com carvão ativado, foi possível concluir que o aumento da massa reduziu a capacidade adsorvente. A mesma observação foi feita por Paiva *et al.* (2014b), na adsorção do corante aniônico indosol azul turquesa em carvão ativado convencional pulverizado e conchas das ostras *Crassostrea rhizophorae*.

De acordo com Ribeiro *et al.* (2011) apud Silveira *et al.* (2019), isto se deve à quantidade de sítios de adsorção ocupados por unidade de massa de adsorvente, que aumenta à medida que ocorre com a redução da massa de adsorvente.

5.1.2. Influência da granulometria

Visando avaliar a influência do tamanho da partícula no processo de adsorção, para fins comparativos com a granulometria de 20-80 mesh, utilizou-se ainda a granulometria de 80-150 mesh na cinética de adsorção. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 18.

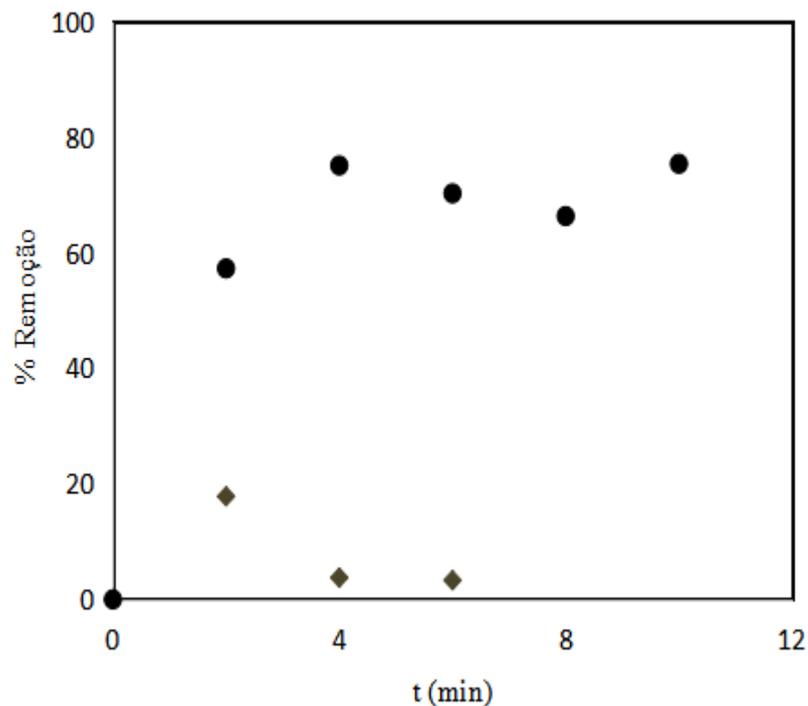


Figura 18. Comparação dos percentuais de remoção para as duas granulometrias estudadas (●:20-80 mesh e ◆:80-150 mesh) usando 0,05g de adsorvente.

Fonte: Autoria Própria.

Apesar de ambos os adsorventes apresentarem uma rápida adsorção, pode-se considerar que a menor granulometria praticamente não adsorveu as impurezas da solução dado o baixo percentual de remoção apresentado. Este resultado sugere que a redução no tamanho da

partícula ocasionou o rompimento dos poros, afetando diretamente adsorção, o que pode ser comprovado pelas curvas de percentual de remoção versus tempo, de onde se observa o processo de dessorção. Diante disso, a granulometria de 20-80 mesh foi escolhida para a realização dos experimentos seguintes deste trabalho.

5.1.3. Cinética de adsorção

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção dos diferentes adsorventes é mostrada na Figura 19, que apresenta o percentual de remoção de impurezas em função do tempo de contato, para o carvão ativado termicamente a partir de resíduos de gengibre, em diferentes temperaturas e na concentração de 30 mg/L.

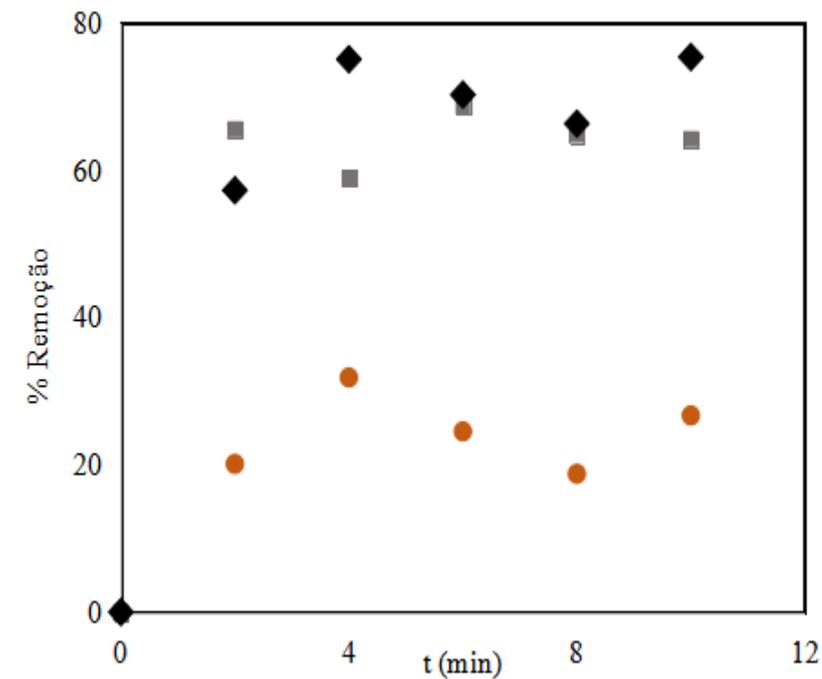


Figura 19. Percentual de remoção das impurezas do glicerol na concentração de 30 mg/L para as diferentes temperaturas (●: 25; ■: 35 e ◆: 45 °C) usando 0,05g de adsorvente.

Fonte: Autoria própria.

O processo de adsorção ocorreu rapidamente, atingindo o equilíbrio entre 2 e 4 min, segundo os dados plotados na Figura 19. Visando avaliar o comportamento do material no processo ao longo deste intervalo de tempo e confirmar o tempo de equilíbrio, decidiu-se realizar os experimentos cinéticos, para as demais concentrações, com tempos de contato variando entre 0 a 150 s. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 20 (a) e 20 (b), respectivamente, correspondente às concentrações de 60 e 90 mg/L.

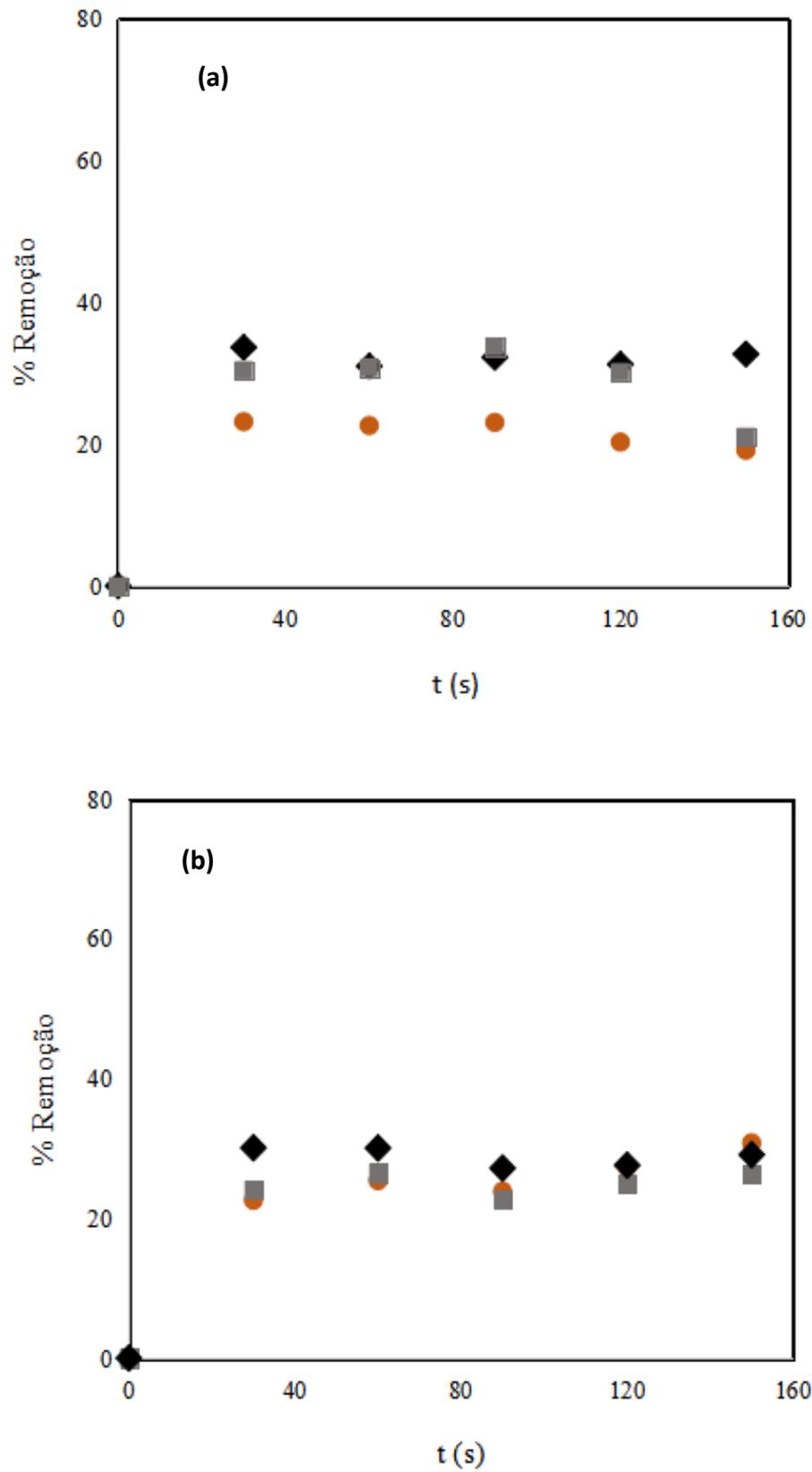


Figura 20. Percentual de remoção das impurezas do glicerol nas concentrações de (a) 60 mg/L e (b) 90 mg/L para as diferentes temperaturas (●: 25; ■: 35 e ◆: 45 °C) usando 0,05g de adsorvente. .
Fonte: Autoria Própria.

Com base na análise das curvas, observou-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente em 30 s, conforme constatado anteriormente. Nota-se ainda que este comportamento é semelhante para todas as concentrações estudadas. Ainda, este resultado está de acordo com o apresentado por Silveira *et al.* (2019), cujo tempo de equilíbrio obtido para a remoção de impurezas de solução de glicerol/água foi de 60 s, fazendo-se uso de carvão ativado comercial.

Uma elevada taxa de adsorção foi observada nos primeiros 30 s, tornando-se praticamente constante no restante do tempo. Estes resultados indicaram que a adsorção ocorreu superficialmente, não havendo difusão nos poros internos do material já que os sítios ativos disponíveis foram rapidamente ocupados (SILVEIRA *et al.*, 2019). Este comportamento de diminuição da taxa de adsorção com o tempo está relacionado com a redução na disponibilidade de sítios para a adsorção (COSTA *et al.*, 2015).

O comportamento obtido neste estudo, que evidencia uma rápida remoção do adsorbato e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo, foi corroborado novamente por Silveira *et al.* (2019), que obteve um tempo de equilíbrio de 60 s na remoção dos pigmentos do glicerol bruto com carvão ativado. Em relação ao tempo de equilíbrio, estes resultados mostraram-se ainda melhores em comparação com outros estudos, tais como o de Anzar *et al.* (2018), que observou um teor máximo de glicerol em 75 min de processo, assim como no de Alves (2017a), que obteve tempos de equilíbrio inferiores a 60 min para a remoção do contaminante óleo de soja para os três adsorventes (carvão ativado, terra diatomácea e argila) utilizados.

5.1.4. Influência da concentração inicial e da temperatura

Visando determinar a condição ótima de operação para a realização dos experimentos de adsorção, buscou-se inicialmente avaliar a influência da concentração inicial e temperatura no processo. A Tabela 9 apresenta os percentuais de remoção para o carvão ativado termicamente (CAT) a partir dos resíduos de gengibre, considerando as diferentes temperaturas e concentrações estudadas.

Os resultados sugerem que a temperatura é a variável que exerce maior influência no processo em comparação com a concentração inicial da solução. Os maiores percentuais de remoção das impurezas foram obtidos na concentração de 30 mg/L e nas maiores temperaturas estudadas (35 e 45 °C). Já para as concentrações de 60 e 90 mg/L, os percentuais de remoção obtidos foram relativamente próximos e o efeito da temperatura não foi tão pronunciado, conforme observado na menor concentração estudada. Sendo assim, a melhor

condição experimental avaliada para o processo foi a concentração inicial de 30 mg/L e temperatura de 45 °C.

Tabela 9. Percentuais de remoção das impurezas da solução de glicerol usando o CAT sob diferentes concentrações e temperaturas.

Concentração (mg/L)	Percentual de remoção (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C
30	24,53	65,58	75,07
60	23,03	30,42	33,59
90	22,61	26,5	30,06

A redução no percentual de remoção do adsorbato em função do aumento da concentração inicial da solução também foi observada por Diel *et al.* (2017), que avaliaram a remoção do corante azul de metileno com torta de chia; no trabalho de Peters *et al.* (2015), que avaliaram a remoção do mesmo corante em amostras de endocarpos de butiás e no estudo desenvolvido por Antunes *et al.* (2018), que observaram uma redução no percentual de remoção do corante azul de metileno pela casca de abacaxi.

Este comportamento, apresentado por diferentes biomassas no processo de adsorção, está associado à saturação da superfície do adsorvente, dificultando a adsorção do adsorbato nas camadas interiores do sólido (ANTUNES *et al.*, 2018). A saturação do adsorvente também foi observada por Corrêa e Oliveira (2016), que utilizaram cascas de pinhão na remoção de surfactantes e fenóis de efluentes aquosos. Neste trabalho, as concentrações utilizadas foram 10, 20 e 30 mg/L e os percentuais de remoção obtidos foram, respectivamente, 4,1%, 26,3% e 11,5%.

Um outro fator associado a este fenômeno é a resistência ao processo de transferência de massa nas maiores concentrações. Apesar de ser esperado que, com o aumento da concentração inicial, haja um aumento na força motriz e no percentual de remoção, este aumento possibilita que haja uma maior quantidade de adsorbato disponível para ser adsorvido. Como consequência, mais rapidamente o adsorvente perde sua eficiência, devido ao aumento da resistência à transferência de massa na sua superfície (PETERS *et al.*, 2015).

A Figura 21 apresenta os dados experimentais da quantidade adsorvida no equilíbrio para todas as concentrações (30, 60 e 90 mg/L) em função das temperaturas utilizadas (25, 35 e 45 °C).

Os resultados mostraram que ocorre uma redução da quantidade adsorvida no equilíbrio à medida que a concentração aumenta. Entretanto, apesar dos valores observados para a concentração de 90 mg/L serem inferiores aos apresentados pela concentração de 30 mg/L, estes são ligeiramente superiores à quantidade adsorvida no equilíbrio para a concentração de 60 mg/L em todas as temperaturas estudadas.

Este comportamento também foi observado no estudo desenvolvido por Zanela *et al.* (2014), que avaliaram a adsorção do alaranjado de metila em hidroxissais lamelares. Neste estudo, apesar do aumento da concentração inicial ocasionar maiores valores de quantidade adsorvida no equilíbrio, observou-se que houve uma redução da quantidade adsorvida da concentração de 200 para 400 mg/L, seguida de um aumento nestes valores até a concentração de 800 mg/L.

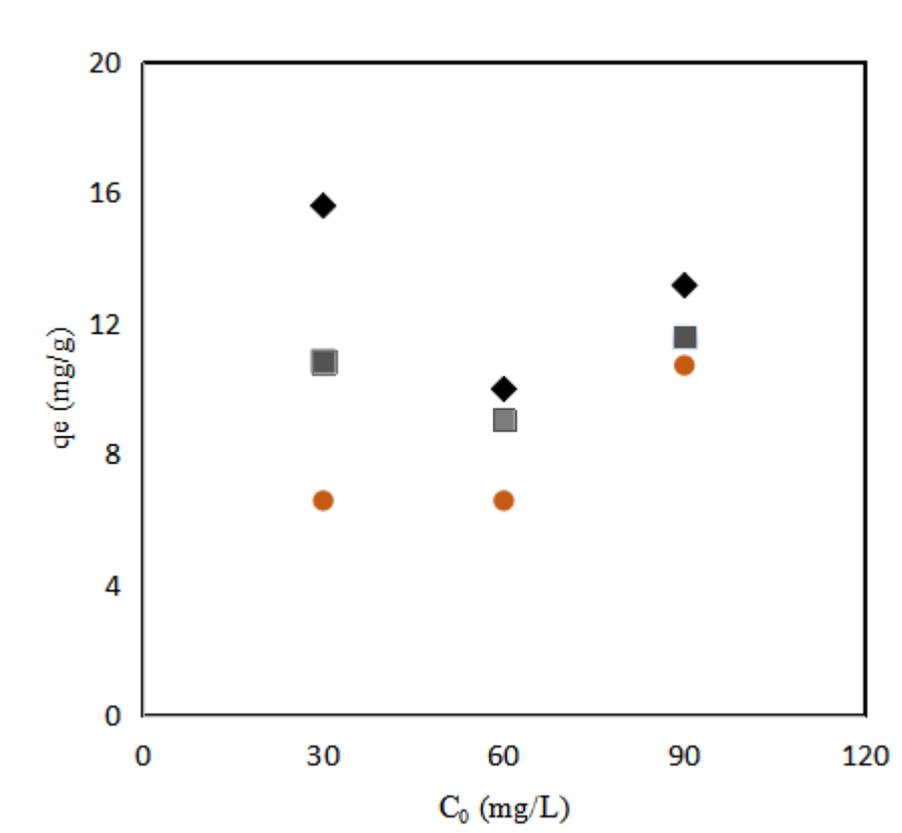


Figura 21. Efeito da concentração (30, 60 e 90 mg/L) e temperatura (●: 25; ■: 35 e ◆: 45 °C) na adsorção das impurezas do glicerol usando 0,05g de adsorvente.

Fonte: Autoria Própria.

O efeito positivo da temperatura sobre a adsorção sugere que o processo é endotérmico (SANTOS *et al.*, 2013), o que deverá ser confirmado e discutido a seguir no estudo termodinâmico, e indica que há uma abundância de sítios ativos prontamente disponíveis para

a adsorção, além de uma alta afinidade da superfície pelo adsorbato (RODRÍGUEZ *et al.*, 2009 apud PAIVA *et al.*, 2014a).

A influência positiva da temperatura no processo de adsorção de impurezas do glicerol bruto pode ser comparada com o trabalho de Medeiros *et al.* (2018), que avaliaram a remoção de cor do glicerol bruto por adsorção em carvão ativado e obtiveram os melhores resultados em 60 °C, alcançando 100% de remoção de cor do glicerol bruto. Esta temperatura também promoveu o maior teor de glicerol (88,7%) no estudo realizado por Anzar *et al.* (2018), avaliando influência deste fator na remoção de impurezas pela bentonita. O estudo desenvolvido por Alves (2017a) também comprovou esta tendência ao utilizar a terra diatomácea na remoção de contaminantes de uma solução composta por óleo de soja e glicerol, sendo o máximo teor de glicerol (95,39%) alcançado na temperatura de 40 °C. Sena (2008) constatou um aumento da capacidade adsorvente do carvão ativado com o aumento da temperatura, promovendo maior remoção de pigmentos do glicerol bruto.

O estudo da influência da temperatura comprovou que esta variável promove uma melhoria no processo de adsorção, uma vez que está associada à elevação da energia cinética e da mobilidade das moléculas, resultando em um aumento na solubilidade e na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MEDEIROS *et al.*, 2018; ANZAR *et al.*, 2018). Atkins (1999) apud Nascimento *et al.* (2014) afirmam ainda que o aumento na temperatura pode ocasionar a desobstrução dos poros na estrutura interna do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas do adsorbato ainda maiores.

