

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

PURIFICAÇÃO DO GLICEROL PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

ENG. QUÍMICO NAURO DA SILVEIRA JUNIOR

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do
título de doutor em Engenharia e
Ciência de Alimentos.

LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR

Co-orientador

RIO GRANDE, RS

2019

S587p Silveira Junior, Nauro da.
Purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel /
Nauro da Silveira Junior. – 2019.
120 f.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Alimentos, Rio Grande/RS, 2019.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

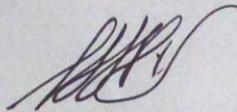
Coorientador: Dr. Tito Roberto Sant'anna Cadaval Junior.

1. Adsorção 2. Biodiesel 3. Cisão Ácida 4. Extração
5. Floculação 6. Glicerol I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Cadaval
Junior, Tito Roberto Sant'anna III. Título.

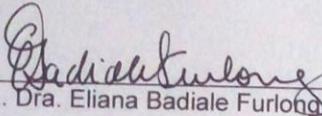
CDU 661.188:662

APROVAÇÃO

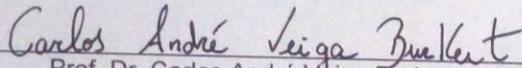
Tese defendida por Nauro da Silveira Junior aprovada em 26 de fevereiro de 2019, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:



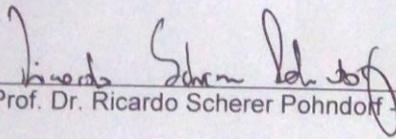
Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG



Profa. Dra. Eliana Badiale Furlong - FURG



Prof. Dr. Carlos André Veiga Burkert - FURG



Prof. Dr. Ricardo Scherer Pohndorf - UFPEL

Dedico este trabalho a todas as pessoas que a seu modo atuam para tornar a sociedade mais humana, uma sociedade na qual o valor da vida jamais possa ser subjugado ao valor do capital.

AGRADECIMENTOS

A minha família

Pelo apoio e respeito às minhas decisões, além de estarem sempre dispostos a ajudar nos momentos de maior necessidade.

A minha mulher Vanessa

Pela ajuda nas horas mais pesadas de trabalho e pela paciência quase inesgotável.

Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Por ter confiado na proposta e em minha capacidade para desempenhá-la, além da quantidade infinita de conhecimento compartilhado ao longo de muitos cigarros fumados.

Ao coorientador Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Por ter incentivado no desenvolvimento do trabalho, e estar sempre disposto a ajudar.

As minhas colegas Tuanny, Sabrina e Viviane

Pessoas que dedicaram muito de seu tempo em diferentes etapas do trabalho.

Aos colegas de laboratório

Pelo auxílio no desenvolvimento das tarefas e principalmente pela amizade e companheirismo ao longo da jornada.

Ao seu Luiz

Técnico em manutenção que resolvia todos os problemas em equipamentos, além do chimarrão e das boas conversas.

Aos membros da banca

Pela disponibilidade, o meu sentimento de gratidão e respeito

Ao CIA/FURG

Pelas análises de Ressonância magnética nuclear e BET.

Ao CEME-SUL/FURG

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação

Pelos conhecimentos passados.

A FURG

Pela estrutura física e por propiciar ensino e pesquisa de qualidade.

A CAPES E CNPQ

Pelo auxílio financeiro.

“... Queira!
Basta ser sincero e desejar profundo.
Você será capaz de sacudir o mundo.
Vai!
Tente outra vez.”

Raul Seixas

RESUMO

O glicerol, gerado no processo de obtenção do biodiesel, teve sua produção aumentada devido aos incentivos governamentais para o setor de bicomcombustíveis. As impurezas do glicerol são características da rota catalítica alcalina promovida em meio homogêneo. Esta rota de reação é a mais utilizada, pois os catalisadores alcalinos, como NaOH e NaCH₃O, são os que apresentam maior atividade. As principais impurezas encontradas no glicerol são pigmentos, íons metálicos, além de álcool e sabões, e desta forma o glicerol não possui aplicabilidade, tornando-se um passivo para as unidades produtoras. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar os efeitos das operações de adsorção, extração com solvente, floculação e cisão ácida na remoção de contaminantes do glicerol, obtido através das reações de transesterificação nos processos de produção de biodiesel. O trabalho foi dividido em duas partes: na primeira foi estudada a utilização da operação de adsorção na remoção dos contaminantes presentes no glicerol industrial pré-tratado, fornecido por uma unidade industrial da região; e na segunda parte, foi produzido o glicerol bruto em escala piloto, o qual foi submetido aos tratamentos de extração com solvente, floculação e cisão ácida. Para o estudo de adsorção foram utilizados o carvão ativado e a terra ativada como adsorventes, sendo empregada a metodologia da superfície de resposta, e foi demonstrado que o carvão ativado foi capaz de remover os contaminantes com maior eficiência. Assim, o carvão ativado foi utilizado nos estudos de equilíbrio, cinética e termodinâmica, além dos mecanismos de adsorção. Uma vez que a natureza dos contaminantes não foi determinada, uma metodologia de cálculo foi proposta para a modelagem do sistema. Estes estudos demonstraram que a adsorção foi favorecida em temperaturas menores, sendo então exotérmica, e que as ligações adsorvente-adsorbato foram essencialmente físicas ($\Delta H < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). O estudo cinético mostrou que o equilíbrio foi alcançado no primeiro minuto do processo, e que o mecanismo determinante na operação foi a difusão do adsorbato no filme da solução. O tratamento de adsorção não alterou o teor de cinzas do glicerol. O tratamento do glicerol bruto através da operação de extração com solvente, utilizando éter de petróleo e tolueno, não mostrou resultados promissores na purificação do glicerol, entretanto, utilizando a operação de floculação foi possível reduzir de forma significativa os teores de cinzas e matéria orgânica. O floculante utilizado foi um composto à base de quitina, glicerol e ácido sulfúrico, e foi estudado os efeitos da quantidade de floculante e o teor de água do glicerol para um pH final de 7,0. Os melhores resultados foram obtidos para o tratamento com menor quantidade de floculante (0,4% de quitina/glicerol, m/m) e maior teor de água, reduzindo o teor de cinzas para 2,6%. A cisão ácida também mostrou boa capacidade de remoção de cinzas e matéria orgânica. Foram utilizados os ácidos clorídrico, fosfórico e sulfúrico, sendo que no tratamento com este último foi obtido um teor de cinzas inferior a 1% no glicerol. Após os tratamentos do glicerol bruto por extração, floculação e cisão ácida, as amostras foram purificadas por evaporação, centrifugação (devido a viscosidade do glicerol) e adsorção com carvão ativado. A aplicação da adsorção após os tratamentos removeu mais de 95% de matéria orgânica residual e parte da umidade. As operações foram monitoradas pelas técnicas de infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Assim, o tratamento de cisão ácida seguido de adsorção com carvão ativado produziu o glicerol com maior teor de pureza.

Palavras-chave: Adsorção. Biodiesel. Cisão Ácida. Extração. Floculação. Glicerol.