5.1.5. Análise de eficiência com outros adsorventes

De posse das melhores condições operacionais, constatadas anteriormente, foi realizado um estudo comparativo da capacidade adsorvente do carvão ativado termicamente (CAT) e do carvão ativado quimicamente (CAQ), provenientes da mesma biomassa (gengibre), com os adsorventes comerciais: carvão ativado comercial (CAC) e argila clarificante Pure-Flo Supreme B81. Sendo assim, os experimentos foram realizados com 0,05 g de adsorvente, concentração inicial da solução de 30 mg/L e temperatura de 45 °C.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 22, sendo possível observar que o CAT apresentou capacidade adsorvente similar à da argila, ambos com uma capacidade de remoção de, aproximadamente, 15 mg/g, enquanto que o carvão ativado quimicamente (CAQ) e o carvão ativado comercial apresentaram uma quantidade adsorvida em torno de 7 mg/g.

Observa-se que o processo de adsorção das impurezas da solução de glicerol ocorreu rapidamente, para todos os adsorventes. Os adsorventes comerciais argila e CAC atingiram o

equilíbrio em 2 min, enquanto que o tempo de equilíbrio foi de 4 min para o CAT e CAQ, ambos provenientes do gengibre.

Em termos de percentuais de remoção, os quais são apresentados na Tabela 10, o maior valor foi obtido pela argila com 76,36 %, seguido pelo gengibre tratado termicamente com 75,07%, o gengibre tratado quimicamente com 57,90% e pelo carvão ativado comercial com 56,62%. Após os tempos de equilíbrio, iniciou-se o processo de dessorção das impurezas pelos adsorventes.

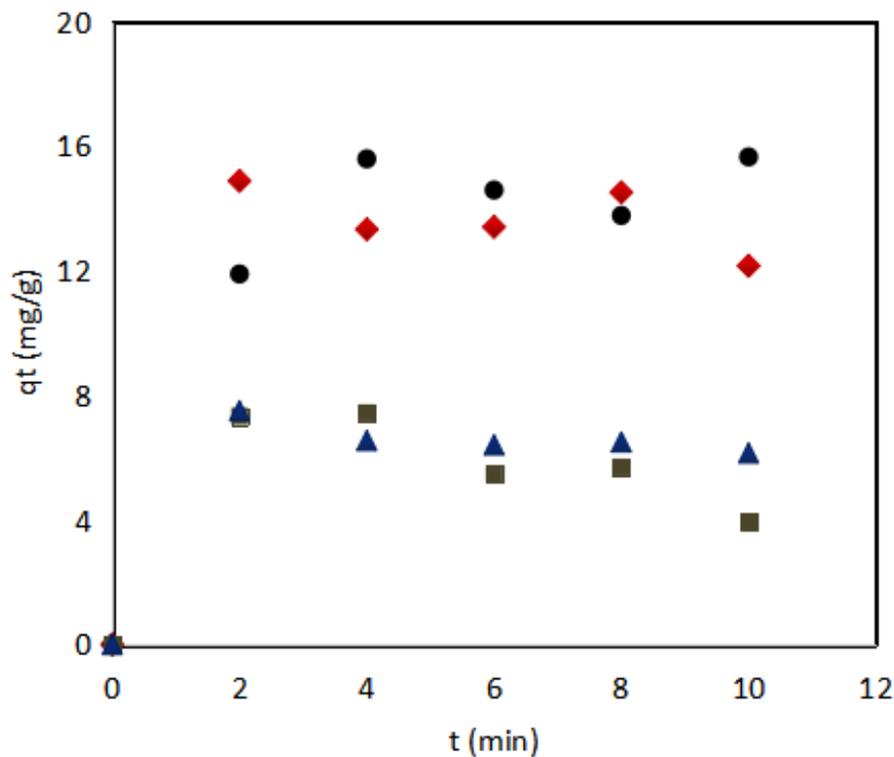


Figura 22. Cinética de adsorção para os diferentes adsorventes (●: CAT; ▲: CAQ; ◆: Argila e ■: CAC).

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 10. Percentuais de remoção apresentados pelos diferentes adsorventes.

Adsorvente	% Remoção de impurezas	Tempo de equilíbrio (min)
Argila	76,36	2
CAT	75,07	4
CAQ	57,90	4
CAC	56,62	2

No estudo realizado por Alves (2017a), que utilizou os mesmos adsorventes comerciais utilizados neste trabalho, foi comprovado que o processo de adsorção para a remoção de

contaminantes do óleo de soja bruto com o carvão ativado comercial e a argila clarificante foram exotérmicos, o que indica que é favorecido a temperaturas mais baixas. Sendo assim, o teor de glicerol na maior temperatura estudada (40 °C) e na menor concentração da solução (30 % de glicerol) foram, respectivamente, 32,17% e 81,96% para argila e carvão ativado. Já nas menores temperaturas, os teores máximos foram de 90% para a argila e 95% para o carvão.

Dessa forma, o percentual de remoção apresentado pela argila neste trabalho encontra-se superior ao obtido por Alves (2017), enquanto que para o carvão o resultado foi bem superior ao observado neste trabalho. Uma forma de elucidar a melhor condição operacional do processo de adsorção para as soluções (etanol, água e glicerol) e (óleo de soja e glicerol), com ambos os adsorventes e, por fim, compará-la com os obtidos do gengibre, seria necessário realizar um estudo aprofundado do mecanismo envolvidos no processo e da termodinâmica do processo.

Apesar de diversos estudos comprovarem uma maior capacidade adsorvente do carvão ativado em relação à argila, no presente trabalho, observou-se que esta apresentou resultados superiores ao carvão ativado, o que pode ser atribuído à natureza das substâncias envolvidas no processo. De acordo com Zacaroni *et al.* (2015), a argila é normalmente empregada para a remoção de compostos polares, enquanto que o carvão ativado comercial apresenta alta afinidade por compostos apolares, sugerindo que possa haver uma alta afinidade pelos compostos polares (etanol e água) presentes na solução sintética de glicerol.

No que diz respeito ao gengibre, a menor capacidade adsorvente desta matéria prima tratada quimicamente em relação material calcinado pode estar atrelado à perda do grupo funcional OH, comprovada pelas análises FTIR, devido à ausência da banda de adsorção de 338,39 cm^{-1} . Conforme mencionado anteriormente, o processo de ativação química pode ter ocasionado a degradação do amido e resultado na perda destes grupos funcionais. Com isso, de acordo com alguns estudos, os materiais amiláceos apresentam um elevado potencial de adsorção de água devido à alta afinidade do amido pela molécula de água (QUINTERO & CARDONA, 2009; MANEK *et al.*, 2012).

Manek *et al.* (2012) afirmaram que a adsorção de água pelo amido está associada às interações dos grupos funcionais hidroxila presentes nas cadeias de amido (amilose e amilopectina) com a molécula de água, resultando em ligações de hidrogênio. No estudo realizado por Alves *et al.* (2016), foi comprovado que, dentre os adsorventes testados (bagaço de cana *in natura*, cinzas de bagaço de cana, bagaço de cana pré-tratado e magnésol), a cinza de bagaço de cana apresentou a menor eficiência na remoção do glicerol. Essa é uma

informação interessante para este trabalho uma vez que se deseja remover as impurezas do glicerol, e não o glicerol propriamente dito.

Dentre os principais estudos empregando o amido em processos de adsorção, destaca-se o uso de diversos materiais amiláceos tais como farinha de trigo, farinha de milho, palha de trigo, amido de milho e grãos de milho na separação do sistema etanol/água (QUINTERO & CARDONA, 2009). Além dos processos de desidratação do etanol, há numerosos estudos destinados à purificação do biodiesel empregando fontes de amido, como por exemplo, a fécula de mandioca e o amido de milho (RODRIGUES *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019). Diante do exposto, além do emprego do gengibre como adsorvente na remoção de impurezas do glicerol bruto, outra alternativa seria o desenvolvimento de um estudo voltado ao aproveitamento do amido do gengibre na remoção de impurezas deste subproduto, uma vez que as propriedades adsorventes deste material já foram comprovadas.

5.1.6. Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos pelo ajuste linear dos dados experimentais mostrado na Figura 23, de onde foi possível calcular os valores de ΔG , ΔH e ΔS .

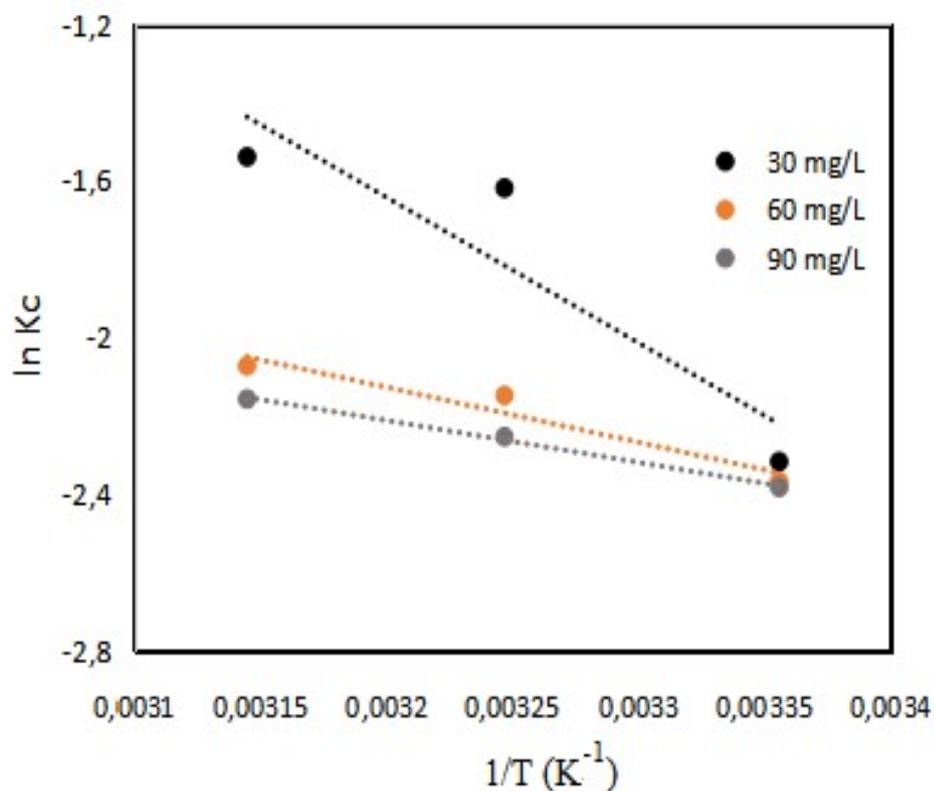


Figura 23. Gráfico de Van't Hoff para o estudo termodinâmico.

Fonte: Autoria Própria.

Com base nos coeficientes angulares e lineares das retas foi possível determinar, respectivamente, os valores de ΔH e ΔS . A Energia Livre de Gibbs (ΔG) foi calculada pela Equação 7. Os parâmetros termodinâmicos calculados para todas as concentrações estudadas são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros termodinâmicos para as concentrações utilizadas com o adsorvente calcinado.

30 mg/L			
Temperatura (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
298,15	5742,303	30894,824	85,201
308,15	4146,689		
318,15	4071,215		
60 mg/L			
Temperatura (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
298,15	5868,733	11682,833	19,6908
308,15	5502,830		
318,15	5482,391		
90 mg/L			
Temperatura (K)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
298,15	5905,7210	8902,631	10,0915
308,15	5772,952		
318,15	5705,305		

De acordo com a tabela, os valores positivos de ΔG indicam que o processo é não espontâneo e não favorável. Observa-se que, para todas as concentrações, à medida que a temperatura aumenta, há uma redução nos valores de ΔG , comprovando que o processo é favorecido em temperaturas elevadas (AHMAD & KUMAR, 2010; YANG *et al.*, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011). Fazendo-se uma comparação entre os valores de ΔG para as três concentrações, em uma mesma temperatura, nota-se que estes valores são diretamente proporcionais ao aumento da concentração, sugerindo que o processo é mais favorecido em

concentrações mais baixas. Estes resultados corroboram o fato do melhor percentual de remoção ter sido obtido na menor concentração (30 mg/L) e na maior temperatura (45 °C).

Os valores positivos de ΔH sugerem a natureza endotérmica do processo, comprovando a influência positiva da temperatura na adsorção e os valores positivos de ΔS indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução, podendo estar relacionada às mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente à medida que o processo ocorre (AHMAD & KUMAR, 2010; YANG *et al.*, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011).

O mesmo comportamento endotérmico e com valores positivos de ΔS foram observados nos trabalhos de Ahmad & Kumar (2010) e Kumar & Ahmad (2011), que avaliaram o processo de adsorção dos corantes verde malachita e violeta cristal, respectivamente, com resíduos de gengibre tratados quimicamente. Já para a adsorção dos íons Cu (II), Ni (II) e Pb (II) com resíduos de gengibre também tratados quimicamente, Shooto *et al.* (2019) observaram que o processo foi exotérmico e apresentou valores positivos de ΔS . Em concordância com este trabalho, a natureza endotérmica do processo de remoção de contaminantes do óleo de soja foi comprovada por Alves (2017a) para a terra diatomácea, enquanto que este foi exotérmico para o carvão ativado comercial e argila clarificante. O processo foi espontâneo e favorável para todos os adsorventes, mas os valores positivos de ΔS somente foram observados para a terra diatomácea e carvão ativado.

Quanto à espontaneidade, em todos os trabalhos citados foi comprovada a natureza espontânea do processo em contraste com o resultado obtido neste trabalho, cujos valores positivos de ΔG indicam que o processo de adsorção das impurezas da solução de glicerol é não espontâneo e não favorável. Apesar dos processos de adsorção serem, normalmente, espontâneos e exotérmicos, conforme citado por Anastopoulos & Kyzas (2016), a não espontaneidade foi observada em diversos trabalhos na literatura, como é o caso da adsorção de alaranjado de metila por hidroxissais lamelares de Zanela *et al.* (2014) e a adsorção do azul de metileno em serragem de pinus e bambu de Müller *et al.* (2019).

A magnitude dos parâmetros termodinâmicos fornece ainda uma informação de grande relevância quanto ao tipo de adsorção. O calor envolvido na adsorção física é da ordem de magnitude do calor de condensação correspondendo a 2,1 a 20,9 kJ/mol, enquanto que o calor envolvido na quimissorção equivale a 80-200 kJ/mol. Quanto aos valores de ΔG , se os valores estiverem entre -20 e 0 kJ/mol indica uma adsorção física e para a adsorção química varia entre -80 a -400 kJ/mol (ANASTOPOULOS & KYZAS, 2016). Diante disso, os valores de ΔH obtidos neste estudo sugerem que o mecanismo de adsorção envolvido no processo pode ser a adsorção física, principalmente para as maiores concentrações, além de haver a

possibilidade de uma contribuição da adsorção química na concentração de 30 mg/L, o que será confirmado e discutido nos tópicos a seguir sobre os estudos cinéticos e das isotermas.

5.1.7. Estudo cinético

Os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich para a concentração de 30 mg/L a 25 °C são apresentados na Figura 24.

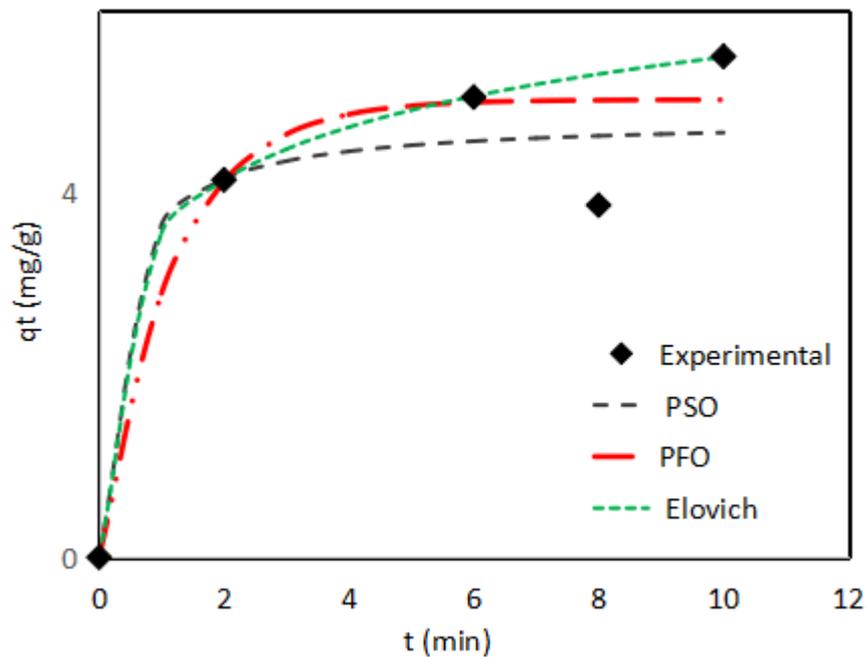


Figura 24. Ajuste dos modelos cinéticos de PFO, PSO e Elovich aos dados experimentais na concentração de 30 mg/L e 25 °C.

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros estimados por todos os modelos estudados são apresentados na Tabela 12 para a temperatura de 25 °C. Para as demais temperaturas e concentrações estudadas, os parâmetros estimados são apresentados nas Tabelas II.1 e II.2 no Anexo II. Já os ajustes aos modelos estão apresentados nas Figuras II.1 e II.2.

De modo geral, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich apresentaram uma boa correlação dos dados experimentais com coeficientes de correlação superiores a 0,98, enquanto que o modelo de difusão intrapartícula apresentou R^2 variando entre 0,85 e 0,96. Observa-se que, em alguns casos, os coeficientes de correlação do modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram-se superiores aos do modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 12. Parâmetros estimados para os modelos cinéticos para a concentração de as diferentes concentrações em 25 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)		
		30	60	90
	q_{exp} (mg/g)	5,0518	6,5304	10,7044
Difusão intrapartícula				
	k_{di} (g/mg.min ^{1/2})	1,7340	0,7210	0,4559
	C	0,6276	0,7814	7,0260
	R ²	0,9477	0,9151	0,9697
	χ^2	0,4349	1,6464	0,0309
	SRQ	1,5370	5,1541	0,3739
	EMR (%)	12,0433	38,4161	2,0478
Pseudo-primeira ordem				
	k_1 (1/min)	0,8605	2,1	0,0735
	$q_{\text{e, cal}}$ (mg/g)	5,0229	6,5304	10,5741
	R ²	0,9947	0,9997	0,9972
	χ^2	0,0398	0,0025	0,0409
	SRQ	0,2012	0,0161	0,4368
	EMR (%)	3,1867	0,7861	2,4489
Pseudo-segunda ordem				
	k_2 (g/mg.min)	0,6550	1,4600	0,0299
	$q_{\text{e, cal}}$ (mg/g)	4,8095	6,5228	10,1747
	R ²	0,9874	0,9998	0,9974
	χ^2	0,0981	0,0024	0,0397
	SRQ	0,4729	0,0154	0,4037
	EMR (%)	7,5878	0,6636	3,3196
Elovich				
	β_E	1,1862	4,1876	1,6405
	α_E	56,8014	2,87E+09	1,7E+05
	R ²	1,0000	0,9990	0,9969
	χ^2	0,00003	0,0098	0,0469
	SRQ	0,00016	0,0629	0,4771
	EMR (%)	0,13352	2,0986	3,6657

Apesar disso, pode-se afirmar que os valores de q_e calculados pelo modelo de pseudo-primeira ordem apresentaram uma maior proximidade aos valores de q_e experimentais, confirmando o melhor ajuste pelo modelo em relação aos demais.

Este resultado sugere que o mecanismo de adsorção é controlado pela cinética de pseudo-primeira ordem, caracterizada pela adsorção rápida e governada pela transferência de massa no filme líquido (SILVA *et al.*, 2015), e caracterizado pela ocorrência de interações eletrostáticas entre o adsorbato e adsorvente (SHOOTO *et al.*, 2019).

O mesmo resultado foi obtido no estudo de Silveira *et al.* (2019), que comprovou que a adsorção dos pigmentos do glicerol pelo carvão ativado foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, apesar dos modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich apresentarem boa correlação com os dados experimentais. O estudo realizado por Inyang *et al.* (2012) também obteve elevados coeficientes de correlação para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich no processo de remoção de metais pesados de *biochars* derivados da digestão anaeróbica de biomassa. Além destes trabalhos, estes mecanismos foram capazes de correlacionar satisfatoriamente o processo de adsorção de metais, compostos orgânicos e outros contaminantes presentes em soluções aquosas (INYANG, 2013).

Este comportamento, no entanto, sugere que possa haver uma contribuição da adsorção química, uma vez que há também uma boa correlação dos dados experimentais aos modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich, que foram desenvolvidos para descrever este tipo de mecanismo.

Segundo Guo & Wang (2019), em um processo de adsorção real, a ocupação dos sítios ativos pelo adsorbato é mais complexa, podendo envolver tanto o mecanismo de pseudo-primeira ordem quanto o de pseudo-segunda ordem. A multilinearidade do processo de adsorção sugere, portanto, que duas ou mais etapas sejam determinantes para o mecanismo. Isso já é relatado em diversos estudos tais como o de Mendonça *et al.* (2017), que observaram a influência do mecanismo de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na adsorção de Ca^{2+} em carvão ativado proveniente do caroço da pitomba (*Talisia Esculenta*); no trabalho de Silva *et al.* (2014) que comprovaram que a remoção do fenol em solução aquosa utilizando carvão ativado com CO_2 é governado por mais de uma etapa, envolvendo tanto a difusão intrapartícula quando a difusão do filme e, por fim, no estudo realizado por Silva *et al.* (2012), cujo trabalho indicou que o modelo de pseudo-segunda ordem foi mais adequado para a concentração de 200 mg/L e, para as demais concentrações, o modelo de Elovich melhor descreveu o processo de adsorção do azul de remazol pelo pecíolo de buriti.

Diante disso, conforme pode ser observado na temperatura de 25 °C (Figura 24), observa-se que os parâmetros estatísticos, para o modelo de pseudo-primeira ordem, foram inferiores aos do modelo de Elovich, o que pode indicar uma contribuição da adsorção química no processo.

Este resultado pode ser corroborado pelos valores de ΔH obtidos para esta temperatura, que se apresentaram ligeiramente superiores a 20 kJ/mol, o que corresponde ao limiar do calor de adsorção envolvido na adsorção física. Além disso, os parâmetros estatísticos foram bem menores, indicando uma maior proximidade entre os valores calculados e experimentais.

Já para as temperaturas mais elevadas, observou-se que os parâmetros estatísticos do modelo de pseudo-primeira ordem foram os menores, indicando a predominância da adsorção física no processo, corroborando com os valores de ΔH para as temperaturas de 35 e 45 °C que foram, respectivamente, 11,7 kJ/mol e 8,9 kJ/mol.

No que diz respeito ao modelo de difusão intrapartícula, o parâmetro C foi diferente de zero para todos os casos estudados, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo, o qual pode estar sendo controlado por outros mecanismos simultâneos, como a difusão intrapartícula e a difusão na camada limite (KUMAR & AHMAD *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Como o parâmetro C está relacionado à espessura da camada limite, nota-se que na temperatura de 25 °C, à medida que a concentração aumenta, maior o valor do parâmetro C, indicando um aumento na espessura da camada limite. Conseqüentemente, o seu efeito também aumenta (NASCIMENTO *et al.*, 2014), além de proporcionar uma diminuição da transferência de massa externa, aumenta a transferência de massa interna (KHALED *et al.*, 2009). O mesmo comportamento não foi observado para as demais temperaturas.

Por fim, em relação ao modelo de Elovich, este foi escolhido para descrever o mecanismo do processo em termos de quimiossorção ou fisiossorção. Os valores de α_E foram elevados considerando a rápida adsorção do adsorbato pelo adsorvente frente à constante de dessorção (β_E), os quais estão de acordo com os dados experimentais, de onde foi possível observar uma elevada taxa de adsorção das impurezas. A partir destes resultados, constata-se uma interação eficiente entre o adsorvente e adsorbato indicando que há uma maior tendência de adesão do adsorbato à superfície do material do que a possibilidade do retorno à solução (ALVES, 2017b).

5.1.8. Isotermas de Equilíbrio

As isotermas são normalmente empregadas para a realização de uma análise quantitativa do processo de adsorção, uma vez que correspondem às relações de equilíbrio entre concentração do adsorbato na fase líquida e a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente. Além de fornecer informações sobre o adsorvente como, por exemplo, a capacidade máxima de remoção, as isotermas possibilitam a obtenção de uma estimativa em termos da viabilidade econômica para a aplicação dos adsorventes a uma determinada aplicação industrial.

Dessa forma, os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para correlacionar os dados experimentais e os parâmetros estimados para todas as temperaturas estudadas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Constantes da isoterma de Langmuir e Freundlich.

Isoterma de Langmuir						
Temperatura (°C)	q_m (g/mg)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	SQR	EMR (%)
25	67,114	0,002	0,997	0,004	0,031	1,263
35	6,357	-0,037	0,819	0,097	0,989	5,428
45	0,036	-0,015	0,733	2253,96	435,681	6595,084
Isoterma de Freundlich						
Temperatura (°C)	n	K_F (mg/g)(L/mg)	R^2	χ^2	SQR	EMR (%)
25	1,101	0,140	0,998	0,002	0,015	0,971
35	-1,924	96,139	0,7472	0,155	1,587	6,785
45	-1,767	148,725	0,4028	0,515	6,524	10,677

Os resultados apresentados mostraram que os maiores coeficientes de correlação foram obtidos para a temperatura de 25 °C sendo de 0,997 para a isoterma de Langmuir e 0,998 para a isoterma de Freundlich. Para as demais temperaturas, observa-se que os coeficientes de correlação bem como os parâmetros termodinâmicos, indicaram uma baixa correlação dos dados experimentais aos modelos à medida que a temperatura aumenta.

Diante disso, buscou-se realizar uma predição dos dados experimentais, com base nos parâmetros cinéticos estimados previamente, visando confirmar os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) empregadas na estimação dos parâmetros das isotermas. As

predições dos valores de q_e foram realizadas para todas as concentrações e temperaturas estudadas e são mostradas no Anexo III. Como os modelos cinéticos apresentaram um excelente ajuste aos dados experimentais, foi comprovado que os valores de q_e obtidos na predição apresentaram uma grande proximidade aos dados de equilíbrio usados na estimação dos parâmetros das isotermas.

O parâmetro R_L calculado para a isoterma de Langmuir para todas as concentrações e temperaturas estudadas é mostrado na Tabela 14.

Tabela 14. Valores do parâmetro R_L para todas as concentrações estudadas.

Concentração (mg/L)	Temperatura (°C)		
	25	35	45
30	0,9549	-9,5311	1,8125
60	0,9136	-0,8266	9,6691
90	0,8758	-0,4320	-2,8997

Diante do exposto, nota-se que a baixa correlação dos dados aos modelos nas temperaturas superiores pode estar associada à baixa influência que as temperaturas de 35° C e 45 °C exercem nas concentrações mais elevadas. Apesar de ter sido comprovado, no estudo termodinâmico, que o processo é endotérmico, a temperatura exerce maior influência na concentração de 30 mg/L e torna-se menos influente à medida que a concentração aumenta, conforme constatado anteriormente. Atrélado a isso, ocorre ainda uma maior competição entre as espécies envolvidas no processo, à medida que há um aumento na concentração, resultando na adsorção das impurezas seguida pela sua dessorção. A complexidade deste comportamento possivelmente contribuiu para a baixa correlação dos dados experimentais aos modelos e, por este motivo, levou-se em consideração apenas a análise da isoterma de 25 °C no estudo de adsorção.

Sendo assim, com base nas isotermas obtidas a 25 °C (Figuras 25 e 26), os valores dos coeficientes de correlação ($R^2 > 0,99$) e dos parâmetros estatísticos demonstraram que as isotermas de Langmuir e Freundlich se adequaram aos dados experimentais satisfatoriamente, mas o modelo de Freundlich apresentou a melhor correlação. Os ajustes das isotermas para as demais temperaturas é apresentado nas Figuras V.I e V.II no Anexo V.

A isoterma de Langmuir indica que a adsorção é de natureza química, ocorrendo em sítios ativos homogêneos e específicos (DOTTO *et al.*, 2011).

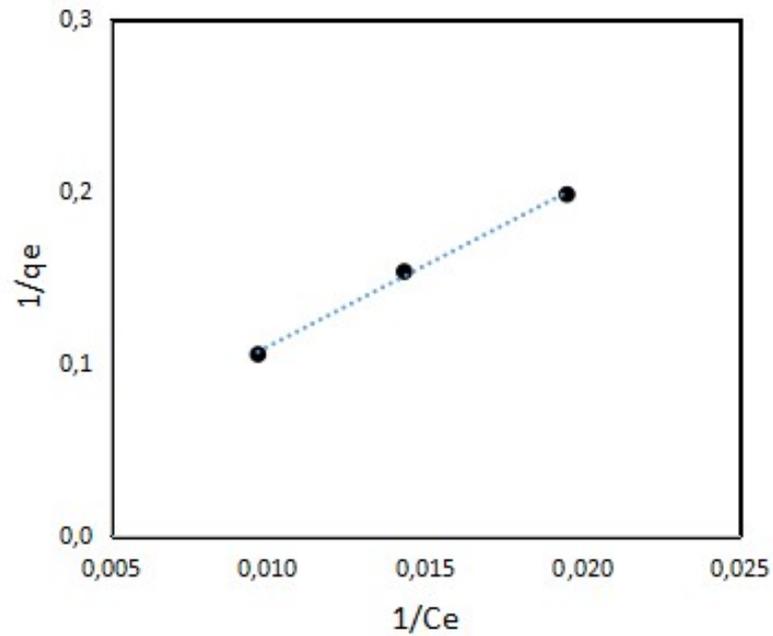


Figura 25. Ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir a 25 °C.
Fonte: Autoria Própria.

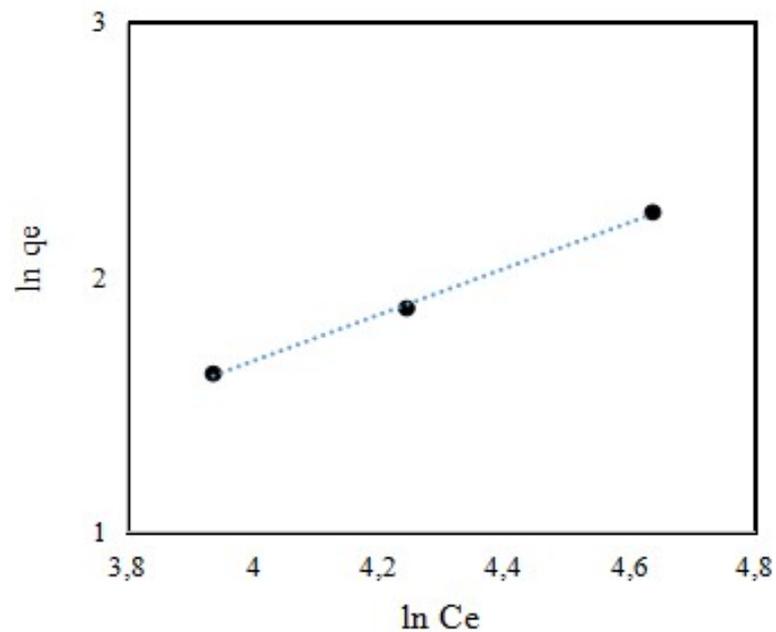


Figura 26. Ajustes dos dados experimentais às isoterma de Freundlich a 25 °C.
Fonte: Autoria Própria.

Ademais, para o modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em monocamadas e é limitada de modo que, ao atingir a sua capacidade máxima, o adsorvente não é capaz de adsorver acima deste limite, atingindo a saturação (MÜLLER *et al.*, 2019). O fator de separação obtido

pela constante de Langmuir indica que o processo é favorável, visto que os valores se encontram no intervalo de $0 < R_L < 1$ (MÜLLER *et al.*, 2019).

Apesar do bom ajuste apresentado pelo modelo de Langmuir, o valor obtido para o parâmetro K_L sugere que possa haver uma fraca interação entre adsorvente e adsorbato, resultando em uma interação física. Resultados similares foram obtidos no trabalho de Araújo *et al.* (2018) cujo processo de adsorção de Pb (II) em lobeira-do-cerrado (*Solanum lycocarpum*) foi melhor descrito pela isoterma de Langmuir, mas diante do baixo valor do parâmetro K_L , foi constatada a ocorrência da interação física. Esta informação é muito importante, pois ressalta que nas temperaturas superiores, principalmente sob maiores concentrações, os resultados não foram promissores, visto que essa interação se tornou cada vez mais fraca, associada ao número de sítios ativos.

No que diz respeito à isoterma de Freundlich, esta assumiu que a adsorção ocorreu com a formação de multicamadas e não houve um limite de saturação, características típicas da adsorção física (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O parâmetro n indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente e está associado à distribuição energética dos sítios ativos. Quando $n > 1$, os sítios são heterogêneos energeticamente e o processo é favorável (GONÇALVES *et al.*, 2013). Oliveira (2013) afirma ainda que este valor do parâmetro n indica um processo físico favorável. Dessa forma, diante do elevado coeficiente de correlação apresentado por esta isoterma, pode-se concluir que a adsorção das impurezas do glicerol pode ser descrita pelo processo de adsorção física, caracterizado pela interação eletrostática entre o adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SHOOTO *et al.*, 2019).

Mais ainda, a boa correlação apresentada pelas isotermas de Langmuir e Freundlich corroboraram a existência de uma multilinearidade dos mecanismos envolvidos no processo, havendo a adsorção física, mas com contribuições da adsorção química. Estes resultados foram sugeridos no estudo cinético de onde foi comprovado que o processo de adsorção é governado pelos mecanismos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich e, por fim, confirmados pelas isotermas de equilíbrio e est (c) rmodinâmico em virtude dos valores de ΔH .

5.2. Caracterização dos adsorventes

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas visando determinar a caracterização morfológica dos adsorventes antes e após o processo de adsorção. Os

adsorventes utilizados foram o gengibre calcinado (CAT), gengibre tratado quimicamente (CAQ), argila clarificante Pure-Flo Supreme B81 e o carvão ativado comercial (CAC).

A micrografia do material *in natura*, mostrada na Figura 27(a), apresenta uma morfologia irregular, heterogênea, com aglomerados e poucos poros na superfície (AHMAD & KUMAR, 2010; KUMAR & AHMAD, 2011; SHOOTO *et al.*, 2019). A análise do mesmo material com uma maior aproximação, mostrado na Figura 27(b), possibilita observar a presença das paredes celulósicas e os grãos de amido que correspondem aos aglomerados, citados anteriormente, envolvidos pelas fibras, bem próximos aos observados na micrografia de bagaço de mandioca (SILVESTRE & BERGAMASCO, 2017). Esta caracterização morfológica apresenta-se similar aos trabalhos de Ahmad & Kumar (2010) e Kumar e Ahmad (2011), uma vez que as condições operacionais de secagem do gengibre foram baseadas em ambos os trabalhos.

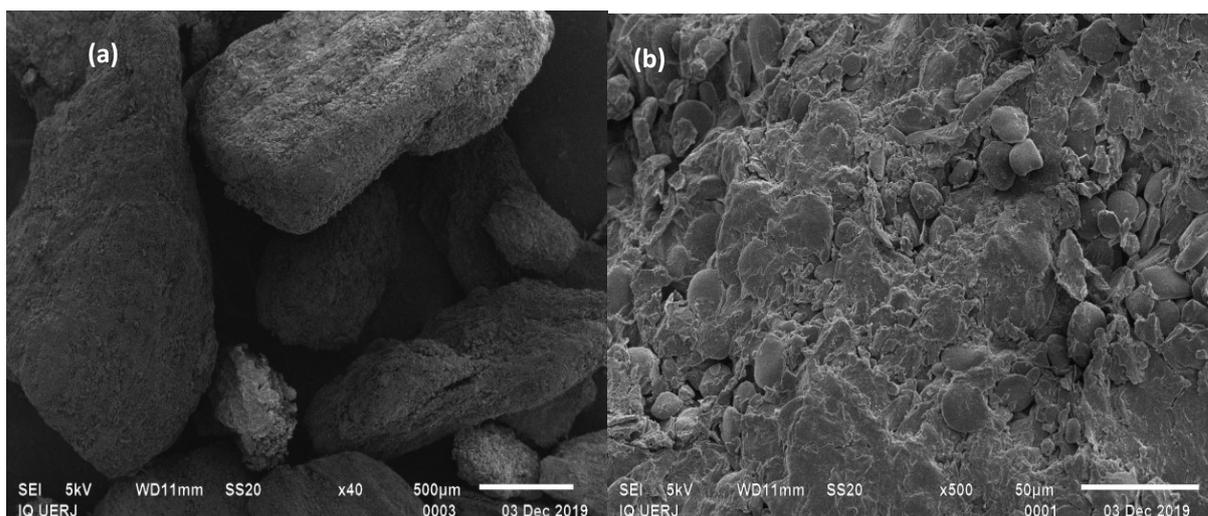


Figura 27. Micrografia do adsorvente (gengibre) *in natura* da granulometria de 20-80 mesh. Fonte: Autoria Própria.

Além destes estudos, a presença do amido no gengibre *in natura* também foi relatada nas análises apresentadas nos trabalhos de Moreschi *et al.* (2006), Izli e Polat (2019) e Supardan *et al.* (2011), nos quais os grãos de amido estavam presentes em maior quantidade se comparados à Figura 27 (b). Isto pode estar associado à perda de grandes quantidades de amido no processo de prensagem do gengibre utilizado neste trabalho.

Outra informação relevante discutida no trabalho de Moreschi *et al.* (2006) foi a influência da temperatura de secagem na degradação do amido, de onde foi comprovado que a temperatura de 80 °C promoveu maior deterioração das paredes celulares do gengibre em

relação às temperaturas de 60 e 70 °C. Isto permite concluir que a temperatura empregada na secagem do material (60 °C) não degradou totalmente o amido presente no gengibre.

A Figura 28(a) mostra a micrografia do material após o tratamento térmico. Nota-se que, após o processo, o material apresentou uma estrutura mais porosa e irregular devido à degradação das paredes celulares, sendo evidenciada na Figura 28(b) com maior aproximação da imagem. Neste estágio, é possível observar que houve também a degradação dos grânulos de amido, o que corrobora com o trabalho de Moreschi *et al.* (2006).

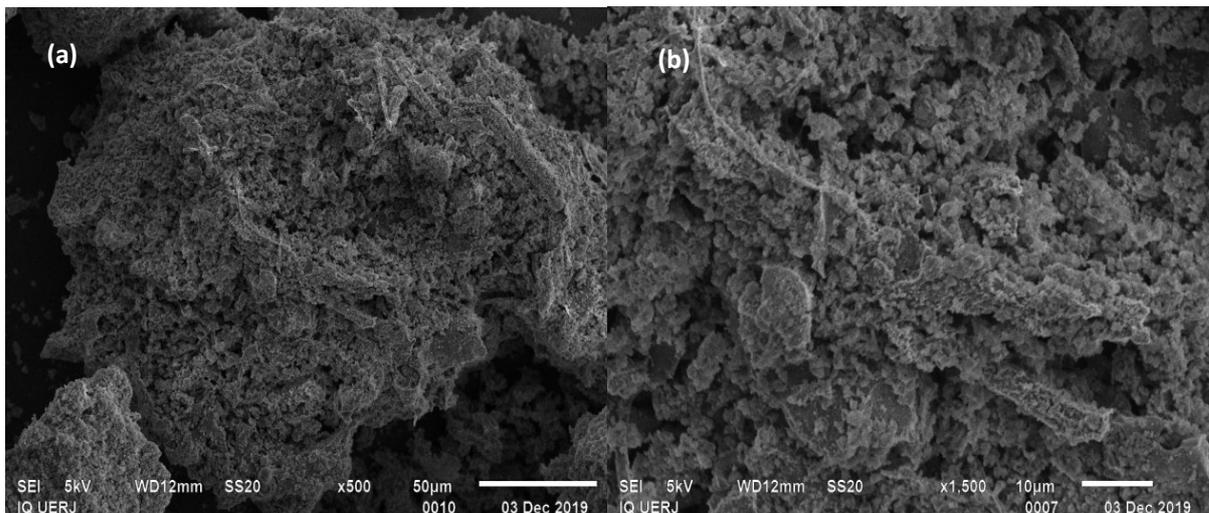


Figura 28. Micrografia do adsorvente calcinado.