ABSTRACT

PURIFICATION OF GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION

The glycerol produced in the biodiesel processes had its production increased due to the governmental incentives for the biofuels sector. The impurities in the glycerol are characteristic of the alkaline catalytic route promoted in homogeneous medium. This reaction route is the most used, because the alkali catalysts, such as NaOH and NaCH₃O, are those that present greater activity. The main impurities found in glycerol are pigments, metallic ions, soaps and alcohol, and in this way the glycerol has no applicability, becoming a liability for the producing units. Thus, the aim of the present work was to study the effects of adsorption, solvent extraction, flocculation and acid scission on the contaminant removal from glycerol, obtained through transesterification reactions in biodiesel production processes. The work was divided into two parts: in the first part, the use of the adsorption operation in the contaminant removal present in the pre-treated industrial glycerol, provided by an industrial unit of the region; and in the second part, pilot glycerol crude was produced, which was subjected to the solvent extraction, flocculation and acid scission treatments. For the adsorption study, activated carbon and activated earth were used as adsorbents, using the response surface methodology, it was demonstrated that the activated carbon was able to remove the contaminants with higher efficiency. Thus, using activated carbon, the equilibrium, kinetic and thermodynamic studies were performed, beside the adsorption mechanisms for this system. Since the contaminants nature was not determined, a calculation methodology was proposed for modeling the system. This study demonstrated that adsorption is favored at lower temperatures and that adsorbent-adsorbate bonds are essentially physical ($\Delta H < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). The kinetic study showed that the equilibrium was reached in the first minute of the process and operation was controlled by adsorbate diffusion in the solution film. Adsorption treatment did not change the glycerol ash content. The crude glycerol treatment by solvent extraction operation using petroleum ether and toluene did not show promising results in glycerol purification, however, using the flocculation operation, it was possible to reduce significantly ashes and organic matter from crude glycerol. The flocculant used was a chitin-based compound, the effects of flocculant and water amount were studied. The sulfuric acid was used to final pH reach 7.0. The best results were obtained with the treatment with the lower amount of flocculant (0.4% of chitin in relation to the mass of glycerol) and higher water content, reducing the ash amount to 2.6%. Acid scission also showed good removal capacity for ashes and organic matter. Hydrochloric, phosphoric and sulfuric acids were used, and in the treatment with the latter, the ash content in glycerol was less than 1%. After treatment of the crude glycerol, the samples were purified by evaporation, centrifugation (due to the glycerol viscosity) and adsorption with activated charcoal. The adsorption application after the treatments removed more than 95% of residual organic matter and part of the moisture. The operations were monitored using infrared, ultraviolet-visible and nuclear magnetic resonance techniques. Thus, acid scission treatment followed by adsorption with activated carbon yielded glycerol with the highest purity content.

Keywords: Adsorption. Acid Fission. Biodiesel. Extraction. Flocculation. Glycerol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do glicerol.	26
Tabela 2 – Aplicações industriais do glicerol.	28
Tabela 3 – Classificação dos materiais por diâmetro de poros (d_p).	38
Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental fatorial 3^3 para adsorção dos pigmentos que conferem cor ao glicerol industrial pré-tratado (GIPT).	58
Tabela 5 – Composição e cor do glicerol bruto (GB) e do glicerol industrial pré-tratado (GIPT).	68
Tabela 6 – Caracterização dos adsorventes.	74
Tabela 7 – Matriz do delineamento experimental fatorial na adsorção dos pigmento que conferem cor ao glicerol.	76
Tabela 8 – Parâmetros estimados para os modelos de Langmuir e Frenlich.	83
Tabela 9 – Parâmetros estimados para os modelos cinéticos utilizados para a adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado a 60°C	85
Tabela 10 – Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem para a adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) com 1% (m/m) de carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C	86
Tabela 11 – Parâmetros da relação de Arrhenius para os sistema GIPT-carvão ativado.	87
Tabela 12 – Constantes de equilíbrio termodinâmico para o sistema GIPT-carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C	88
Tabela 13 – Constante de equilíbrio, entalpia e entropia de adsorção 90	90
Tabela 14 – Calor isostérico de adsorção da remoção dos pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) para diferentes quantidades de adsorvente.	91
Tabela 15 – Teores de cinza e umidade no glicerol industrial pré-tratado (GIPT) e no glicerol bruto (GP).	97
Tabela 16 – Rendimento para os tratamentos ácidos.	104
Tabela 17 – Teores de cinzas e umidade para os tratamentos com HCl, H_3PO_4 e H_2SO_4	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do glicerol.....	25
Figura 2 – Viscosidade do glicerol.....	27
Figura 3 – Reação de: (a) transesterificação e (b) saponificação dos triacilgliceróis. ..	30
Figura 4 – Mecanismos de adsorção.	36
Figura 5 – Nanofibras de quitosana em diferentes escalas: (a) ×500, e (b) ×5000.	40
Figura 6 – Operação de extração.	47
Figura 7 – Reação de cisão dos sabões.....	50
Figura 8 – Etapas do estudo de tratamento do glicerol bruto (GB).....	52
Figura 9 – Aparato reacional para produção de glicerol bruto (GB).....	53
Figura 10 – Etapas do estudo de adsorção para o glicerol industrial pré-tratado (GIPT).	56
Figura 11 – Fluxograma da operação de extração com solvente do glicerol bruto (GB).	64
Figura 12 – Etapas do estudo de tratamento do glicerol bruto (GB).....	65
Figura 13 – Etapas do estudo de purificação do glicerol bruto tratado (GBT).	66
Figura 14 – Espectros UV-vis: (a) GB, (B) GIPT, e (c) glicerina bidestilada comercial.	70
Figura 15 – Espectro FTIR: (a) GB, (b) GIPT, e (c) glicerina bidestilada comercial. ..	71
Figura 16 – Espectros de H-RMN: (a) glicerol bruto (GB), e (b) glicerol industrial pré-tratado (GIPT).	72
Figura 17 – Espectro de EDS das cinzas do glicerol bruto (GB).....	73
Figura 18 – Imagem de EDS das cinzas do glicerol bruto (GB).....	74
Figura 19 – Imagem de EDS das cinzas do glicerol industrial pré-tratado (GIPT).....	74
Figura 20 – Imagem de MEV das cinzas do glicerol industrial pré-tratado (GIPT)	75
Figura 21 – Diagrama de pareto dos efeitos estimados das variáveis de processo para a redução no teor de pigmentos: (a) amarelo, e (b) vermelho.....	78
Figura 22 – Superfície de resposta para a remoção da cor do glicerol industrial pré-tratado (GIPT): (a) amarelo, e (b) vermelho.....	80
Figura 23 – Espectro de UV-vis para o glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em diferentes diluições com o glicerol PA.....	81
Figura 24 – Curva da relação entre absorvância e concentração percentual de pigmentos no glicerol.....	81
Figura 25 – Curva de equilíbrio de adsorção dos pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado.	82
Figura 26 – Curvas cinéticas de adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado na temperatura de 60°C.	84
Figura 27 – Curvas cinéticas de adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) com 1% (m/m) de carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. .	86
Figura 28 – Relação da constante cinética com a temperatura.....	87