Fonte: Autoria Própria.

Esta estrutura morfológica é atribuída como uma consequência do processo de pirólise que proporcionam o surgimento de poros na forma de pequenas cavidades devido à evaporação de compostos voláteis presentes nos sulcos celulósicos (COSTA *et al.*, 2015).

A mesma morfologia porosa e com mudanças estruturais foi constatada por Sonda e Toss (2014) no capim limão após o processo de pirólise. Da mesma forma, o surgimento de crateras na superfície, promovendo uma estrutura porosa nos rejeitos do café foi abordado por Pereira & Oliveira (2008), mesmo empregando uma baixa temperatura de carbonização.

A Figura 29(a) mostra a superfície do adsorvente após o processo de adsorção, onde pode-se observar o inchamento das partículas e uma redução significativa no número de poros presentes na superfície, indicando a presença do adsorbato adsorvido no carvão ativado. Isto fica mais evidente na Figura 29(b) após a aproximação da imagem do adsorvente.

A saturação do adsorvente preparado a partir do gengibre e a aderência de diversos corantes no mesmo também foi observada na micrografia obtida por Ahmad & Kumar (2010) e Kumar e Ahmad (2011), que utilizaram concentrações de corante variando entre 5 e 20

mg/L e massa de adsorvente de 0,05 g, temperatura variando entre 30 e 50 °C, cujas condições operacionais foram bem similares às utilizadas neste trabalho.

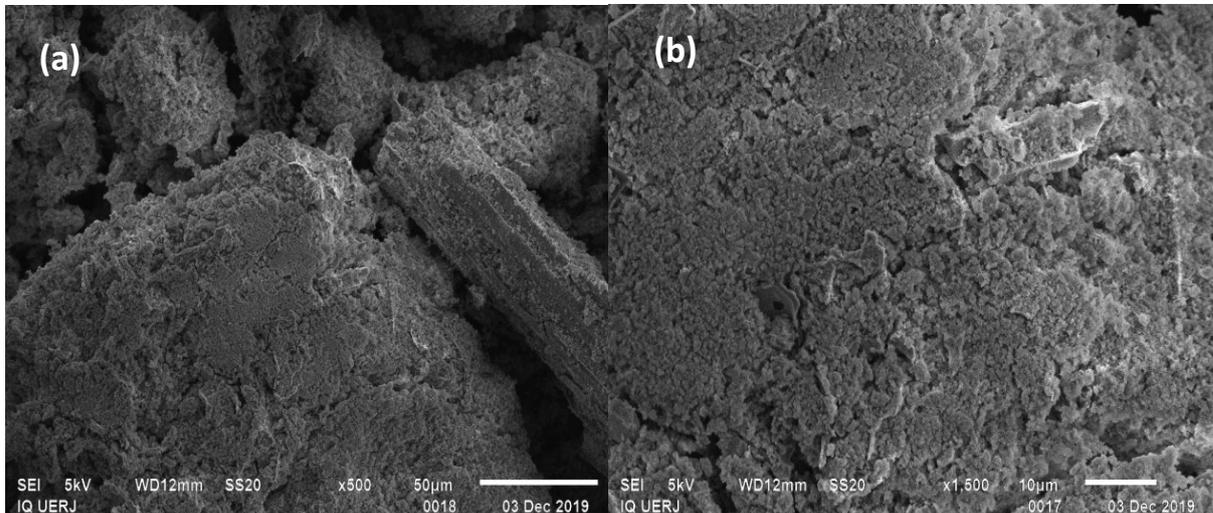


Figura 29. Micrografia do adsorvente após a adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

A micrografia do material calcinado da menor granulometria (80-150 mesh) antes e após a adsorção é mostrado na Figura 30. Pode-se observar que o material apresenta uma estrutura irregular, mas com uma baixa porosidade se comparado ao material de maior granulometria (20-80 mesh).

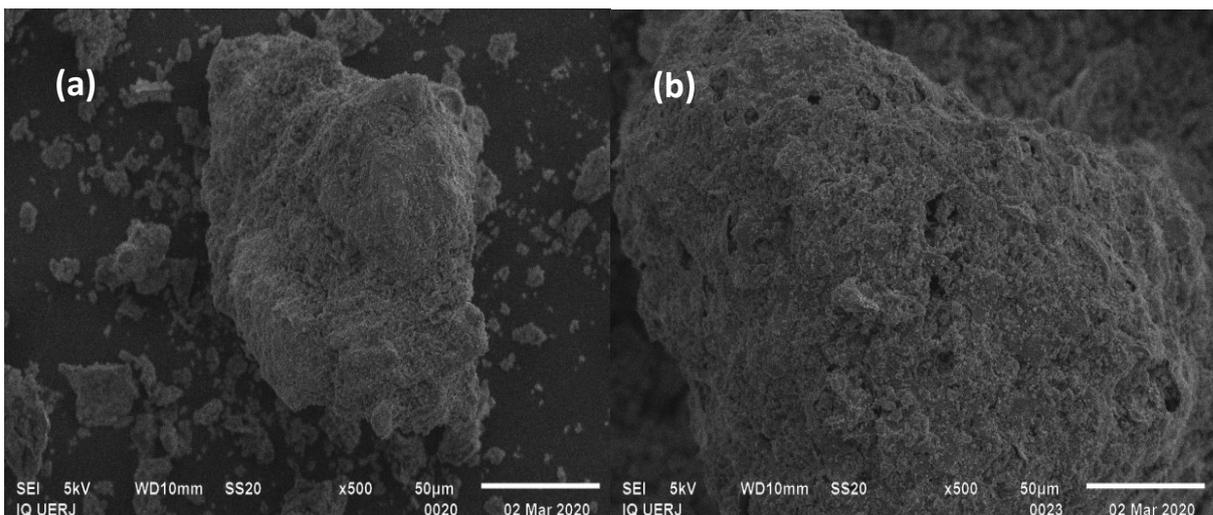


Figura 30. Micrografia do adsorvente na menor granulometria de 80-150 mesh, (a) antes e (b) após a adsorção.

Fonte: Autoria Própria.

A micrografia do carvão ativado quimicamente, mostrada na Figura 31(a), possibilitou observar que o processo de ativação química não promoveu modificações estruturais no material. Resultado similar foi obtido por Habaki *et al.* (2019), que comprovaram que, apesar de ser eficiente na purificação do glicerol bruto, a ativação química não apresentou resultados superiores ao obtido pelo material tratado termicamente. Observa-se também que o material apresentou uma estrutura irregular e com baixa porosidade e, após o processo de adsorção (Figura 31(b)), observou-se a presença de alguns poros na superfície.

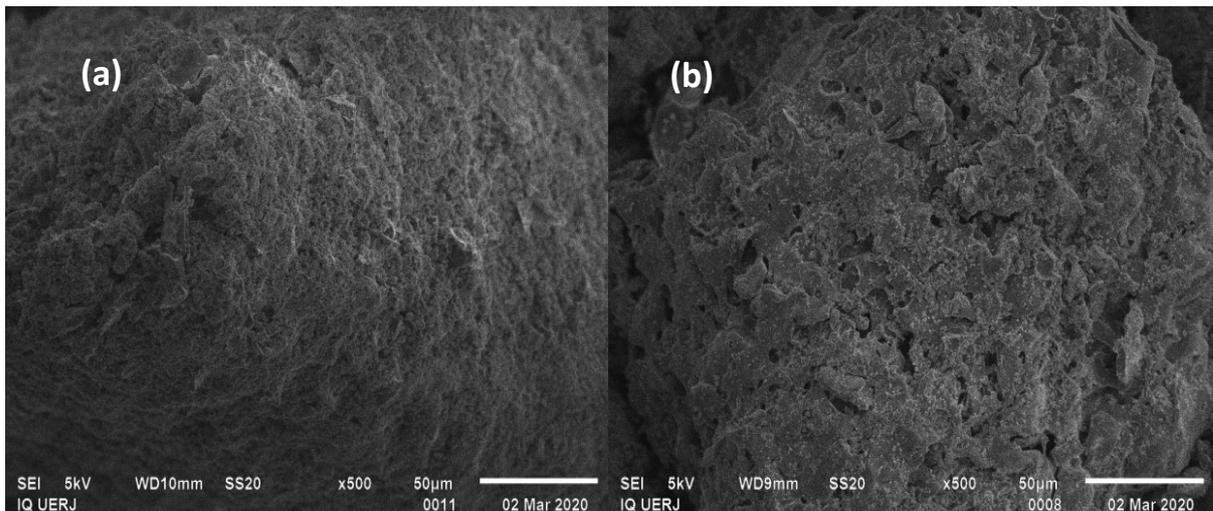


Figura 31. Micrografia do carvão ativado quimicamente (CAQ), (a) antes e (b) após a adsorção. Fonte: Autoria Própria.

Na micrografia referente ao carvão ativado comercial, mostrado na Figura 32(a), observou-se a estrutura fibrosa do material precursor, além de paredes achatadas e irregulares (ROSA *et al.*, 2018).

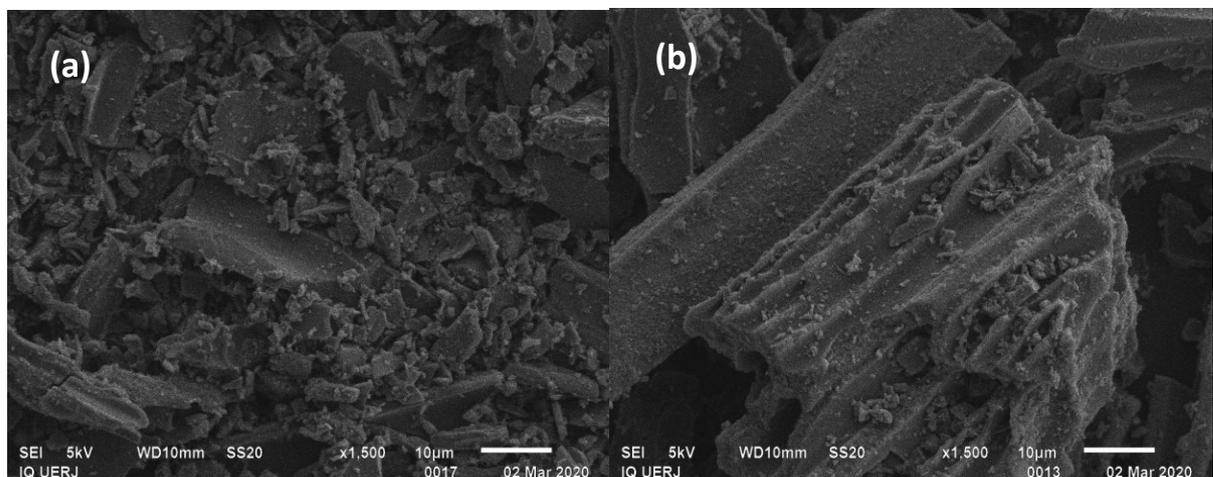


Figura 32. Micrografia do carvão ativado comercial (CAC), (a) antes e (b) após a adsorção. Fonte: Autoria Própria.

Além da estrutura irregular, Alves (2017a) também relatou uma superfície heterogênea e desordenada. A superfície áspera e ondulada apresentada pelo carvão evidencia a perda de água do material fresco (ROSA *et al.*, 2018). A mesma análise estrutural foi discutida por Rosa *et al.* (2018) que utilizaram o carvão ativado comercial na remoção do corante rodamina B. Não foi observado alteração na superfície do material após o processo de adsorção, mostrado na Figura 32 (b), o que pode indicar que o processo de adsorção ocorreu somente no interior dos poros (ALVES, 2017a).

A micrografia da argila (Figura 33(a)) mostrou uma estrutura irregular com partículas de diferentes tamanhos (ZACARONI *et al.*, 2015), além da presença de macroporos na sua superfície (FREITAS *et al.*, 2015) e de agregados não uniformes (RODRIGUES *et al.*, 2002).

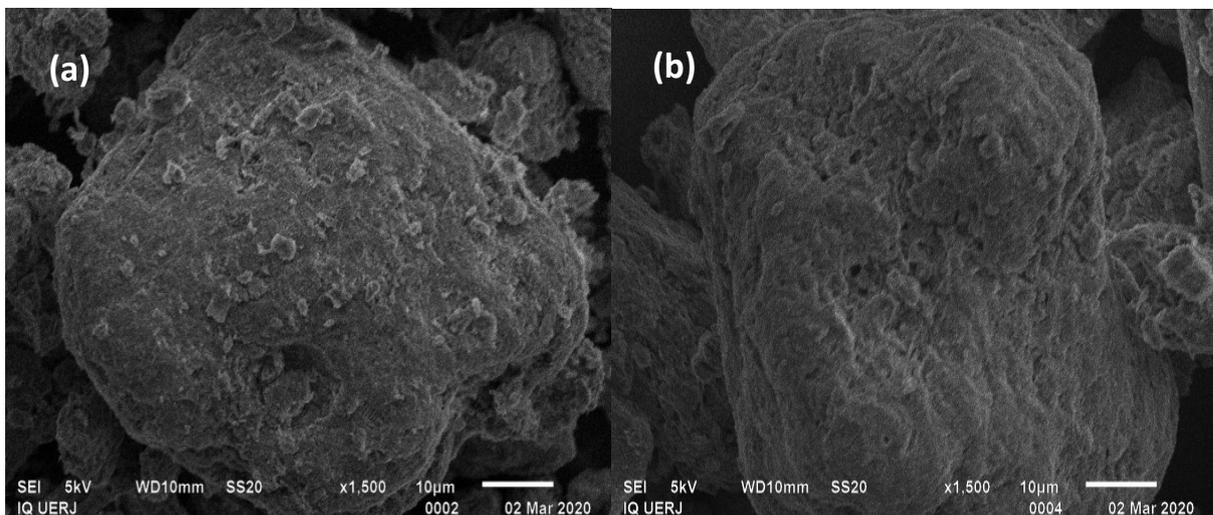


Figura 33. Micrografia da argila (a) antes e (b) após a adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

Após o processo de adsorção, mostrado na Figura 33(b), apesar de se observar o inchamento das partículas e preenchimento dos poros, notou-se ainda a presença de poros de menor tamanho. Freitas *et al.* (2015) também obtiveram o mesmo resultado após a adsorção de metais com a argila bentonítica.

5.2.2. DRX

A Figura 34 mostra os difratogramas obtidos para o gengibre *in natura*, calcinado e após a adsorção. A partir da análise do difratograma do material *in natura*, verificou-se que o mesmo apresentou uma estrutura semicristalina, similar à do amido da mandioca, apresentado no trabalho de Machado (2016).

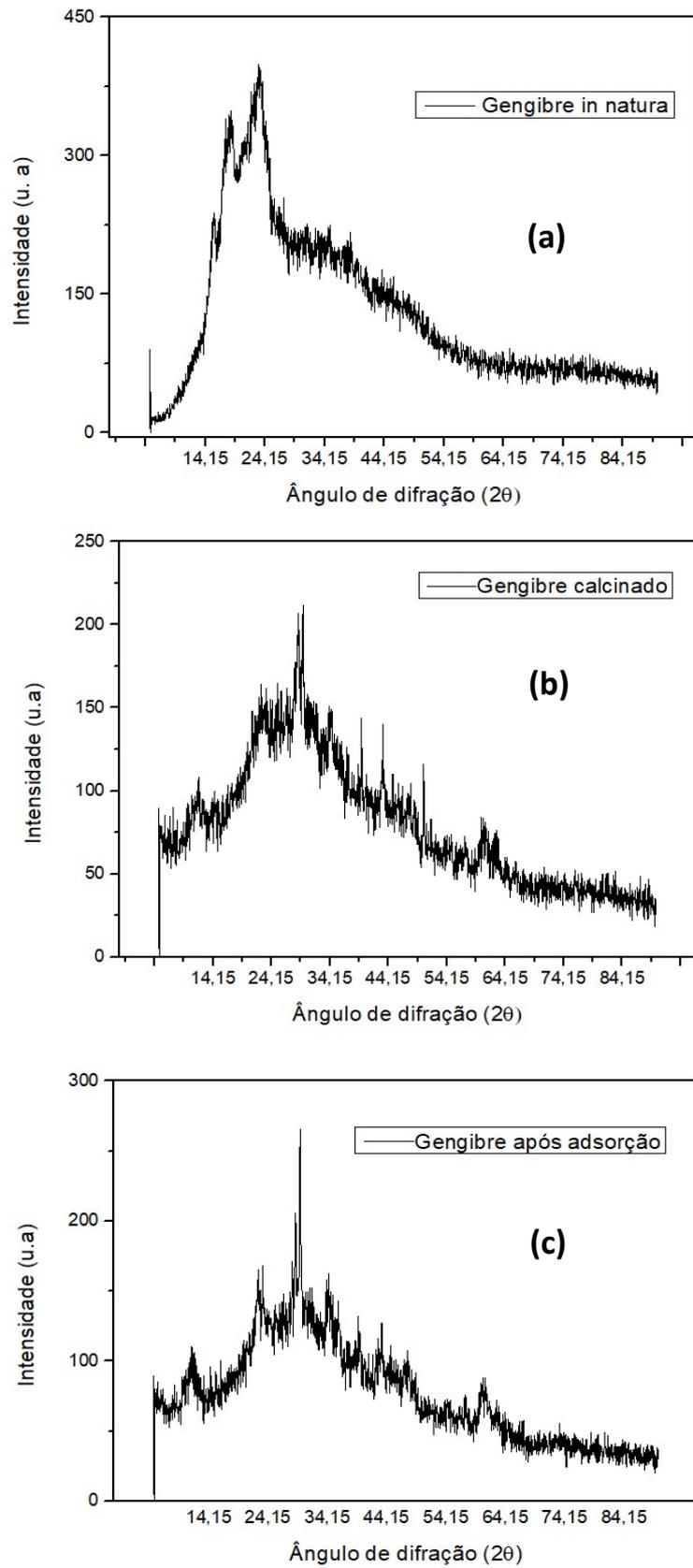


Figura 34. Difratomogramas do gengibre: (a) *in natura*, (b) calcinado e (c) após a adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

Conforme abordado por Ferreira *et al.* (2016), o pico observado em, aproximadamente, 16° pode estar associado à presença da hemicelulose e lignina e um outro pico em 19°, pode ser atribuído à presença da celulose.

A análise do difratograma para o gengibre calcinado (Figura 33b) possibilita identificar uma modificação estrutural em decorrência do processo de pirólise, que pode ser comprovada pela redução significativa destes picos, evidenciando a degradação térmica do material (FERREIRA *et al.*, 2016).

Portanto, as análises de Difração de Raio X confirmaram as informações obtidas pelo MEV quanto à caracterização morfológica dos adsorventes.

Resultados semelhantes foram observados no estudo realizado por Ferreira *et al.* (2016), que realizaram a caracterização da casca de castanha do Pará, cascas de noz de pecã e resíduos de MDF, antes e após o processo de pirólise.

No que diz respeito ao difratograma do material calcinado após a adsorção, mostrado na Figura 33c, observa-se que não houve alteração na posição e na intensidade relativa dos picos, indicando que o processo de adsorção não promoveu modificações estruturais no adsorvente (ALVES, 2017a).

5.2.3. FTIR

A análise de espectroscopia foi realizada visando determinar os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes, a qual foi realizada para todos os adsorventes utilizados antes e após o processo de adsorção.