Figura 29 – Gráfico de van't Hoff para o sistema GIPT-carvão ativado.	90
Figura 30 – Curva de Webber e Morris para o sistema GIPT-carvão ativado.	92
Figura 31 – Sistemas: (a) GB-éter de petróleo, e (b) GB-tolueno.	94
Figura 32 – Sistema GB-éter de petróleo após evaporação do metanol.	94
Figura 33 – Espectros de RMN-H para o sistema GB-éter de petróleo: (a) fase inferior, e (b) fase intermediária.	95
Figura 34 – Espectros de FTIR: (a) glicerol bruto (GB), e (b) glicerol bruto tratado (GBT) por extração com éter de petróleo.	96
Figura 35 – Tratamento do glicerol bruto (GB): (a) floculação, e (b) centrifugação.	97
Figura 36 – Espectros de FTIR do glicerol obtidos antes da etapa de clarificação: (a) glicerol bruto (GB), (b) tratamento A, (c) tratamento B, (d) tratamento C, (e) tratamento D, e (f) glicerol PA.	101
Figura 37 – Espectros de FTIR: (a) glicerol bruto (GB), (b) tratamento B, (c) tratamento C após a clarificação, e (d) glicerol PA.	101
Figura 38 – Espectros de H-RMN do glicerol para o tratamento C: (a) antes, e (b) após a clarificação.	101
Figura 39 – Espectro de UV-vis do glicerol bruto tratado (GBT) pelo tratamento C.	102
Figura 40 – Sistema GB-ácido sulfúrico após centrifugação.	104
Figura 41 – Espectros de FTIR: (a) glicerol bruto (GB), (b) glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico (GBT), (c) glicerol purificado (GP), e (d) glicerol PA.	106
Figura 42 – Espectros de UV-vis: (a) glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico (GBT), e (b) glicerol purificado (GP) por adsorção.	106
Figura 43 – Espectro de HRMN para o glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico e purificado (GP) por adsorção.	107

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 GLICEROL	25
3.1.1 Propriedades físicas do glicerol	26
3.1.2 Aplicações industriais do glicerol	27
3.1.3 Produção do glicerol nas usinas de biodiesel	28
3.1.4 Qualidade do glicerol nas usinas de biodiesel.....	29
3.1.5 Purificação do glicerol	31
3.2 ADSORÇÃO.....	34
3.2.1 Conceitos gerais	34
3.2.2 Adsorventes.....	37
3.2.3 Isotermas de adsorção (Equilíbrio)	40
3.2.4 Cinética de adsorção	42
3.2.5 Termodinâmica de adsorção	43
3.2.6 Mecanismos de adsorção.....	46
3.3 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE	46
3.4 TRATAMENTO QUIMICO.....	48
3.4.1 Coagulação e floculação	48
3.4.2 Cisão ácida	50
4. MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 MATERIAL.....	52
4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	53
4.2.1 Obtenção do glicerol bruto (GB) a partir da produção do biodiesel	53
4.2.2 Caracterização do glicerol.....	54
4.2.3 Caracterização dos adsorventes.....	55
4.2.4 Produção da quitina.....	55
4.2.5 Produção do floculante a base de quitina	56
4.3 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL INDUSTRIAL PRÉ – TRATADO (GIPT) (ESTUDO DE ADSORÇÃO).....	56
4.3.1 Avaliação dos adsorventes	56
4.3.2 Estudo do equilíbrio na adsorção	58
4.3.3 Estudo da cinética de adsorção	59
4.4 MÉTODO DE CÁLCULO	59
4.4.1 Definição da capacidade relativa de adsorção (q_r).....	59
4.4.2 Isotermas de adsorção em termos de q_r	60
4.4.3 Cinética de adsorção em termos de q_r	61
4.4.4 Termodinâmica de adsorção	61
4.4.5 Mecanismo de adsorção em termos de q_r	62

4.4.6 Determinação dos parâmetros dos modelos	63
4.5 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE	63
4.6 EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO.....	64
4.7 EXPERIMENTOS DE CISÃO ÁCIDA	65
4.8 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL BRUTO TRATADO (GBT).....	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL (GIPT E GB).....	68
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	74
5.3 TRATAMENTO DO GLICEROL INDUSTRIAL PRÉ-TRATADO (GIPT) POR ADSORÇÃO.....	75
5.3.1 Metodo da superfície de resposta (escolha do adsorvente).....	75
5.3.2 Validação da relação de Lamber-Beer para o sistema	80
5.3.3 Estudo do equilíbrio na adsorção (construção experimental das isothermas)..	82
5.3.4 Estudo cinético na adsorção	83
5.3.5 Termodinâmica de adsorção	88
5.3.6 Mecanismo de adsorção	91
5.3.7 Influência da viscosidade	92
5.4 TRATAMENTO DO GLICEROL BRUTO (GB) POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE	93
5.5 TRATAMENTO DO GB POR FLOCULAÇÃO	96
5.6 TRATAMENTO DO GB CISÃO ÁCIDA	103
6 CONCLUSÕES.....	108
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

O glicerol é um hidrocarboneto oxigenado que se encontra entre as doze substâncias químicas com maior potencial de serem convertidas em compostos base para produção de materiais com alto valor agregado (WERPY; PETERSEN, 2004). Embora existam diversas rotas para a obtenção do glicerol (TAHERZADEH et al., 2002; WANG et al., 2001), com o incentivo à produção de biocombustíveis para a diversificação da matriz energética no Brasil, o biodiesel vem ganhando papel de destaque e, conseqüentemente, a produção de glicerol como subproduto. Com a publicação da Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, o teor de biodiesel no diesel passou de 7% para 8% (m/m), e até 2019, este valor chegará a 10%, acarretando um aumento na produção de seu subproduto, que pela relação estequiométrica, é gerado numa quantidade equivalente a 10% em massa do biodiesel produzido (ATADASHI et al., 2011).

Devido às características da rota química utilizada na produção do biodiesel, o glicerol bruto obtido como subproduto deste processo apresenta um alto teor de impurezas, apresentando baixo valor de mercado, tornando-se um passivo para as unidades produtoras deste biocombustível. Os compostos encontrados como impurezas no glicerol são sais inorgânicos, sabão, álcool, traços de glicerídeos e pigmentos (HUNSOM; AUTTHANITC, 2013; MARTIN; FRANTISEK, 2009), formando uma mistura termodinamicamente complexa.

Uma série de operações podem ser utilizadas para purificação do glicerol, como mostrado em Ardi et. al (2015) e Luo et. al (2016). Dentre eles podem ser citadas a destilação à vácuo, troca iônica, tratamento químico e adsorção. Em todos os casos, as técnicas apresentam características positivas e negativas. A destilação à vácuo produz um glicerol com alta pureza, mas a um custo energético alto e baixo rendimento (YONG et al., 2001). A troca iônica produz glicerol com baixo teor de íons dissolvidos, mas gera grande quantidade de resíduo (BUSBY; GROSVENOR, 1952).