Os espectros do adsorvente *in natura*, calcinado (CAT) e tratado quimicamente (CAQ) são mostrados na Figura 35.

A análise do espectro do material *in natura* possibilitou observar a presença de bandas características de materiais orgânicos provenientes de biomassa vegetal. A banda larga intensa de adsorção em 3290,17 cm^{-1} , localizada entre as bandas de 3000-3500 cm^{-1} , reflete o estiramento das ligações de OH e de N-H, indicando a presença de hidroxilas típicas da molécula de celulose e aminas na superfície do material (AHMAD & KUMAR, 2010; COSTA *et al.*, 2015; BRITO, 2015). O pico em 2937,2 cm^{-1} é um indicador de vibrações do grupo C-H típicos de hidrocarbonetos (AHMAD & KUMAR, 2010; COSTA *et al.*, 2015). Os picos em 1633 e 1332 cm^{-1} estão associados à presença dos grupos COO, N-H e C-O na superfície do adsorvente, podendo estar relacionados aos anéis aromáticos. Por fim, o pico em 1149 e 1070 estão associados à vibração dos grupos C-O, C-N ou grupo sulfônico (PEREIRA & OLIVEIRA, 2008; KUMAR & AHMAD, 2011).

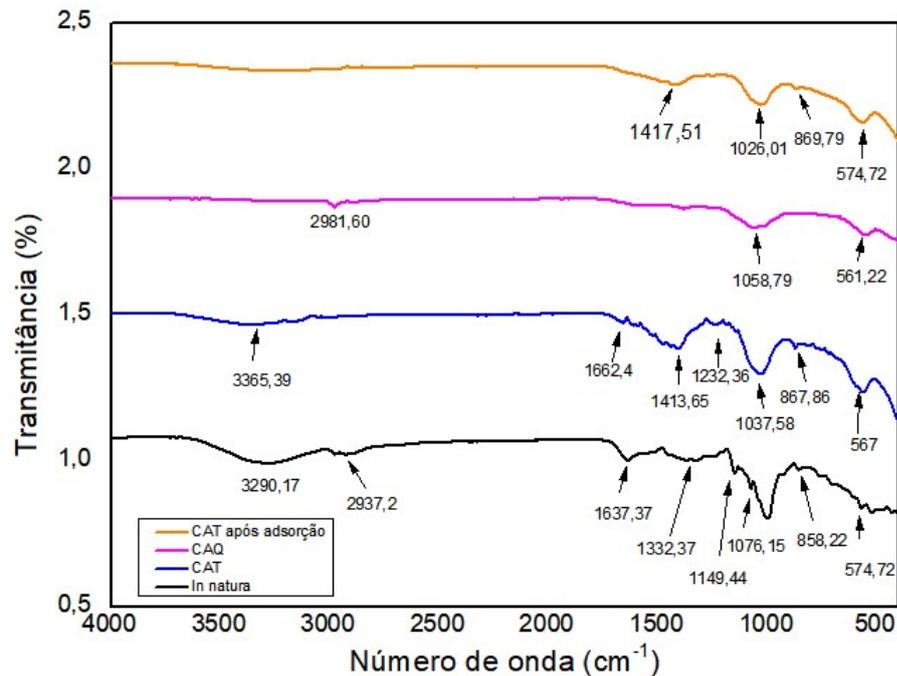


Figura 35. Espectro de FTIR do gengibre *in natura* e após a ativação física e química.
Fonte: Autoria Própria.

No espectro referente ao carvão ativado termicamente (CAT), é possível perceber a ausência ou considerável redução das bandas dos grupos funcionais do precursor, como é o caso da banda de 3365 cm^{-1} , atribuída à ligação -OH característica da celulose. Quanto ao desaparecimento da banda de $2935,32\text{ cm}^{-1}$, Pereira e Oliveira (2008) sugerem que está atrelado à completa carbonização do material e obtiveram o mesmo comportamento para o carvão ativado a partir de casca de nozes. A redução na intensidade destes picos no carvão ativado proveniente da mesma biomassa foi observada por Costa *et al.* (2015), comprovando a influência do processo de pirólise em materiais orgânicos.

Em relação ao espectro do material tratado quimicamente, nota-se o desaparecimento das bandas de 3365 e $1662,4\text{ cm}^{-1}$ indicando uma perda de material celulósico ainda maior se comparado ao material tratado quimicamente. O mesmo resultado foi observado por Gomes *et al.* (2015b), que observaram o desaparecimento destas bandas após o tratamento da torta de Buri (*Mauritia Flexuosa*) com ácido sulfúrico, comprovando a quebra das cadeias de celulose. De acordo com Myglovets *et al.* (2014), os carvões ativados com ácido fosfórico costumam apresentar bandas de adsorção em $1160\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, 1060 cm^{-1} e $950\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, as quais são típicas do fósforo e compostos fosfocarbonáceos. Conforme observado, o material após o tratamento ácido também apresentou a banda em $1058,79\text{ cm}^{-1}$ sugerindo que possa haver a presença de uma ligação entre o fósforo e oxigênio presente no material. Mildemberg

(2019) observou as bandas de absorção em 1060 e 1180 cm^{-1} , após a ativação química do bagaço de malte com ácido fosfórico. Estes resultados confirmam a influência do tratamento químico no processo, uma vez que houve a degradação de material celulósico além da presença de picos associados ao fósforo.

Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os espectros de FTIR para a argila e o carvão ativado quimicamente, antes e após o processo de adsorção.

Assim como no caso do gengibre tratado termicamente, em ambos os casos, não foi possível observar diferenças significativas entre as bandas presentes. Sendo assim, este tipo de análise não foi eficiente na identificação do adsorbato no adsorvente.

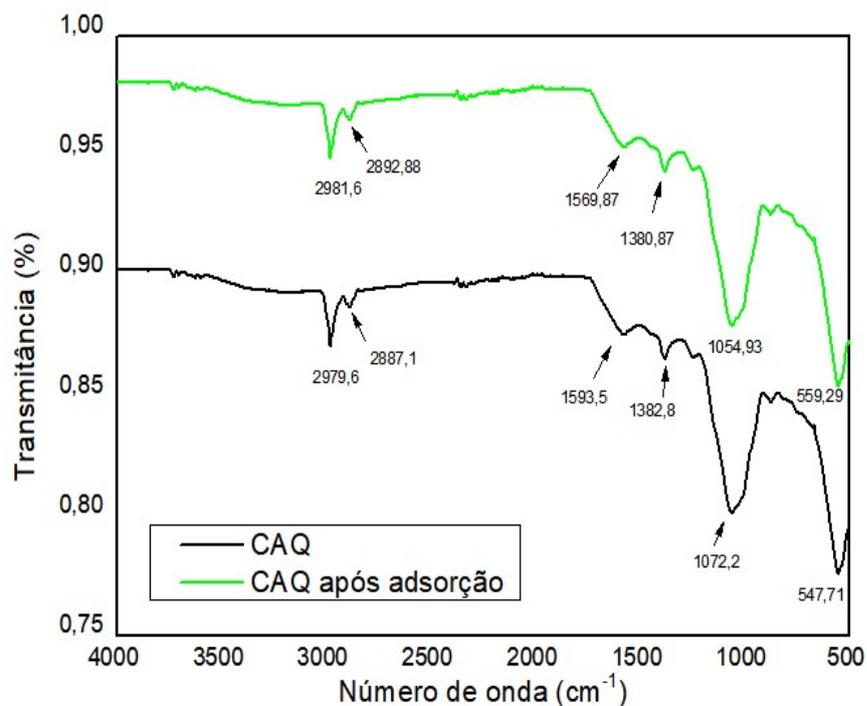


Figura 36. Espectro FTIR do carvão ativado quimicamente (CAQ) antes e após a adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

No espectro FTIR da argila é possível observar a presença de bandas em torno de 3620 cm^{-1} que está associada à deformação axial do grupo estrutural hidroxílico típico da argila (OLIVEIRA *et al.*, 2014). As bandas de adsorção em 3400 e 1630 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento do grupo OH, associadas à água adsorvida e à água de hidratação presente na argila (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Zacaroni *et al.* (2015) afirmaram ainda que a banda em torno de 3620 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do grupo OH localizado entre as camadas tetraédricas e octaédricas da argila. Já o pico em 796,51 cm^{-1} é característico

das camadas octaédricas do aluminossilicato, indicando a presença de quartzo e sílica no material (OLIVEIRA *et al.*, 2014; ZACARONI *et al.*, 2015).

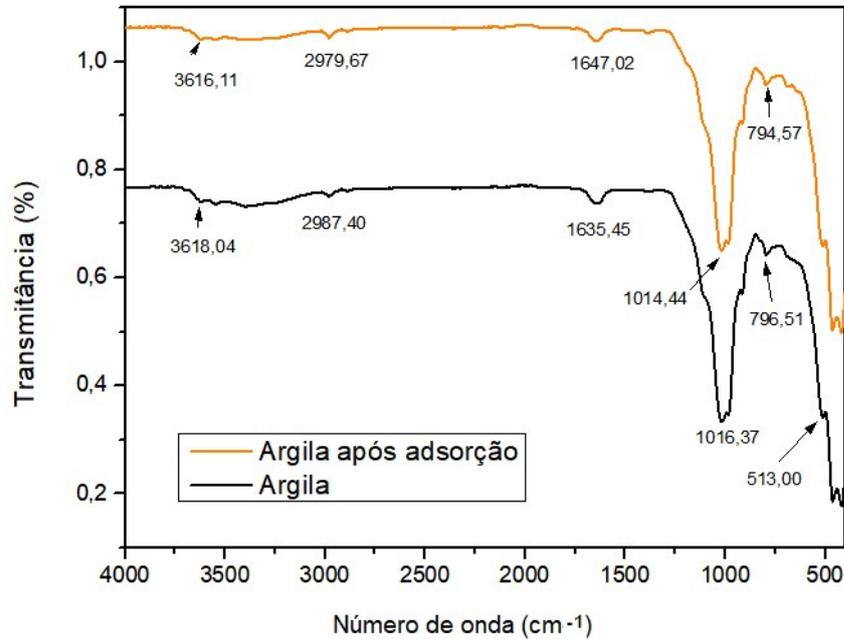


Figura 37. Espectro FTIR da argila antes e após a adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

A Figura 38 apresenta o espectro de FTIR do carvão ativado comercial antes e após o processo de adsorção.

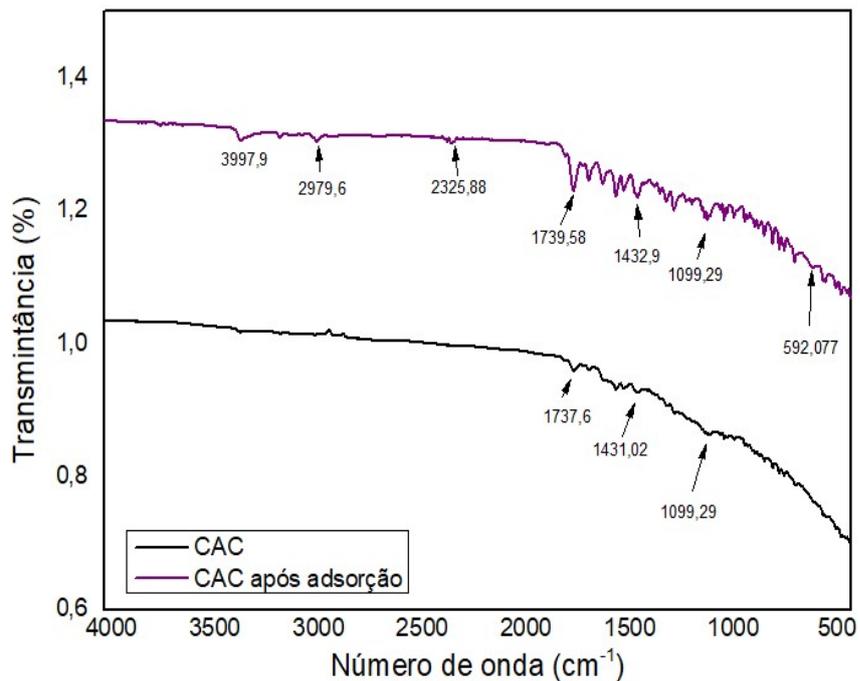


Figura 38. Espectro FTIR do carvão ativado comercial (CAC) antes e após adsorção.
Fonte: Autoria Própria.

É possível observar que o este material apresenta um número menor de bandas de baixa intensidade, se comparado ao carvão ativado quimicamente, o que pode estar atrelado ao processo de ativação e, principalmente, da matéria-prima empregada na sua produção, influenciando nos grupos superficiais presentes. O mesmo resultado foi observado por Mildemberg (2019) na comparação entre os espectros de FTIR do carvão ativado comercial e do carvão ativado com ácido fosfórico proveniente do bagaço de malte.

Apesar do emprego desta técnica não ter sido eficiente para a identificação do adsorbato na superfície do material (argila, carvão ativado termicamente e quimicamente), nota-se que para o carvão ativado comercial, há o surgimento das bandas em 3997,9, 2979,6 e 592,07 cm^{-1} . Observa-se ainda que há um aumento na intensidade das bandas variando entre 1739,58 e 1099,29. A literatura aponta que a adsorção do glicerol em espectro FTIR é comprovada pela presença de bandas em torno de 2860 e 2930 cm^{-1} relacionadas à vibrações de álcoois e alifáticos, respectivamente (ALVES *et al.*, 2016).

A partir de um banco de dados de espectroscopia de FTIR para vários materiais, é possível observar que as bandas características do glicerol e etanol são similares (VAHUR *et al.*, 2016). Sendo assim, observa-se que o aparecimento dos picos no material após a adsorção pode indicar tanto a presença do etanol quanto a do glicerol. Contudo, como o carvão ativado comercial apresentou o menor percentual de remoção de impurezas, pode ter ocorrido a adsorção do glicerol, uma vez que a sua concentração foi decrescendo com o passar o tempo. Dentre as bandas típicas do glicerol destacam-se as 3268, 2934,2280 e 546 cm^{-1} com valores próximos aos observados neste trabalho. Já para o etanol, as bandas típicas são 3316, 2973, 2881 e 626 cm^{-1} (VAHUR *et al.*, 2016). No caso da água, um estudo realizado por Trommer *et al.* (2007), a absorção da água foi identificada na banda em torno de 3400 cm^{-1} . Diante destes resultados, conclui-se a semelhança dos compostos envolvidos em relação à sua estrutura, em virtude da presença dos mesmos grupos funcionais, dificultando a identificação nos espectros de FTIR.

5.2.4. Análise BET

Os resultados obtidos na análise de BET compreendendo a área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dos adsorventes estudados são mostrados na Tabela 15.

Esta análise foi realizada para o carvão ativado termicamente (CAT) antes e após a adsorção. Para os adsorventes argila clarificante e carvão ativado comercial (CAC), estes parâmetros foram identificados previamente no trabalho de Alves (2017a), visto que foram utilizados os mesmos materiais.

A partir dos resultados verificou-se que o material que apresentou a menor área superficial foi o carvão ativado termicamente com 13,179 m²/g, seguido do carvão ativado termicamente após a adsorção com 34,335 m²/g, da argila com 107,41 m²/g e, por último, pelo carvão ativado comercial com 648,432 m²/g.

Tabela 15. Propriedades texturais dos adsorventes obtidas por análise de BET.

Adsorvente	Área Superficial de BET (m ² /g)	Área Superficial de Langmuir (m ² /g)	Área Superficial Externa (t-plot) (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)		Tamanho do poro (Å)	
				Adsorção BJH	Dessorção BJH	Adsorção BJH	Dessorção BJH
CAT	13,179	18,330	7,933	0,017	0,032	125,022	246,509
CAT após adsorção	34,335	48,628	30,793	0,104	0,164	149,981	223,008
Argila clarificante ^a	107,408	149,527	90,367	0,418	0,417	181,29	182,317
CAC ^a	648,432	871,913	277,000	0,375	0,356	52,921	58,0850

^aAlves (2017a)

Apesar de uma maior área superficial estar associada a maior capacidade adsorvente, Nascimento *et al.* (2014) afirmaram que um material com grande área superficial não implica que toda a área esteja disponível para a adsorção, uma vez que fatores como impedimento estérico e sítios não específicos para o adsorbato podem ser limitantes para o uso do adsorvente. No caso dos percentuais de remoção observados neste trabalho, nota-se que estes fatores podem ter influenciado a capacidade adsorvente do gengibre tratado termicamente e da argila, uma vez que proporcionaram os melhores resultados, apesar dos menores valores de área superficial específica em comparação com o carvão ativado comercial.

No que diz respeito às propriedades texturais do carvão ativado termicamente antes e após o processo de adsorção, nota-se que houve uma pequena variação de mesma ordem de grandeza na área superficial, diâmetro e volume de poros, indicando a presença do adsorbato no adsorvente. Resultados semelhantes foram relatados no trabalho de Freitas *et al.* (2015), na análise de BET da argila bentonítica antes e após o processo de adsorção dos íons metálicos cobre e prata.

Quanto aos valores dos tamanhos de poros dos adsorventes, observou-se uma grande diferença entre eles. Apesar disso, todos são considerados como mesoporos de acordo com a

classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), uma vez que apresentam diâmetro de poros variando entre 20 e 500 Å (GREGG & SING, 1982). Nos materiais mesoporosos há a condensação capilar e, como consequência, a existência de *loops* de histerese (SCHMITT, 2009), o que deve ser comprovado na isoterma de adsorção e dessorção de N₂.

Por fim, em relação à análise da adsorção e dessorção pelo método BJH, observa-se que houve uma variação significativa nos valores de volume e, principalmente, no diâmetro de poros para as amostras de gengibre tratado termicamente antes e após a adsorção, diferentemente das demais. Estes resultados podem estar associados ao formato dos poros existentes no material, podendo ser do tipo garrafa ou do tipo fenda, uma vez que nem sempre, na etapa da dessorção, os pontos de pressão de equilíbrio e de quantidade de gás adsorvida são coincidentes com a adsorção, resultando na ocorrência da histerese (REIS, 2013).

Dentre as principais causas para que a histerese ocorra, a literatura aponta a diferença do ângulo de contato do líquido na adsorção (condensação) e na dessorção (evaporação) e também o tipo de poro existente no material (MANGABEIRA, 2009). No caso dos poros do tipo garrafa, Mangabeira (2009) e Schmitt (2009) relatam que, por apresentarem um diâmetro pequeno perto da superfície sofrendo aumento para o interior, os mesmos seriam completamente preenchidos durante a condensação, mas reteriam parte do líquido durante a evaporação (MANGABEIRA, 2009), resultando em uma variação significativa entre os valores de volume e diâmetro de poros na adsorção e dessorção.

Visando realizar uma análise mais profunda do carvão ativado termicamente (CAT), foi determinada a isoterma de adsorção/dessorção de N₂, a partir da medida experimental da quantidade de gás adsorvido por amostra de sólido, variando-se a pressão parcial do gás e mantendo a temperatura constante.

Os resultados são mostrados na Figura 39, podendo-se observar que a quantidade de gás adsorvida sofre pequenos incrementos à medida que a pressão relativa aumenta, além de um ciclo de histerese entre a curva de adsorção e dessorção resultante de uma pequena interação entre adsorbato e adsorvente.

Este comportamento sugere uma histerese do tipo IV e foi similar ao apresentado pela argila clarificante no trabalho de Alves (2017a). A isoterma do tipo IV apresenta comportamento semelhante ao tipo II, exceto quanto à inclinação mais acentuada na região intermediária, cujo comportamento é típico de materiais mesoporos e macroporos (GREGG & SINGH, 1982; MANGABEIRA, 2009). Estes resultados estão em concordância com os

diâmetros de poros determinados anteriormente, confirmando a ocorrência de mesoporos no adsorvente.

O formato das curvas de histerese fornece informações adicionais quanto ao tipo de poros presente no material (SINGH *et al.*, 1985; REIS, 2013). Na Figura 39, observa-se a presença de uma histerese do tipo III caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical $P/P_0=1$. Esta histerese é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em forma de fenda (SINGH *et al.*, 1985).

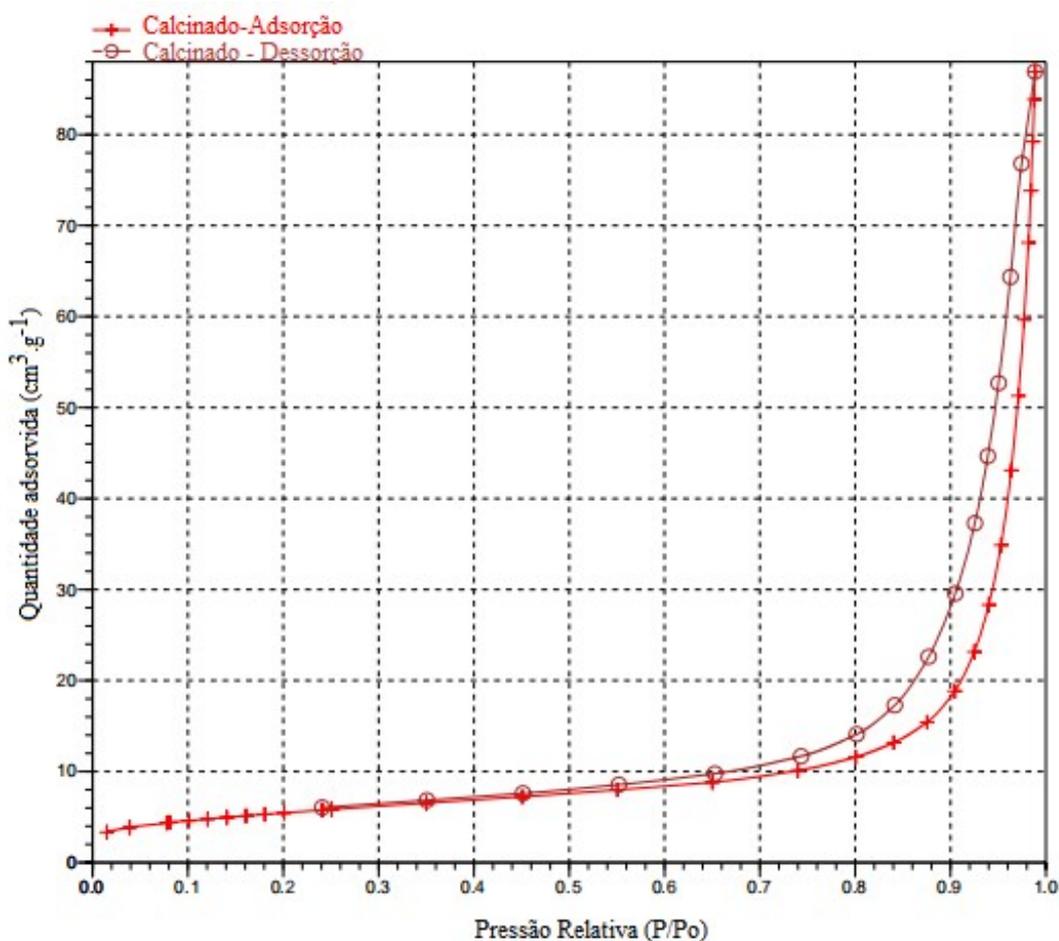


Figura 39. Isotherma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77 K obtida para o carvão ativado termicamente (CAT).
Fonte: Autoria Própria.

Mangabeira (2009) observou a ocorrência da histerese do tipo H3 indicando a presença de mesoporos em forma de fendas em amostras de minério da Samarco. A mesma histerese também foi observada no trabalho de Franco *et al.* (2018) em zeólitas naturais provenientes do México além de uma forma híbrida das isothermas do tipo I e IV. A presença de mesoporos também foi observada no trabalho de Hildebrando *et al.* (2014), uma vez que foi obtida uma

isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 ao se analisar amostras de argila esmectita Zn-estevensita.

Em contraste com a argila e o carvão ativado termicamente, Alves (2017a) observou uma isoterma do tipo II para o carvão ativado comercial. A isoterma do tipo II é característica de materiais não porosos ou macroporosos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esta isoterma indica a reversibilidade entre adsorção e dessorção e representa a adsorção mono e multicamada (MAGALHÃES, 2011).

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho objetivou avaliar a capacidade adsorvente do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) na remoção de impurezas do glicerol bruto. A análise do tempo de contato comprovou que o equilíbrio foi rapidamente atingido, sendo estabelecido entre 30 e 60 s para todas as condições operacionais estudadas. Este resultado é um grande atrativo para a aplicação em larga escala, em virtude do baixo tempo de residência. No caso da concentração de 30 mg/L, as predições comprovaram que o tempo de equilíbrio seria atingido no mesmo intervalo de tempo.

Quanto ao efeito da concentração inicial e temperatura, verificou-se que o aumento da concentração inicial ocasionou uma redução no percentual de remoção e o aumento da temperatura promoveu uma melhoria na adsorção. Sendo assim, o processo apresentou os melhores resultados na menor concentração e maior temperatura.

A influência positiva da temperatura no processo foi confirmada pelo estudo termodinâmico, que indicou que o processo é endotérmico, não espontâneo e com um aumento na aleatoriedade na superfície adsorvente/adsorbato. Os valores de ΔH sugeriram que possa haver a influência de um processo físico e químico na adsorção.

O estudo cinético comprovou a multilinearidade do processo, visto que o processo de adsorção de impurezas foi bem descrito pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, indicando a ocorrência de adsorção física com uma contribuição química. Estes resultados foram corroborados pela isoterma de Freundlich que apresentou a melhor correlação dos dados, indicando a ocorrência da adsorção física.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os resíduos do gengibre apresentaram ser um adsorvente alternativo promissor na remoção de impurezas do glicerol bruto, principalmente no que diz respeito ao adsorvente tratado termicamente. Além de apresentar uma capacidade adsorvente comparável à argila, este apresentou um melhor desempenho em relação ao carvão ativado comercial e aos resíduos tratados quimicamente.

Além de ser tecnicamente viável, o emprego do gengibre tratado termicamente evita o descarte de efluentes contendo solventes ácidos ou básicos e garante a natureza renovável do processo. Isso ocorre porque a produção de biodiesel visa a redução de impactos ambientais e a purificação do glicerol bruto objetiva reduzir o descarte inadequado deste subproduto. Além disso, o emprego deste tipo de material pode viabilizar a produção do biodiesel devido ao baixo custo da matéria-prima e alta disponibilidade.

Como proposta para trabalhos futuros, são sugeridos:

- ✓ Avaliar a capacidade adsorvente do gengibre *in natura* e do amido do gengibre no processo, bem como realizar o estudo cinético, termodinâmico e das isotermas de equilíbrio;
- ✓ Avaliar o efeito de sais no processo de adsorção, visto que estes contaminantes também estão presentes no glicerol bruto obtido industrialmente;
- ✓ Avaliar a influência de temperaturas mais elevadas no processo, uma vez que a maior temperatura estudada apresentou os melhores resultados;
- ✓ Avaliar a capacidade adsorvente do material estudado na remoção de impurezas do glicerol bruto antes e após uma etapa sequencial de purificação;
- ✓ Realizar um estudo visando o reciclo do adsorvente estudado;
- ✓ Realizar um estudo usando uma coluna de leito fixo de forma contínua, uma vez que os estudos foram realizados em batelada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1032-1038, 2010.
- ALVES, M. J.; CAVALCANTI, I. V.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**. v. 89, p. 119-127, 2016.
- ALVES, A. P. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: Análise técnica e termodinâmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRRJ, Rio de Janeiro, 84 p., 2017.
- ALVES, B. R. R. Utilização da casca e semente de *Moringa oleifera* Lam como material adsorvente na remoção de azul de metileno. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017b.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**. v. 218, p. 174-185, 2016.
- ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO) - Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018> <Acessado em 27/12/2019 às 20:50 h>.
- ANTUNES, E. C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; NETO, E. L. B. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **Holos**. v. 3, p. 81-97, 2018.
- ANZAR, E.; YUSI, M. S.; BOW, Y. Purification of Crude Glycerol from Biodiesel By-product by Adsorption using Bentonite. **Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry**. v. 3, n.3, p. 83-88, 2018.
- ARAÚJO, C. S. T.; ALMEIDA, I. L. S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M. L. O.; LÉON, J. J. L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**. v. 137, p. 348-355, 2018.
- 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.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**. v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BEAL, B.H. **Atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos do gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe)**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, UFSC, Santa Catarina, 2006.

BONDIOLI, P.; BELLA, D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal of Lipid Science Technology**. v. 107, p. 153-157, 2005.

BRITO, G. M. **Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-D em amostra de água contaminada**. Tese (Tese de doutorado em Engenharia Ambiental) — Departamento de Engenharia Ambiental, UFES, Espírito Santo, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 60, p. 309-19, 1938.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 116, p. 1432-1439, 2014.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, UFSC, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO nº. 357, de 17 de março de 2005. **CONAMA**, 2005. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em: 11 Junho de 2019.

CORREA, L. S.; OLIVEIRA, D. C. **Utilização da casca do pinhão como adsorvente para a remoção de surfactantes e fenóis de efluentes aquosos**. In: Reunião Regional da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Palhoça-SC, 2016.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINIC, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**. v. 7, n. 4, p.1272-1285, 2015.

DABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, M. R. 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.

DIEL, J. C.; CHIQUIM, M. S.; ABAIDE, E. R.; NUNES, I. S. **Adsorção de azul de metileno utilizando torta de chia (*Salvia hispanica L.*) proveniente da extração a frio**. In: XXVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia (CRICTE 2017), Ijuí – RS, 2017.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 76-77, n. 1, p. 137-152, 1998.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L.; GONÇALVES, J. O; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**. v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DAS, B.; DEVI, R. R.; UMLONG, I. M.; BORAH, K.; BANERJEE, S.; TALUKDA, A. K. Arsenic (III) adsorption on iron acetate coated activated alumina: thermodynamic, kinetics and equilibrium approach. **Journal of Environmental Health Sciences & Engineering**. v. 11, n. 42, p. 1-10, 2013.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo algodão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2009.

FERREIRA, A. B.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; COLLAZZO, G. C. **Produção de biochar a partir de pirólise de biomassas e sua aplicação como adsorvente**. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal- RN, 2016.

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.

FRANCO, R. G.; HERNÁNDEZ, M. A.; REYE, R. P. Adsorción de CO₂, H₂ y CH₄ en zeolitas naturales de poro angosto. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**. v. 34, n. 4, p. 685-696, 2018.

FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; NETO, A. C. R.; NETO, A. A. F. A.; VIEIRA, M. G. A. **Adsorção de prata e cobre por argila bentonítica: caracterização do adsorvente pré e pós processo**. In: XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos- SP, 2015.

FREUNDLICH, H. The theory of adsorption. **Zeitschrift fuer Chemie und Industrie der Kolloide**. v. 3, p. 212-220, 1906.

GEANKOPLIS C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitárias**. Companhia editorial continental, S.A. de C.V. Tercera edición. México, p. 773, 1999.

GHOLAMI, Z.; ZUHAIRI, A.; LEE, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 39, p. 327-341, 2014.

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, UFPR, Curitiba, 2007.

GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q.; MORAIS, L. C.; PASQUINI, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. **Fuel**. v. 155, p. 1-6, 2015a.

GOMES, P.H.O.; FIDENCIO, P.H.; VASCONCELOS, R.A.; SILVA, M.C. **Avaliação por FTIR de modificações na estrutura lignocelulósica de torta de buriti (*Mauritia flexuosa*) após o tratamento químico**. In: 55 ° Congresso Brasileiro de Química, Goiânia-GO, 2015b.

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

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do Brasil. **HOLOS**, v. 4, p. 37-44, 2013.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd edition. Academic Press, London, 1982.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**. v. 288, Artigo e111100, 2019.

HABAKI, H.; HAYASHI, T.; SINTHUPINYO, P.; EGASHIRA, R. Purification of glycerol from transesterification using activated carbon prepared from Jatropha Shell for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 103303, 2019.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 1, p. 3242-3245, 2010.

HILDEBRANDO, E. A. SILVA-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**. v. 60, p. 273-278, 2014.

HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H_3PO_4 , K_2CO_3 and KOH. **Chemical Engineering Journal**. v. 229, p. 334-343, 2013.

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

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A. R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**. v. 110, p. 50-56, 2012.

INYANG, M. I. **Engineered biochars for the removal of metallic, organic and emerging contaminants from aqueous solutions**. Tese (Tese de doutorado em Engenharia Agrícola e Biológica) — Universidade da Flórida, 2013.

IZLI, N.; POLAT, A. Effect of convective and microwave methods on drying characteristics, color, rehydration and microstructure properties of ginger. **Food Science and Technology**. v. 39, n. 3, p. 652-659, 2019.

KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 107, p. 535-553, 2019.

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.

- KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 100-110, 2009.
- KUMAR, R.; AHMAD, R. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). **Desalination**. v. 265, p. 112-118, 2011.
- LAGERGREN, S. About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**. v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- LENARDÃO, E. J.; BARCELLOS, A. M.; PENTEADO, F.; ALVES, D.; PERIN, G. Glicerol como Solvente em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**. v. 9, n. 1, p. 192-237, 2017.
- LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais. **Revista Virtual de Química**. v. 6, n.6, p. 1564-1582, 2014.
- LUO, X.; GE, X.; CUI, S. LI, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. **Bioresource Technology**. v. 215, p. 144–154, 2016.
- MACHADO, C. M. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para utilização como embalagens**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2016.
- MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente**. Tese (Tese de doutorado em Química) — Departamento de Química, USP, São Paulo, 2011.
- MAGALHÃES, M. T.; KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. M.; DUARTE, F. R.; GODOY, R. L. O.; LOPES, D. Gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) brasileiro: aspectos gerais, óleo essencial e oleoresina. Parte 1 – Aspectos gerais, óleo essencial. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. v. 17, p. 64-69, 1997.
- MANEK, R. V.; BUILDERS, P. F.; KOLLING, W. M.; EMEJE, M.; KUNLE, O. O. Physicochemical and Binder Properties of Starch Obtained from *Cyperus esculentus*. **American Association of Pharmaceutical Scientists**. v. 13, n. 2, 2012.
- MANGABEIRA, A. P. A. **Avaliação do efeito da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da Samarco**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) — Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

- 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**. v. 92, p. 92-99, 2011.
- MORESCHI, S. R. M.; LEAL, J. C.; BRAGA, M. E. M.; MEIRELES, M. A. A. Ginger and tumeric starches hydrolysis using subcritical water + CO₂: The effect of the SFE pre-treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 23, n. 2, p. 235-242, 2006.
- MEDEIROS, J. F.; BERNI, J. V.; DIÓRIO, A.; CAYKE, A.; SARAIVA, B.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C. Remoção de cor da glicerina bruta por adsorção em carvão ativado vegetal. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 8, n. 2, p. 440-454, 2019.
- MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**. v. 13, n. 20, p. 01, 2012.
- MENDONÇA, J. C.; CANTANHEDE, L. B.; ROJAS, M. O. A. I. **Modelos cinéticos para a adsorção de íons Ca²⁺ em carvão ativado proveniente do caroço da pitomba (*Talisia Esculenta*)**. In: 57º Congresso Brasileiro de Química, Gramado-RS, 2017.
- MME. **Ministério de Minas e Energia - Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis (2018)**. Disponível em: https://www.udop.com.br/download/estatistica/epanalise_de_conjuntura_dos_biocombustiveis/2019/26jun19_analise_conjuntura_biocombustiveis_ano_2018.pdf. <Acessado em 27/12/2019 às 20:57 h>.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 4ª. ed. McGraw-Hill International Editions, 1985.
- McLINTOCK, I. The Elovich equation in chemisorption kinetics. **Nature**. v. 216, p. 1204-1205, 1967
- MESOMO, M.C.; CORAZZA, M. L.; NDIAYE, P.M.; SANTA, O. R. D.; CARDOZO, L.; SCHEER, A.P. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale R.*): Chemical composition and antibacterial activity. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 80, p. 44-49, 2013.
- MILDEMBERG, A. N. **Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Departamento de Tecnologia, UFPR, Curitiba-PR, 2019.
- MONTEIRO, A. R. **Extração do óleo essencial/oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis do processo**. Tese (Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1999.
- MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; CÉSAR, A. S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 88, p. 109-122, 2018.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. Transformações Catalíticas do Glicerol para Inovação na Indústria Química. **Revista Virtual de Química**. v. 9, n. 1, p. 135-149, 2017.

MÜLLER, L. C.; ALVES, A. A. A.; MONDAROL, R. I.; SENS, M. L. Adsorção do azul de metileno em serragem de *Pinus elliottii* (pinus) e *Drepanostachyum falcatum* (bambu). **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 24, n. 4, p. 687-695, 2019.

MYGLOVETS, M.; PODDUBNAYA, O. I.; SEVASTYANOVA, O.; LINDSTROM, M. E.; GAWDZIK, B.; SOBIESIAK, M.; TSYBA, M. M.; SAPSAY, V. I.; KLYMCHUK, A. M. PUZIY. Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. **Carbon**. v. 80, p. 771-783, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256p, 2014.

NEGRELLE, R. R. B.; ELPO, E. R. S.; RÜCKER, N. G. A. Análise prospectiva do agronegócio gengibre no estado do Paraná. **Horticultura Brasileira**. v. 23, n. 4, p. 1022-1028, 2005.

OLIVEIRA, R. F. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química — Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2013).

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C.; VOGAS, A. C.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas para utilização como nanocargas**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá-MT, 2014.

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E.I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, Artigo e12223, 2018.

PAIVA, L. A.; SILVA, N. C. G.; ALBUQUERQUE, T. L.; SILVA, R. P.; ROCHA, M. V. P. **Estudo do aproveitamento do bagaço de caju residual da produção de xilitol como adsorvente do corante reativo azul BF-R**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014a.

PAIVA, T. M. N.; SILVA, P.; ANTERINO, S. A.; ZOBY, L. C.; FERREIRA, J. M.; SOBRINHO. **Estudo comparativo de adsorção de corante têxtil utilizando carvão ativado e conchas de ostras *Crassostrea rhizophorae***. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014b.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

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

PETERS, S. R.; ROSSETO, V.; ZOTTIS, R.; ALMEIDA, A. R. F.; MORAIS, M. M. **Adsorção de azul de metileno em partículas de endocarpos de butiás**. In: XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos-SP, 2015.

PITT, F. D.; DOMINGOS, A. M.; BARROS, A. A. C. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. **South African Journal of Chemical Engineering**. v. 29, p. 42-51, 2019.

QUINTERO, J. A.; CARDONA, C. A. Ethanol Dehydration by Adsorption with Starchy and Cellulosic Materials. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 14, p. 6783-6788, 2009.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO Jr.; J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 27, p. 475-493, 2013.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do Estereato de Magnésio para o setor farmacêutico**. Trabalho de conclusão de curso (Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) — Instituto de Tecnologia de Fármacos, Fundação Oswald Cruz, Rio de Janeiro, 2013.

RIAL, R. C. **Avaliação da ação do extrato de gengibre em biodiesel de soja: comparação com antioxidantes comerciais**. Dissertação (Mestrado em Química) — Departamento de Química, UFMS, 2014.

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

RODRIGUES, M. G. F.; ZANBOM, G. A.; SILVA, M. G. C. **Caracterização da argila bentonítica por A POR DRX, MEV, BET, adsorção física de nitrogênio, porosimetria de mercúrio**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN, 2002.

RODRIGUES, E. R. R.; SILVA, M. B. P. O.; ANDRADE, G. S. S.; LODI, L. **Purificação do biodiesel pela adsorção com fécula de mandioca**. In: Congresso Brasileiro em Iniciação Científica, Uberlândia-MG, 2019.

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.

ROSA, A. L. D.; MACHADO, A. A.; LESER, C. F.; BARROS, C. G. D. B.; CARISSIMI, E. **Caracterização do carvão ativo utilizado na remoção do corante Rodamina B**. In: 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves-RS, 2018.