O tratamento químico do glicerol é bastante utilizado nas unidades produtoras de biodiesel, visto que é possível recuperar ácidos graxos que foram consumidos pela reação de saponificação e enviá-los para unidades de esterificação, aumentando a produção de biodiesel. Este tratamento acarreta em alto gasto de produtos químicos e o glicerol produzido nem sempre apresenta boa qualidade, pois o resultado é dependente da quantidade e do tipo de ácido ou base utilizado (MANOSAK et al., 2011; NANDA et al., 2014).

A extração com solvente foi utilizada na purificação do glicerol com certo êxito (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015). Esta operação parte da premissa que, por natureza, os contaminantes presentes no GB possuem propriedades relativamente diferentes. Os resíduos de ésteres e o resíduo de óleo apresentam polaridade mais baixas, enquanto que sabões e ácidos graxos, embora apresentem cadeias carbônicas longas, possuem em sua estrutura grupos carbonila e carboxila, que podem formar ligações mais fortes com o glicerol, tornando mais difícil sua remoção. Para isso, diferentes solventes orgânicos podem ser utilizados no tratamento do GB.

Além das técnicas comentadas, o desenvolvimento de técnicas ou materiais alternativos para a purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel é uma necessidade iminente. A operação de coagulação-floculação pode ser utilizada com este fim, uma vez que se estabeleça um floculante capaz de desestabilizar a mistura GB, formando micropartículas capazes de crescerem e sedimentarem. Assim, uma vez que não se encontra na literatura referências de aplicações dos floculantes tradicionais para este fim, a busca por materiais capazes de desestabilizar a mistura GB e flocular suas partículas ainda é insipiente, os floculantes à base de biopolímeros (como a quitina) apresentam como uma resposta promissora à esta questão.

A utilização da adsorção para o tratamento final do glicerol pré-tratado (GPT) com qualquer das técnicas citadas se mostra essencial para obtenção de um produto purificado (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; MANOSAK et al., 2011; HUNSOM; AUTTHANIT; 2013; NANDA et al., 2014). Devido a isso, a avaliação de adsorventes adequados, bem como o estudo detalhado do comportamento de equilíbrio de adsorção, assim como seu comportamento cinético e termodinâmico foram desenvolvidos para elucidar os fenômenos que regem esta operação. No que diz respeito a caracterização e reaproveitamento de recursos agropecuários, os estudos das técnicas de extração com solvente, da floculação com quitina e do tratamento químico, além do aprofundamento no conhecimento a respeito da operação de adsorção, contribuem na busca para uma solução mais rentável econômica e ecologicamente no processo de produção do glicerol, favorecendo sua aplicação tanto nos setores da alimentação humana como na produção de rações para criação de aves, suínos e ruminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito das operações de adsorção, extração com solvente, floculação e cisão ácida na remoção de contaminantes do glicerol, obtido por meio das reações de transesterificação nos processos de produção de biodiesel, em diferentes condições destes tratamentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

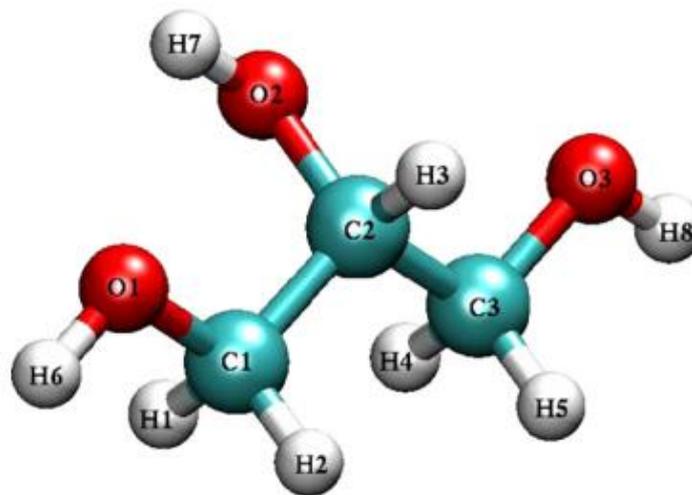
- Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes comerciais carvão ativado e terra ativada na remoção de impurezas do glicerol industrial pré-tratado (GIPT), obtido de uma unidade industrial produtora de biodiesel da região;
- Utilizando o adsorvente mais eficiente, desenvolver os estudos de equilíbrio, cinéticos e termodinâmicos da adsorção dos contaminantes presentes no GIPT, bem como a avaliação de seus mecanismos;
- A partir do glicerol bruto (GB), produzido em escala piloto pela reação de transesterificação, estudar a operação de extração via solvente na remoção dos contaminantes cinzas e MONG (matéria orgânica não glicerol) do GB produzido;
- Estudar a operação de floculação na remoção de cinzas e MONG do GB produzido, utilizando um flocoante obtido à base de quitina;
- Estudar a capacidade da operação de cisão ácida na remoção de cinzas e MONG do GB produzido;
- Comparar os efeitos das operações de extração com solvente, floculação e cisão ácida na remoção de cinzas e MONG do GB produzido;
- Purificar o glicerol bruto produzido e tratado (GBT) por adsorção utilizando carvão ativado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 GLICEROL

O glicerol (1,2,3-propanetriol, Figura 1) é um hidrocarboneto oxigenado da família dos álcoois. Este material possui excepcional utilidade com muitas áreas de aplicação. A chave para a versatilidade técnica desta substância é devido a uma combinação única de propriedades físicas e químicas, prontamente compatíveis com diversas outras substâncias como água, álcoois, ésteres etc., além de ser de fácil manuseio. Além disso, é uma substância não tóxica à saúde humana e ao meio ambiente (PAGLIARO; ROSSI, 2008; SDA, 1990).

Figura 1 – Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Blicek et al. (2005).

Na natureza, o glicerol é encontrado abundantemente sob a forma de triacilgliceróis (combinações químicas de glicerina e ácidos graxos), e também são conhecidos usualmente como triglicerídeos, que são os principais constituintes de quase todas as gorduras e óleos de origens animal e vegetal. Nas plantas se originam de carboidratos produzidos fotossinteticamente a partir de água e dióxido de carbono. Em animais, eles parecem ser formados através da assimilação de triglicerídeos presentes nos alimentos e através da biossíntese de outras substâncias alimentares, especialmente carboidratos (SDA, 1990).