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

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SILVA, G. F. Purificação da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel. **Engenharia Ambiental**. v. 10, n. 4 p. 131-147, 2013.

SANTOS, F. D. **Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, USP, Lorena, 2015.

SANTOS, L. F.; LIMA, O. C. M. **Purificação de glicerina proveniente da transesterificação do óleo de soja e sebo bovino por adsorção com carvão ativado**. In: 25º Encontro Anual de Iniciação Científica (EAIC), Maringá-PR, 2016 (b).

SANTOS, F. D.; CONCEIÇÃO, R. V.; CERON, A. CASTRO, H. F. Chamotte clay as potential low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification. **Applied Clay Science**. v. 149, p. 41-50, 2017.

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

SCHMITT, M. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Mecânica, UFSC, Florianópolis, 2009.

SENA, R. D. **Purificação adsortiva da glicerina proveniente da produção de biodiesel**. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFPE, 2008.

SHOOTO, N. D.; NAIDOO, E. B.; MAUBANE, M. Sorption studies of toxic cations on ginger root adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 76, p. 133-140, 2019.

SILVA, D. S. A.; HOLANDA, C. A.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. **Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.)**. **Cadernos de Pesquisa**, v. 19, n. especial, 2012.

SILVA, T. E. P.; SILVA, J. J.; SANTOS, H. L.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. **Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para remoção de fenol em soluções aquosas utilizando carvão ativado com CO₂**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014.

SILVA, R. T. S.; DERVANOSKI, A.; HAUPENTHAL, L. D.; SOUZA, S. M. A. G. U. S.; SOUZA, A. A. U.; LUZ, C. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe

(III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 20, n. 4, p. 653-663, 2015.

SILVA, M. B. P. O.; RODRIGUES, E. R. R.; ANDRADE, G. S. S.; LODI, L. **Purificação do biodiesel através de adsorção utilizando amido de milho**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Uberlândia-MG, 2019.

SILVEIRA JR, N.; FRANTZ, T. S.; LUKTE, S. F.; ARABIDIAN, V. C.; CADAVAL JR, T. R. S. Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: kinetics and thermodynamics analyses. **Chemical Engineering Communications**. v. 206, p. 1399-1409, 2019.

SILVESTRE, I. S.; BERGAMASCO, R. C. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose a partir de Bagaço de Mandioca. **Revista Processos Químicos**. v. 11, n. 22, p. 95-100, 2017.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**. v. 11, p. 187-240, 2018.

SONDA, M. B.; TOSS, D. Estudo da adsorção sobre char obtido pela pirólise lenta de capim elefante. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014.

SOUZA, V. H. A.; SANTOS, L. T.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**. v. 21, n. 41, p. 117-130, 2016.

SUPARDAN, M. D.; FUADI, A.; ALAM, P. N.; ARPI, N. Solvent Extraction of Ginger Oleoresin using Ultrasound. **Makara Sains**. v. 15, n. 2, p. 163-167, 2011.

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. 808-818, 2001.

TROMMER, R. M.; SANTOS, L. A.; BERGMANN, C. P. Técnica alternativa para obter recobrimentos de hidroxiapatita. **Cerâmica**. v. 53, p. 153-158, 2007.

VAHUR, S.; TEEARU, A.; PEETS, P.; JOOSU, L.; LEITO, I. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} . **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 08, p. 3373-3379, 2016.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) — UFPA, Curitiba, 2010.

WEBER, W. J., MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**. v. 89, p. 31-60, 1963.

YANG, S.; ZHANO, D.; ZHANG, H.; CHEN, L., YU, X. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 183, p. 632-640, 2010.

YOUSSEF A. M., EI-NABARAWT T., SAMRA S. E. Sorption properties of chemically – activated carbons. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 235, p. 153-163, 2004.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, M. G.; SANTI, W. D. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**, v. 47, p. 536-544, 2015.

ZANELA, T. M. P.; NOGUEIRA, D. A. R.; VIANTE, M. F.; MARANGONI, R.; ALMEIDA. **Estudo termodinâmico da adsorção do alaranjado de metila em hidroxissais lamelares. In XIX Semana de Iniciação Científica, Guarapava-PR, 2014.**

ANEXO I - Principais estudos sobre a purificação do glicerol envolvendo a adsorção

Tabela I. Principais estudos existentes na literatura sobre a purificação do glicerol por adsorção.

Referência	Adsorvente	Matéria-prima do biodiesel	Pré-tratamento	Condições operacionais	Caracterização	Resultados
Sena (2008)	Argila esmectita ácido-ativada e carvão ativado comercial	Óleo de algodão	Diluição com água destilada, acidificação (H ₃ PO ₄), neutralização com CaCO ₃ e filtração a vácuo	Agitação: 250 rpm; Temperatura: 25, 30 e 50 °C; Tempo de contato: 1-300 min Concentração: 100 g do filtrado do pré-tratamento Tempo de contato: 60 min Massa de adsorvente: 1 g	Teor de glicerol: Cromatografia líquida (HPLC) Teor de sódio	Redução de pigmentos: 69,52% (carvão ativado) e 0.02% (argila)
Manosak, Limpattayanate e Hunsom (2011)	Carvão ativado comercial	Óleo residual	Acidificação (H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ou CH ₃ COOH), extração com solvente polar (metanol, etanol e propanol) e adsorção com carvão ativado	Proporções de carvão em glicerol: 40-200 g/L; Agitação: 200 rpm; Tempo: 3 h	Teor de glicerol, teor de água, teor de cinzas, pH e cor	Redução de cor: 99.7% Teor de glicerol: 96.2%
Santos <i>et al.</i> (2013)	Casca da semente <i>Moringa oleífera Lam</i> , carvão ativado e argila bentonita (tratada com	Óleo de mamona	Pré-purificação (H ₃ PO ₄)	Temperatura: 30, 60 e 90 °C; Concentração de adsorvente: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5% m/v;	Teor de glicerol, teor de cloreto, teor de água, cor, densidade relativa e pH.	Teor de glicerina: 78,3% (carvão ativado), 63.83% (argila bentonita) e 67.85% (casca da

	HCl)					semente).	
Lopes <i>et al.</i> (2014)	Carvão ativado comercial		Lavagem, acidificação, neutralização e purificação (carvão e resinas catiônicas e aniônicas)		Massa de adsorvente: 3 g; Volume de solução: 50 mL; Agitação magnética por 60 min.	Teor de glicerol (método periodato de sódio)	Teor de glicerol de 94,19 ± 1,46 %
Santos <i>et al.</i> (2016) (b)	Cavão ativado de Pinus	Mistura de óleo de soja e sebo bovino (70:30)	Lavagem		Agitação: 50, 100, 150, 200 e 235 rpm; Temperatura: 25, 40 e 60 °C; Tempo de contato: 1-300 min; Concentração: 50 g/L; Concentração de carvão ativado: 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g/L.	Teor de glicerol (método periodato de sódio) e porcentagem de remoção de cor (espectrofotômetro)	99% de remoção de cor e 78,9% de teor de glicerol (bruto) e 98% de teor de glicerol (glicerina PA)
Alves (2017a)	Argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, carvão ativado comercial e terra diatomácea	Óleo residual	Não houve pré-tratamento		Temperatura: 298,15, 305,65 e 313,15 K; Quantidade de adsorvente: 1,2, 1,8 e 2,4 g; Concentração de glicerol: 30, 50 e 70% v/v.	Teor de glicerol (método periodato de sódio e norma EN 14106:2003)	Teor de glicerol na solução sintética: 97,25% terra diatomácea, 95,59% carvão e 90,26% argila;
Anzar <i>et al.</i>	Bentonita tratada com	Óleo de fritura	-	-	-	-	Não houve adsorção das impurezas do glicerol bruto Redução de 63,4% no

(2018)	H ₂ SO ₄	usado				teor de água e 13,1% no teor de cinzas
Medeiros <i>et al.</i> (2019)	Carvão ativado vegetal de pinus	Óleo de soja (70%) e gordura animal (30%)	Acidificação, neutralização e secagem	Velocidade de agitação: 50, 100, 150, 200 e 235 rpm; Tempo de contato: 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min; Temperatura: 25,40 e 60°C; Concentração de adsorvente: 5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L ⁻¹ .	Viscosidade dinâmica, teor de glicerol, acidez, umidade, pH e remoção de cor	Não houve mudança no teor de glicerol, mas houve 100% na redução de cor
Habaki <i>et al.</i> (2019)	Carvão ativado de semente de Jatropha	Óleo de Jatropha	Remoção de catalisador e metanol	Massa de adsorvente: 0,2 g; Volume de solução: 0,02 L; Temperatura: 30 °C; Tempo: 72 h.	Determinação da fração mássica de metanol e monoleína (Cromatografia Gasosa)	q_m (metanol) = 0,157 kg _{adsorbato} /kg _{carvão ativado} e q_m (monoleína) = 0,165 kg _{adsorbato} /kg _{carvão ativado}
Silveira <i>et al.</i> (2019)	Carvão ativado comercial	Óleo de soja	-	Temperatura: 60, 70 e 80 °C	Remoção de pigmentos (espectrofotometria)	capacidades de adsorção relativas foram de 8 e 3 g ⁻¹ para 1% e 3% de adsorvente
Pitt <i>et al.</i> (2019)	Carvão ativado comercial	Óleo de fritura residual	Neutralização com ácido fosfórico, extração líquido-líquido, destilação a vácuo e adsorção com carvão ativado em coluna	-	Teor de glicerol (análise espectrofotométrica e cromatográfica), densidade, absorbância e índice de refração	Aumento no teor de glicerol de 51.88% para 78.72%

ANEXO II- Parâmetros estimados para os modelos cinéticos

Tabela II.1. Parâmetros estimados para os modelos cinéticos para as diferentes concentrações a 35 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)		
		30	60	90
	q_{exp} (mg/g)	12,060	9,0410	8,7791
	Difusão intrapartícula			
	k_{di} (g/mg.min ^{1/2})	3,7519	1,0813	0,9877
	C	2,5360	0,9071	0,9996
	R ²	0,8457	0,9456	0,9245
	χ^2	2,8035	1,7446	2,0539
	SRQ	25,3016	7,0667	8,4629
	EMR (%)	26,4887	36,0815	37,5491
	Pseudo-primeira ordem			
	k_1 (min ⁻¹)	9,3623	1,1	1,1
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	12,06	9,041	8,7791
	R ²	0,9996	0,9999	0,9994
	χ^2	0,0067	0,0016	0,0083
	SRQ	0,0803	0,0145	0,0726
	EMR (%)	1,0669	0,6246	0,8422
	Pseudo-segunda ordem			
	k_2 (g/mg.min)	6,4533	1,42E+12	0,2865
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	11,9830	9,041	8,664275
	R ²	0,9997	0,9999	0,9957
	χ^2	0,0061	0,0016	0,0587
	SRQ	0,0738	0,0145	0,5133
	EMR (%)	1,1862	0,6246	3,1878
	Elovich			
	β_E	1,9728	1,2461	2,861362
	α_E	1,51E+09	1788,354	5,6E+08
	R ²	0,9970	0,9989	0,9994
	χ^2	0,0540	0,0185	0,0084
	SRQ	0,6297	0,1761	0,0735
	EMR (%)	3,5505	2,3809	1,5676

Tabela II.2. Parâmetros estimados para os modelos cinéticos para as diferentes concentrações a 45 °C.

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial (mg/L)		
		30	60	90
	q_{exp} (mg/g)	15,5868	9,9805	13,1687
	Difusão intrapartícula			
	k_{di} (g/mg.min ^{1/2})	6,4788	0,924736	1,3682
	C	1,0182	0,491458	1,7853
	R ²	0,9609	0,9649	0,8824
	χ^2	1,8049	0,9827	4,0233
	SRQ	11,8557	4,5260	27,1730
	EMR (%)	10,4882	34,0183	41,9018
	Pseudo-primeira ordem			
	k_1 (min ⁻¹)	0,7645	1,1	0,35624
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	14,8546	9,9805	13,1687
	R ²	0,9980	0,9951	0,9993
	χ^2	0,0447	0,0676	0,0142
	SRQ	0,6421	0,6749	0,1865
	EMR (%)	2,6596	3,7553	0,6793
	Pseudo-segunda ordem			
	k_2 (g/mg.min)	0,1187	0,1168	0,4521
	$q_{e, cal}$ (mg/g)	14,2986	9,7029	12,8436
	R ²	0,9888	0,9958	0,9993
	χ^2	0,0677	0,0594	0,1144
	SRQ	0,9681	0,5871	1,4927
	EMR (%)	3,6424	4,1828	4,2081
	Elovich			
	β_E	0,423486	2,7514	2,1014
	α_E	182,4507	1,83E+09	3,56E+09
	R ²	0,9999	0,9957	0,9925
	χ^2	0,0008	0,0632	0,1430
	SRQ	0,0111	0,5968	1,8284
	EMR (%)	0,3907	4,3096	5,7183

ANEXO III - Dados experimentais e preditos pelos modelos de Pseudo Primeira Ordem, Pseudo Segunda Ordem e Elovich aos dados experimentais

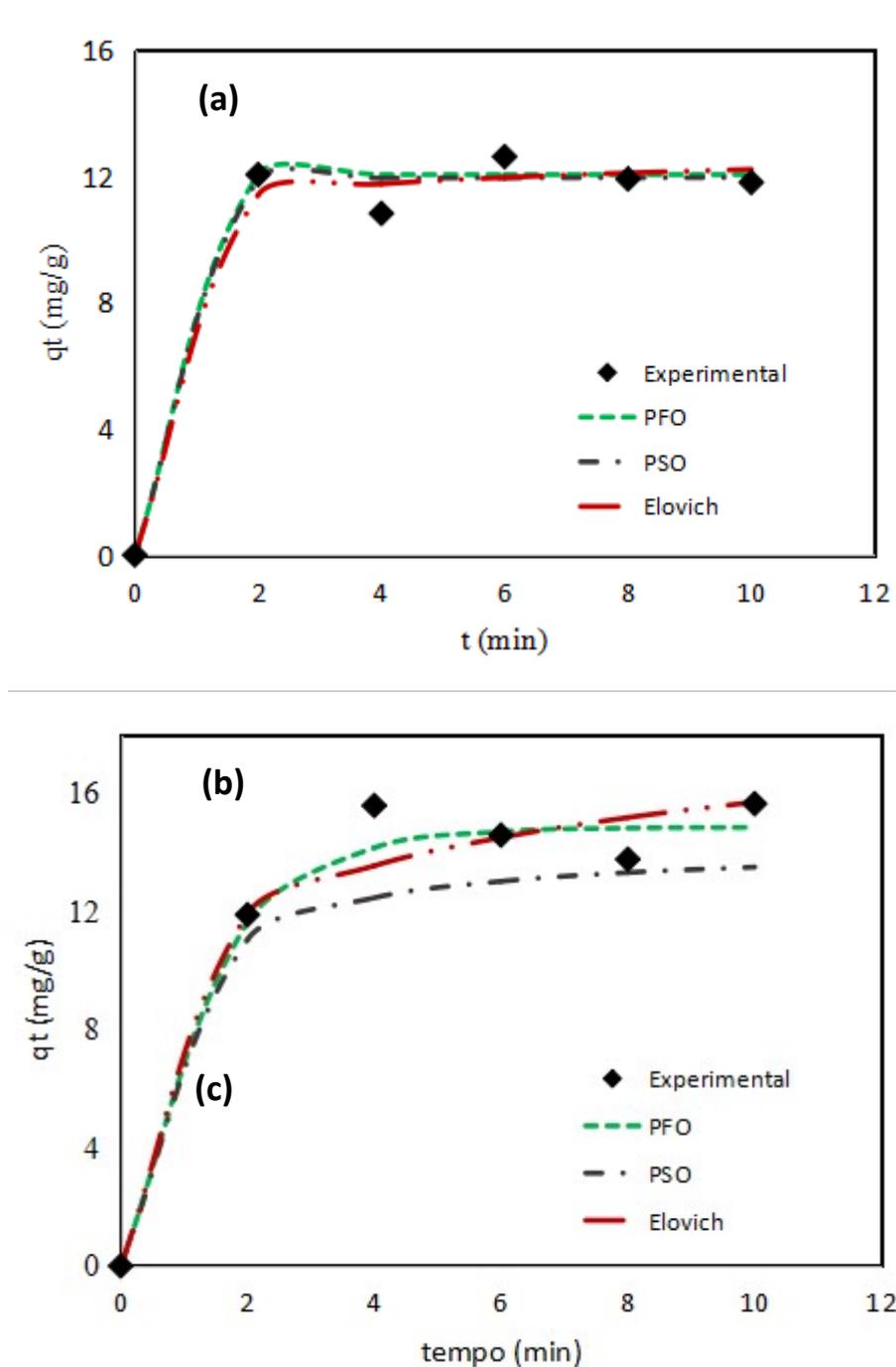


Figura 40. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich para 30 mg/L a (a) 35 °C e (b) 45 °C.

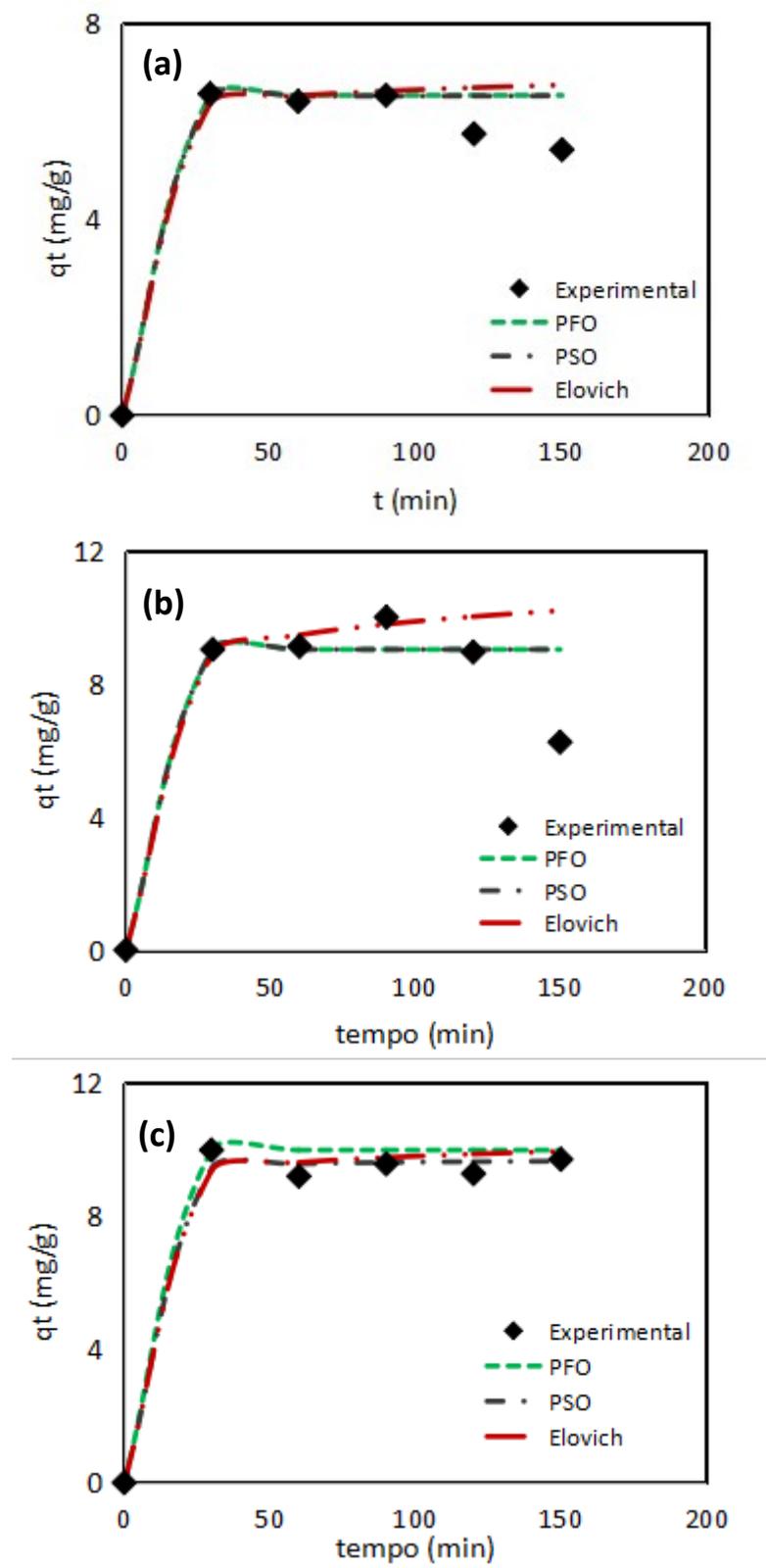


Figura 41. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich para 60 mg/L a (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.