3.1.1 Propriedades físicas do glicerol

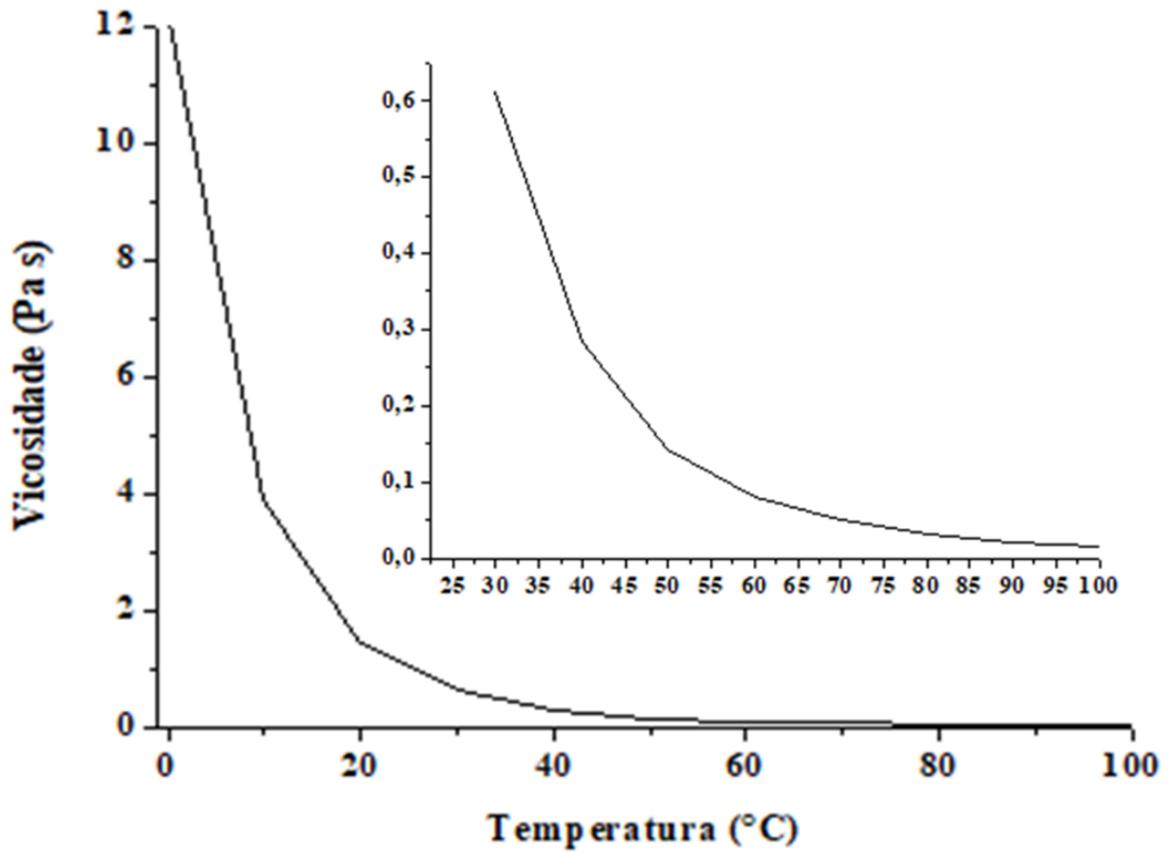
O conhecimento das propriedades físicas para utilização de compostos químicos na indústria é fundamental para o apropriado desenvolvimento dos processos. Dentre este conjunto de propriedades, algumas estão mais diretamente envolvidas quando se trata de análise e projeto de processos industriais. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas do glicerol, geralmente necessárias em tais atividades.

Tabela 1 – Propriedades físicas do glicerol.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa molar	92,09	g mol ⁻¹
Massa específica (25°C)	1262	kg m ⁻³
Ponto de fusão (a 1 atm)	17,8	°C
Ponto de ebulição (a 1 atm)	290	°C
Viscosidade (a 30°C)	939	cP
Temperatura de inflamação	177	°C
Temperatura de autoignição	370	°C
Calor específico (a 26°C)	218,6	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Calor padrão de formação	667,8	kJ mol ⁻¹
Calor de dissolução	5,8	kJ mol ⁻¹
Condutividade térmica	0,28	W m ⁻¹ K ⁻¹

Fonte: Incropera (1998); Perry (1999).

Dentre às propriedades apresentadas na Tabela 1, a viscosidade deve ser analisada com mais detalhes uma vez que interfere diretamente na eficiência dos processos, devido a sua alta variação com a temperatura. A Figura 2 apresenta a curva de viscosidade do glicerol como uma função da temperatura.

Figura 2 – Viscosidade do glicerol.

Adaptado de Takamura et al. (2012).

3.1.2 Aplicações industriais do glicerol

Quimicamente, o glicerol se encontra entre as doze substâncias com maior potencial de serem convertidas em compostos base para produção de materiais com alto valor agregado (WERPY; PETERSEN, 2004). Em termos de aplicações diretas, de fato possui mais de 1500 usos finais conhecidos (ARDI et al., 2015; KATRYNIOK et al., 2010; PAGLIARO; ROSSI, 2008). A Tabela 2 mostra em termos percentuais a distribuição dos usos do glicerol.

Tabela 2 – Aplicações industriais do glicerol.

Aplicações industriais	Valor (%)	
Fármacos;	18	
Cuidados pessoais;	16	
Polióis e poliéteres;	14	
Alimentos;	11	➔
Outros;	11	
Triacetinas;	10	Emulsificante
Resinas;	8	Espessante
Tabaco;	6	Estabilizador
Detergentes;	2	Gelificante
Celofanes;	2	Adoçante
Explosivos;	2	Conservante

Adaptado de Katryniok (2010).

No que se refere ao setor de alimentos, a glicerina bidestilada, com pureza superior a 99,8% é utilizada na produção de doces, bolos, sorvetes entre outros, devido a suas propriedades umectantes, solventes e amaciantes (TANGARÁ ALIMENTOS, 2018). Além disso, o glicerol pode ser utilizado na produção de ração para criação de suínos, aves e ruminantes (MENTEN et al, 2009; PEITER et al, 2016), como suplemento energético.

3.1.3 Produção do glicerol nas usinas de biodiesel

Existem diversas rotas para obtenção do glicerol, como por exemplo a fermentação microbológica (TAHERZADEH et al., 2002) e a síntese por rotas químicas como a oxidação do propileno (WANG et al., 2001). O glicerol também pode ser obtido como subproduto das reações de saponificação nos processos de produção de sabão, e das reações de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeias curtas nos processos de produção de biodiesel (HÁJEK; SKOPAL, 2010).

Com o incentivo à produção de biocombustíveis para a diversificação da matriz energética no Brasil, o biodiesel vem ganhando papel de destaque. A publicação da Lei nº

13.263, de 23 de março de 2016, fez com que o teor de biodiesel no diesel de petróleo passasse de 7% para 8% (em volume) e até 2019 este valor chegará a 10%. Este incentivo causou um crescimento na produção do biocombustível de 367% nos últimos 10 anos. No ano de 2017, a produção de biodiesel foi de 4,3 milhões de metros cúbicos, valor 22% maior que no ano de 2016 (Anuário 2018 – ANP).

Nas unidades produtoras de biodiesel, o glicerol é um subproduto, sendo este gerado numa quantidade equivalente a 10% em massa do biodiesel produzido (ATADASHI et al., 2011). Assim, em 2017, a produção de glicerol no Brasil, no setor do biodiesel, foi de 374,5 mil metros cúbicos (Anuário 2018 – ANP). Como o mercado de glicerol acompanha a ascensão da produção de biodiesel, uma vez que ambos estão diretamente relacionados (BARROS, 2008), a produção deste subproduto só tende a aumentar.

A principal matéria prima utilizada para a produção do biodiesel no Brasil é o óleo de soja, representando cerca de 80% do total, seguido por gordura animal, que representa 16% do total de matéria prima utilizada. Dessa forma, o setor agroindustrial, responsável pelo processamento de grãos, se tornou responsável por quase a totalidade da produção deste biocombustível (ANP, Anuário 2018; BIODIESELBR, 2014). Uma vez que a indústria alimentícia é responsável por grande parte da produção e também do consumo do glicerol (Tabela 2), passa a este setor também a responsabilidade pela qualidade deste composto em todos os níveis produtivos (da matéria prima ao produto acabado). Entretanto, a qualidade do glicerol produzido nas usinas de biodiesel não permite sua aplicação direta, assim, este produto acaba se tornando um passivo para as unidades produtoras e seu acúmulo nos estoques pode gerar problemas a produção do produto principal.

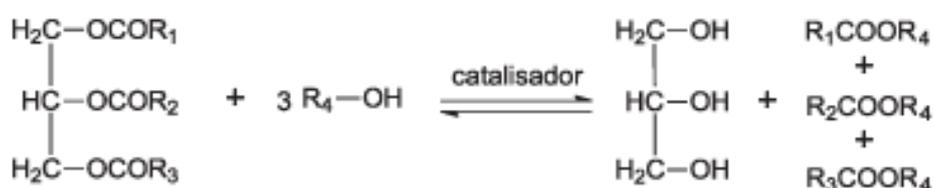
3.1.4 Qualidade do glicerol nas usinas de biodiesel

O glicerol produzido nas usinas de biodiesel não sai puro do processo e desta forma não encontra colocação no mercado, gerando um passivo para as unidades produtoras. As impurezas presentes na corrente de glicerol são características da rota catalítica alcalina promovida em meio homogêneo. Esta rota de reação é atrativa, pois os catalisadores alcalinos, como NaOH e NaCH₃O, são os que apresentam maior atividade e seletividade às reações desejadas (KNOTHE et al., 2005). A Figura 3 mostra a reação de transesterificação e também a de saponificação, que é principal reação paralela e cujo produto permanece, preferencialmente, na corrente do glicerol.

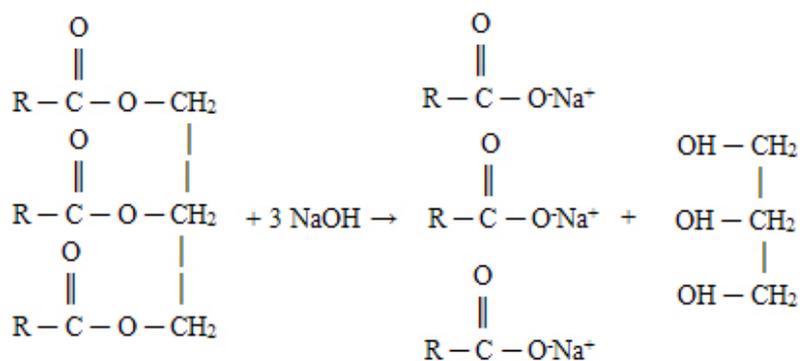
As impurezas presentes no glicerol industrial forma com ele uma mistura de natureza termodinâmica complexa (SILVEIRA JR. et al., 2018). Diferentes compostos orgânicos (sabões, ésteres e ácidos graxos), além de íons inorgânicos provenientes do catalisador, água e o álcool em excesso utilizado na reação, formam uma mistura homogênea, e as técnicas industriais clássicas de separação não parecem ser economicamente atrativas para o setor (DHABHAI et al., 2016; HUNSOM; AUTTHANITC, 2013; LUO et al., 2016; MANOSAK et al., 2011; MARTIN; FRANTISEK, 2009).

De fato, a corrente de glicerol passa por um pré-tratamento visando recuperar o álcool reacional, o qual é utilizado em excesso, e também ácidos graxos, que serão posteriormente reciclados ao processo. A recuperação do metanol é feita por destilação, enquanto que os ácidos graxos são recuperados por tratamento químico, seguida por evaporação (KNOTH et al., 2005).

Figura 3 – Reação de: (a) transesterificação, e (b) saponificação dos triacilgliceróis.



(a)



(b)

Como a intenção dos tratamentos por destilação e químico visa recuperar matérias primas para o processo, o glicerol resultante destas operações possui ainda uma carga bastante

elevada de impurezas (80 a 90 % de glicerol). Este material é conhecido no mercado como glicerina loira, produto cuja cotação em dezembro de 2018 estava em R\$ 1400,00 por tonelada, ao passo que a glicerina bidestilada estava custando R\$ 3100,00 por tonelada (CRC - Produção de Biocombustíveis para a agricultura Familiar, 2018).

3.1.5 Purificação do glicerol

O glicerol obtido industrialmente possui uma concentração na faixa de 70 a 90% (m/m) e com isso apresenta um baixíssimo valor de mercado, além de não ser favorável sua utilização direta em outros processos. Para que o glicerol possa ser aplicado aos diversos setores que dele se utilizam, é necessário que este passe por um processo de purificação. A seguir estão descritas as principais operações utilizadas na purificação do glicerol.

Destilação a vácuo

Dentre as operações utilizadas para o processo de purificação do glicerol a mais utilizada é a destilação a vácuo. Esta operação apresenta a vantagem de ser muito utilizada no setor industrial, e assim apresentar um *know-how* superior às demais operações. Entretanto, os resultados apresentados na literatura referente à utilização desta operação para a purificação do glicerol são variados. Luo et al. (2016) relatam que com esta operação é possível obter um produto com grau de pureza na faixa de 99,5% (m/m), mas que esta operação é economicamente desfavorável. Além disso, ela é executada utilizando temperaturas na faixa entre 150°C e 200°C, o que pode gerar a degradação térmica do glicerol. No trabalho de Yong et.al (2001), foram avaliadas diferentes condições de operação para purificação do glicerol utilizando esta operação. O melhor resultado obtido foi um glicerol contendo 97,5% (m/m) de pureza, com baixo teor de cinzas (0,02%) e umidade (0,4%) e a maior parte das impurezas remanescentes foi constituída por monoglicerídeos. Outro fator importante evidenciado neste trabalho é o rendimento bastante baixo desta operação, não ultrapassando os 45% da massa de glicerol alimentada, além do produto principal apresentar um pH inferior a 4,0 após a destilação. Também, esta operação gera um resíduo concentrado e sais, além de conter a maior parte do material de interesse.

Troca iônica

Outra operação utilizada para a remoção de impurezas do glicerol é a troca iônica. A troca iônica é uma técnica bastante interessante quando o objetivo está na remoção de íons

dissolvidos e materiais que apresentam sítios polares em sua estrutura, como os ácidos graxos presentes no glicerol. Realmente, esta operação foi aplicada industrialmente em 1952 (BUSBY; GROSVENOR 1952) para purificar glicerol proveniente da fabricação de sabões. Neste trabalho foi relatado que esta planta produziu um glicerol com grau de pureza entre 98 e 99% (m/m), e com um custo operacional inferior à destilação a vácuo. Entretanto, esta operação utiliza grande quantidade de insumos e gera uma quantidade significativa de rejeitos devido à necessidade de se regenerar as resinas, além da necessidade de reposição deste material periodicamente (LUO et al., 2016). Estas características fazem com que esta operação seja viável apenas em plantas de pequena escala (ARDI et al., 2015), e quando o interesse é se obter um glicerol grau industrial. Quando o objetivo é um produto com grau de pureza adequado para aplicações especiais, como no caso da indústria de alimentos e farmacêutica, é necessário um polimento posterior à troca iônica.