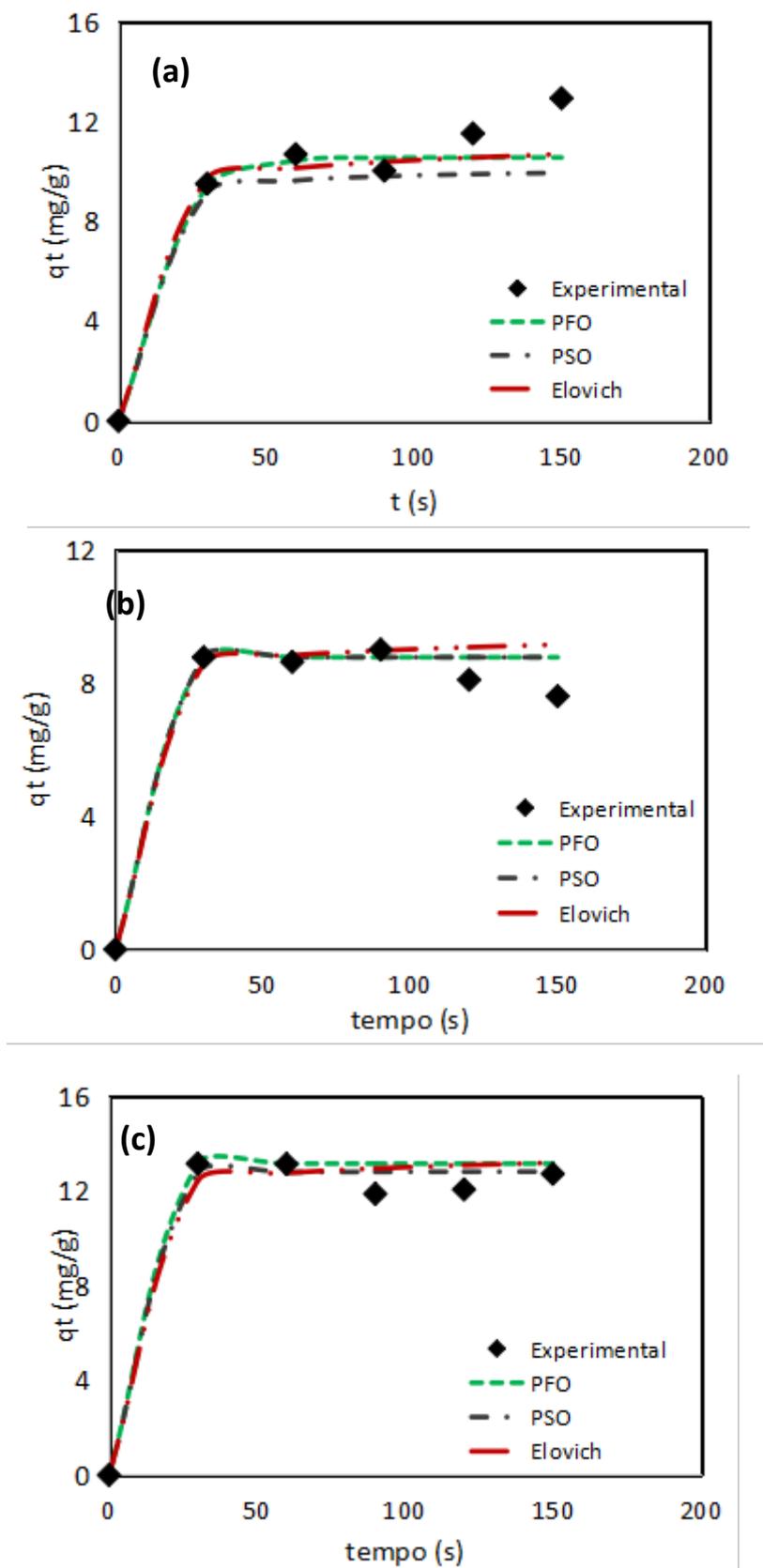
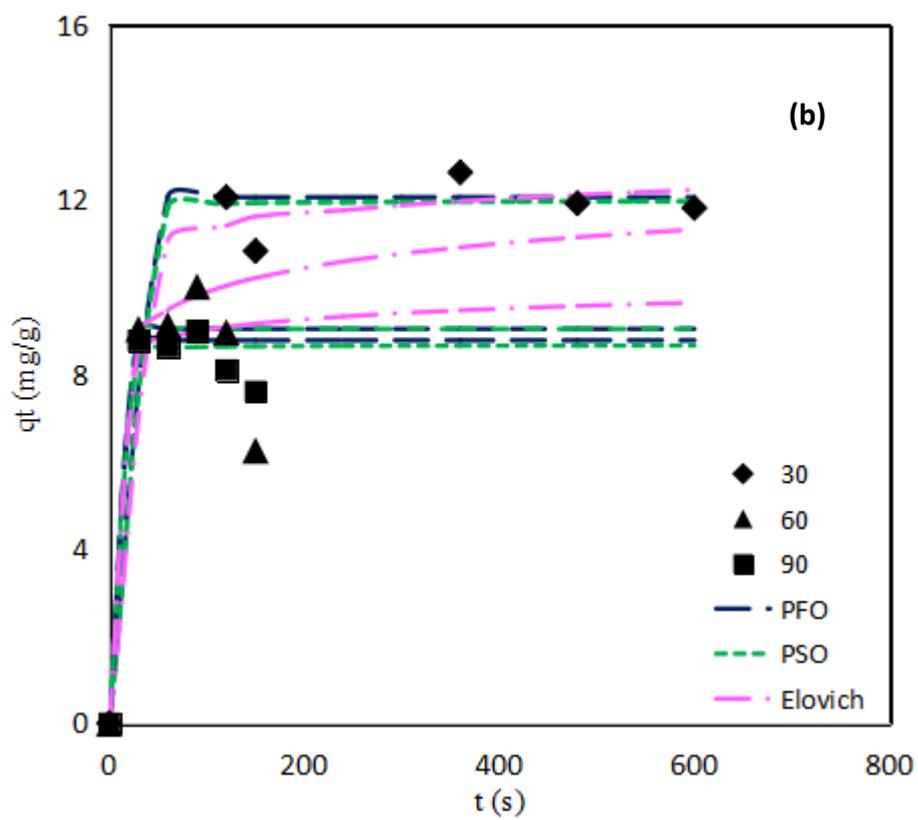
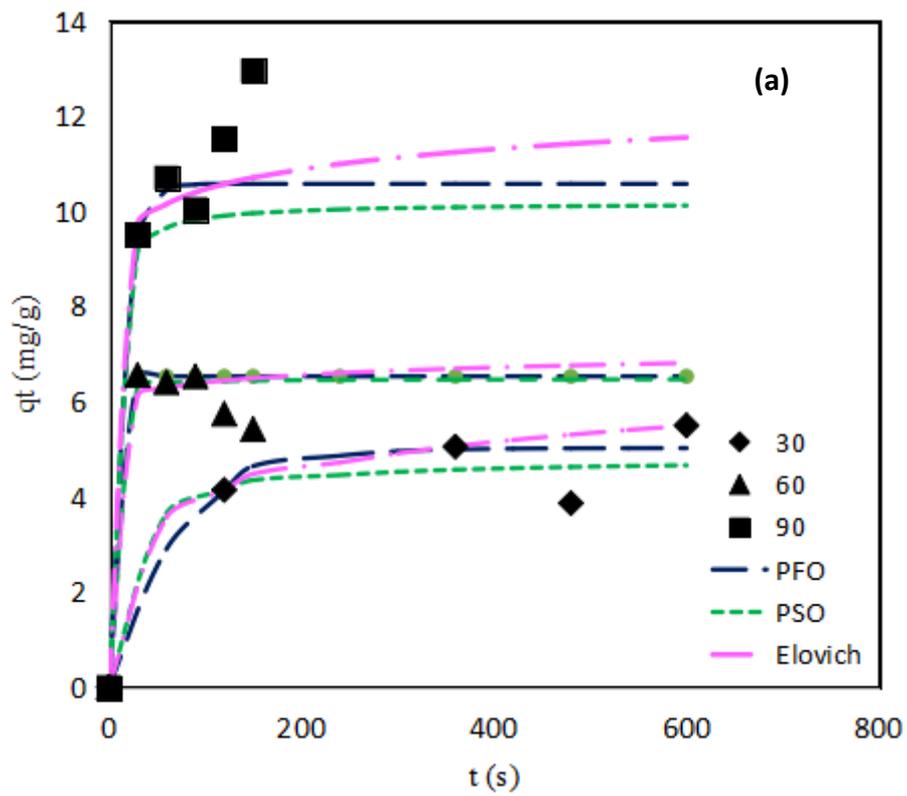


Figura 42. Dados experimentais e preditos pelos modelos de PFO, PSO e Elovich para 90 mg/L a (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.

ANEXO IV- Predições para a estimação dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich



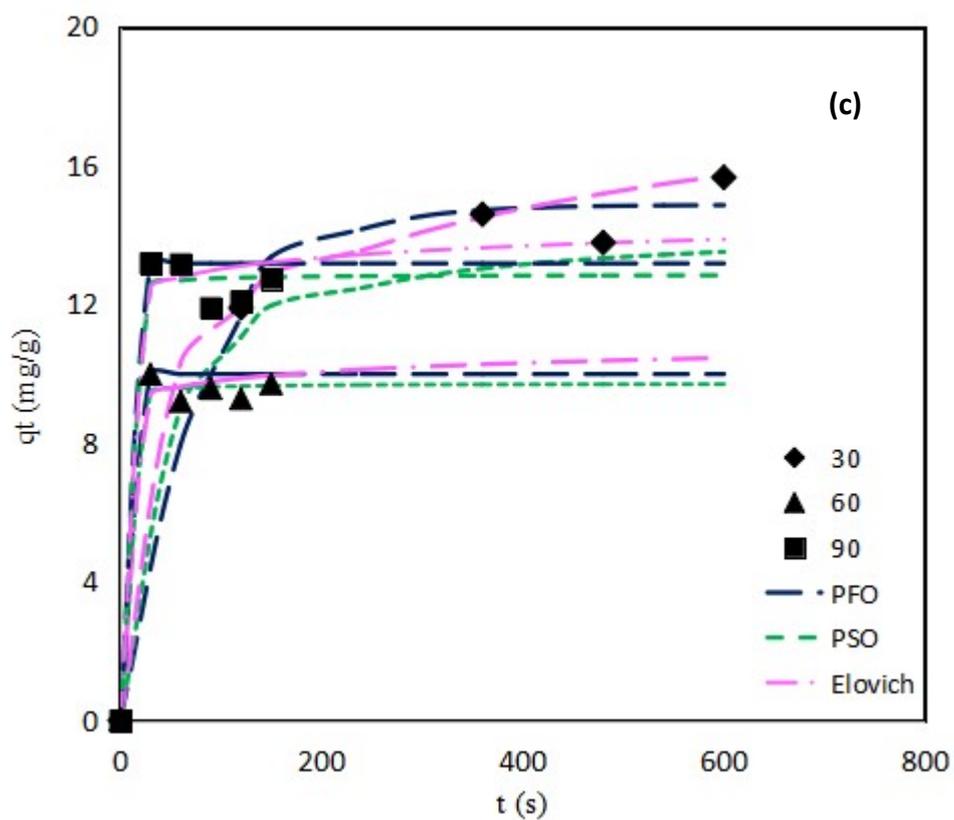
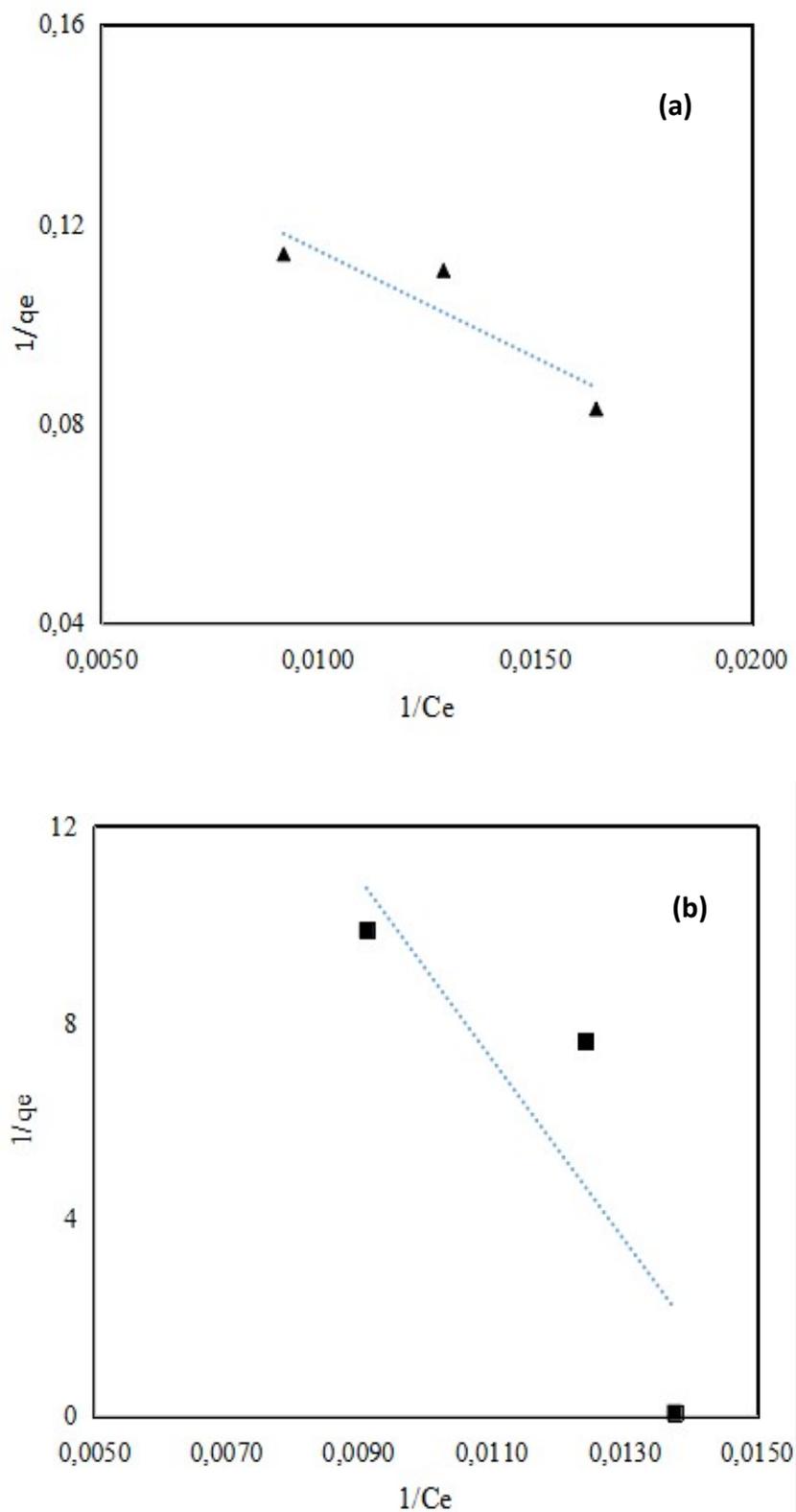


Figura IV.1. Predições dos modelos para a estimação dos parâmetros das isothermas a (a) 25 °C, (b) 35 °C e (c) 45 °C.

ANEXO V- Ajustes dos dados experimentais às isotermas de Langmuir e Freundlich**Figura V.1.** Isotermas de Langmuir para (a) 35 °C e (b) 45 °C.

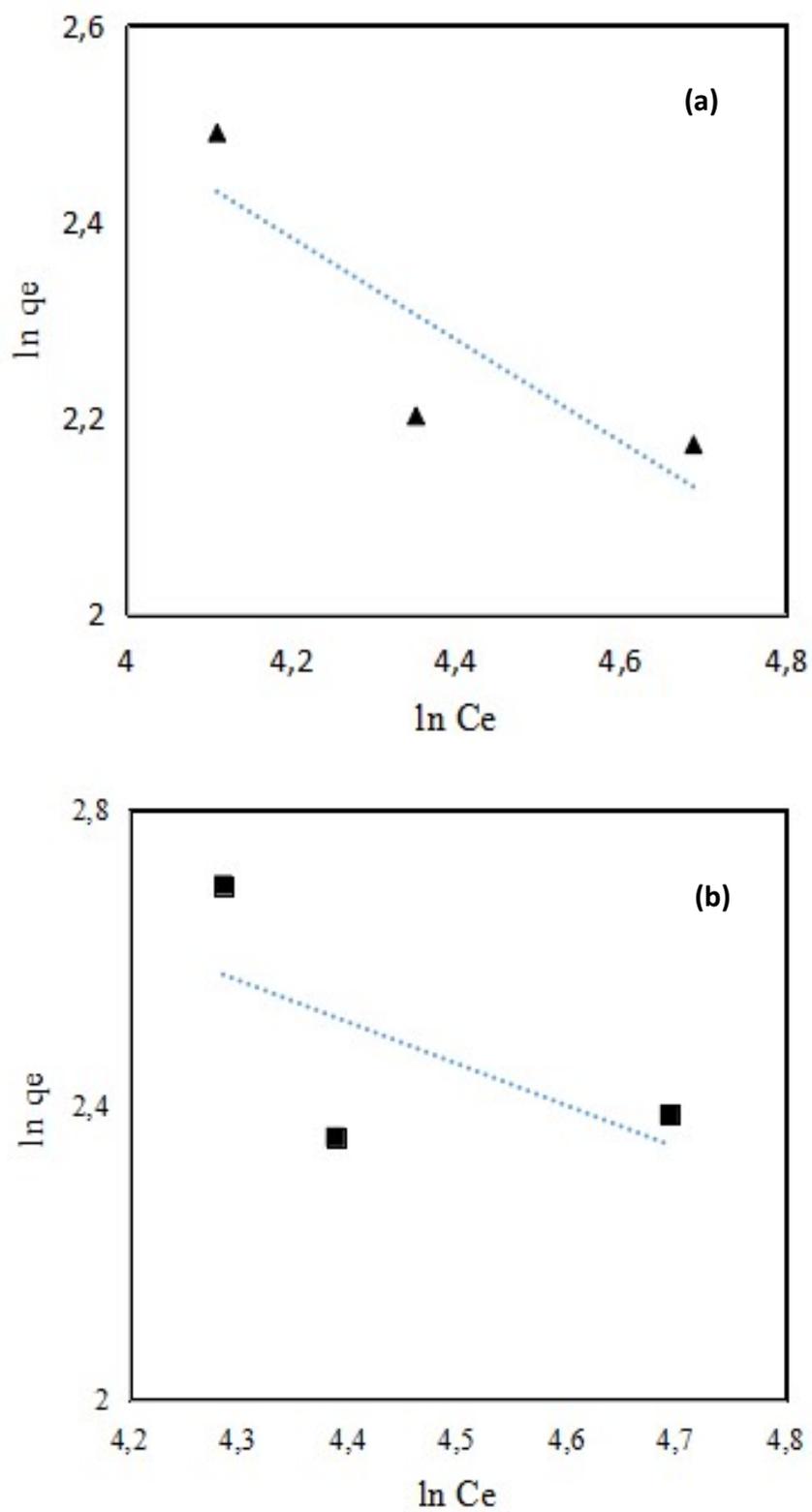


Figura V.II. Isotermas de Freundlich a (a) 35 °C e (b) 45 °C.