Utilização de membranas

A utilização de membranas para a remoção das impurezas do glicerol também foi discutida (ARDI et al., 2015; LUO et al., 2016). Esta tecnologia apresenta as vantagens de baixo consumo energético, fácil operação e gera uma quantidade significativamente baixa de resíduos (LUO 2016), entretanto, esta tecnologia está em fase inicial para esta aplicação. Dhabhai et al. (2016), utilizando como matéria prima o glicerol bruto proveniente de uma unidade de produção de biodiesel, verificaram que a utilização de membranas apresentou resultados promissores. Neste trabalho, os autores obtiveram um produto com grau de pureza em torno de 97,5% (m/m), contendo um teor de umidade igual a 2,0% e cinzas abaixo de 1%. Entretanto, este resultado reflete o tratamento da amostra que passou pela membrana e em sequência por um leito de carvão ativado, e assim não evidencia o real efeito da membrana na purificação. Ardi et al. (2015) comentaram que, em geral, o grau de pureza do glicerol obtido pelo processo de separação por membranas pode alcançar 99% (m/m).

Tratamento químico

O tratamento químico é geralmente o primeiro a ser empregado. Nas unidades industriais de produção de biodiesel, o tratamento químico tem como única finalidade recuperar ácidos graxos não reagidos e direcioná-los para unidades de esterificação, aumentando o rendimento do processo (KNOTHE et. al 2005). Este tratamento é responsável pelo aumento significativo da quantidade de íons dissolvidos no glicerol, pois consiste na adição de um ácido inorgânico ao meio, diminuindo o pH para uma faixa de 1 a 3. Isto é feito

pois os ácidos graxos encontram-se na forma de sabões, que são solúveis na corrente do glicerol. Com a diminuição do pH, o contra-íon desfaz a ligação com o ácido graxo, que volta a sua forma molecular e separa-se do glicerol formando uma fase superior. Neste ponto é importante mencionar que a corrente de glicerol apresenta uma grande quantidade de água e um pouco de álcool, o que favorece a separação dos ácidos graxos devido à viscosidade do meio ser menor. Entretanto, esta água é proveniente da lavagem do biodiesel e com isso carrega todo o catalisador remanescente no biodiesel e um pouco de glicerol. Após a separação dos ácidos graxos, a corrente que contém o glicerol necessita ser neutralizada, e com isso mais íons são adicionados ao meio.

Adsorção

Todas as técnicas apresentadas até o momento foram aplicadas com relativo sucesso para a purificação do glicerol, sendo capazes de remover a maior parte das impurezas presentes neste. Entretanto, sempre que o interesse foi elevar o grau de pureza do glicerol aos níveis de mercado farmacêutico ou alimentício, foi necessária a utilização da adsorção para remoção das impurezas remanescentes (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; DHABHAI et al., 2016; HUNSOM; AUTTHANIT, 2013; MANOSAK et al., 2011).

A adsorção é uma operação de simples aplicação e com alta eficiência na remoção de compostos solúveis, como os íons e os pigmentos presentes no glicerol. Contreras-Andrade et al. (2015) utilizaram o carvão ativado após as etapas de extração para obter um glicerol com até 99,5% (m/m) de pureza. Manosak et al. (2011) também utilizaram o carvão após suas etapas de tratamentos químicos para obter um glicerol mais puro. Hunsom e Autthanit (2013) ativaram quimicamente o carvão visando melhorar sua capacidade na remoção de íons e pigmentos no glicerol. Neste trabalho os autores conseguiram reduções consideráveis nos teores de íons, rebaixando estes valores de 30% para 4% em um dos casos.

Aqui é importante mencionar que em todos os casos a quantidade de carvão ativado necessária para a remoção requerida das impurezas é bastante elevado. Manosak et al. (2011) utilizaram 4.0% e 20% (m/m) de carvão em relação a quantidade de material tratado. Hunsom e Autthanit (2013) utilizaram uma proporção de 6,5% (m/m) de adsorvente em relação à massa de glicerol tratado, e Contreras-Andrade et al. (2015) utilizaram proporções entre 1% e 5% (m/m) de carvão no tratamento final do glicerol. Estas quantidades são muito superiores às utilizadas convencionalmente nas operações de adsorção, onde o adsorvente é utilizado na faixa de mg L^{-1} . Mesmo quando comparado a processos que utilizam maior quantidade de adsorvente, como no caso da clarificação de óleos vegetais e animais, que

necessitam de quantidades em torno de 1% (m/m), as quantidades de adsorvente empregadas na purificação do glicerol são expressivas.

Neste item é importante mencionar que foram tratadas as operações convencionais e seus resultados no tratamento do glicerol. Nos próximos itens serão discutidas as operações utilizadas neste trabalho que são a adsorção, extração com solvente, floculação e tratamento químico.

3.2 ADSORÇÃO

3.2.1 Conceitos gerais

A adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende das condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato (MYER, 2004). Isso se dá devido à existência de forças não balanceadas na superfície do sólido, que causam a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente sólido (RUTHVEN, 1984).

Com relação ao mecanismo global da adsorção podem ser observadas três etapas distintas. Primeiramente ocorre a migração do adsorbato para a superfície do adsorvente. Esta etapa é mais rápida, ocorrendo em poucos minutos. Em um segundo momento ocorre o transporte do adsorbato para o interior dos poros do adsorvente por difusão, sendo esta a etapa mais lenta, podendo alcançar horas para se completar. A terceira etapa está relacionada à ligação do adsorbato aos sítios de ligação no adsorvente (adsorção propriamente dita) e este tempo não é significativo (MCKAY, 1996). A Figura 4 apresenta de forma esquemática o mecanismo de adsorção.

Com relação as formas de ligação entre adsorvente e adsorbato, é possível observar dois tipos de comportamento, a adsorção física e a adsorção química. Na adsorção física, a interação entre adsorvente e adsorbato ocorrem por ligações tipo van der Waals, que são de natureza molecular e relativamente mais fracas. A adsorção química é caracterizada pela formação de ligações química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente.

Segundo Ruthven (1984), algumas características possibilitam distinguir a adsorção física da adsorção química, de acordo com Çeçen e Aktas (2012) são elas:

1° - *Energia de adsorção*: devido à natureza da interação, a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato são menores na adsorção física do que na química. Quando a

entalpia média de adsorção é menor que 40 kJ mol^{-1} , a adsorção se dá por interações predominantemente físicas, caso contrário, a adsorção é predominantemente química.

2° - *Presença de sítios específicos*: A presença de sítios específicos é característica da adsorção química. As ligações covalentes, de hidrogênio e dipolo-dipolo são exemplos de interações que ocorrem em sítios específicos do adsorbato e do adsorvente, e são ligações de alta energia o que corrobora com o item 1°. Na adsorção física não estão presentes sítios de ligação e as interações ocorrem sobre toda a superfície do adsorvente.

3° - *Formação de múltiplas camadas*: A formação de múltiplas camadas de adsorbato sobre o adsorvente ocorre quando a superfície deste está totalmente preenchida pelo adsorbato. A partir deste momento, o adsorbato começa a se depositar sobre ele mesmo, formando uma nova camada. Este tipo de fenômeno só ocorre quando a natureza da adsorção é física, pois o adsorbato pode se ligar a ele mesmo. Na adsorção química, quando a superfície do adsorvente é totalmente preenchida, não sobram sítios para novas ligações e dessa forma, neste tipo de adsorção só ocorre a formação de uma camada.

4° - *Dissociação do adsorbato*: Na adsorção física não ocorre a dissociação do adsorbato, ao passo que na adsorção química pode ou não ocorrer esta dissociação.

5° - *Influência da temperatura*: Em sistemas líquidos, a solubilidade do adsorbato aumenta com a temperatura assim como a pressão de vapor em sistemas gasosos. Devido a isso, a adsorção física é favorecida a temperaturas relativamente baixas, ao passo que a adsorção química pode ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas e mesmo ser favorecida, em certos casos, em temperaturas mais elevadas.

6° - *Outras considerações*: Em geral a adsorção física é rápida, reversível e ocorre sem a transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato. A adsorção química é em geral mais lenta, irreversível e ocorre a transferência de elétrons na formação da ligação entre adsorvente-adsorbato.

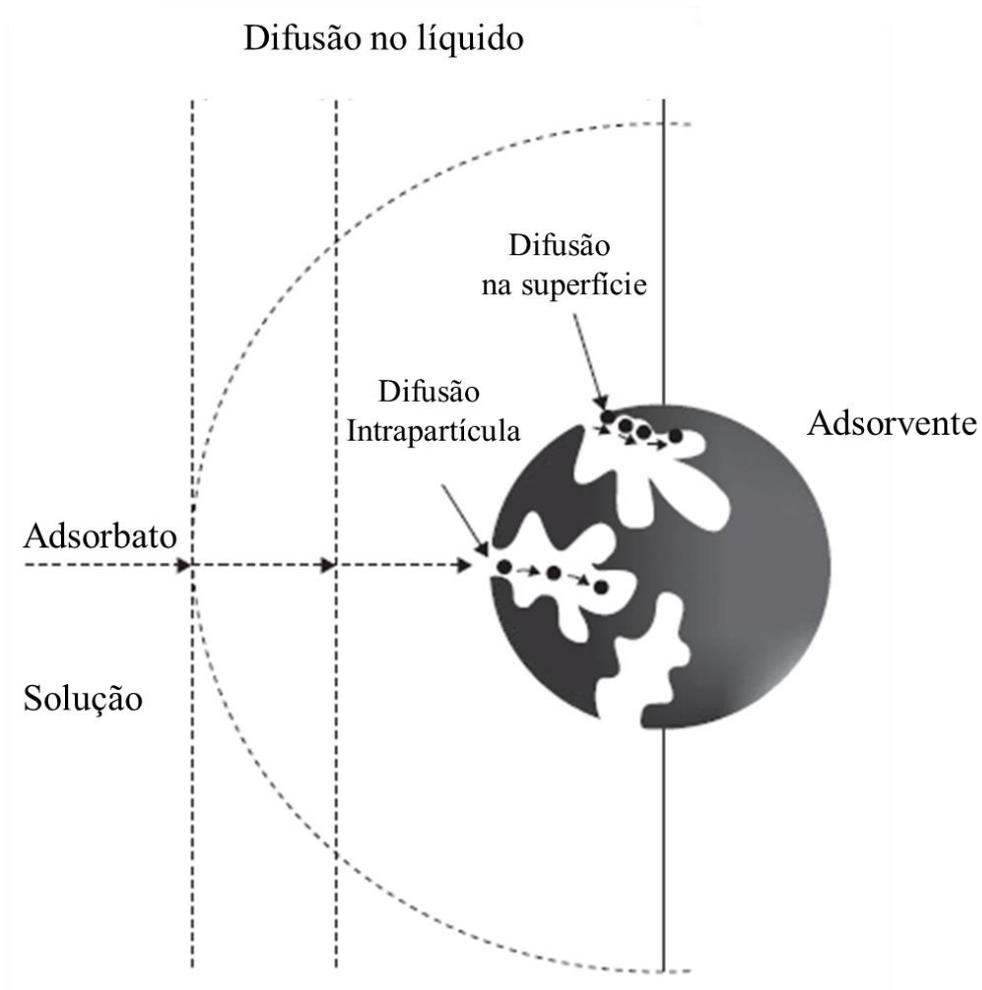
Para que a operação de adsorção seja utilizada de forma adequada, é importante o estudo da relação entre as quantidades adsorvidas com os parâmetros característicos do processo e a descrição dessa dependência sobre uma base teórica. Na prática, o referencial teórico para adsorção consiste em três elementos principais: equilíbrio, cinética e a dinâmica de adsorção. Assim, suas características cinéticas e termodinâmicas, bem como os mecanismos de transferência de massa, devem ser elucidadas (WORCH, 2012). Para meios no

qual o fluido é um líquido, o estudo de equilíbrio descreve a dependência da quantidade adsorvida com a composição do sistema (concentração de adsorbato e quantidade de adsorvente), a temperatura e a pressão.

$$\psi = f(n_i, T, P) \quad (1)$$

onde ψ é a quantidade adsorbato adsorvida, n_i é a quantidade total de cada componente no sistema, T é a temperatura e P é a pressão.

Figura 4 – Mecanismos de adsorção.



Adaptado de Çeçen; Aktas (2012).

Em sistemas líquidos a influência da pressão (para pressões moderadas) sobre as propriedades do sistema pode ser desprezada (PROUSNITZ et al., 1986; SANDLER, 2006). Além disso, por uma questão de simplicidade, as relações de equilíbrio são tipicamente

consideradas a temperatura constante (WORCH, 2012). Com estas considerações, chega-se a Equação 2.

$$\psi = f(n_i) \quad (T = \text{constante}) \quad (2)$$

A cinética de adsorção descreve a dependência desta operação com o tempo, ou seja, relaciona o aumento da carga de adsorbato na superfície do adsorvente com o tempo ou, alternativamente, relaciona a diminuição da concentração do adsorbato na solução em função do tempo.

$$\psi = f(t) \quad (3.a)$$

$$\psi = C(t) \quad (3.b)$$

onde C é a concentração de adsorbato na solução e t é o tempo.

A quantificação da distribuição entre as fases dos componentes envolvidos na adsorção é expressa em termos da capacidade de adsorção (q), mostrada na Equação 4.

$$q = \frac{(C_o - C)V}{m_{ad}} \quad (4)$$

onde C_o e C são as concentrações de adsorbato antes e após a adsorção, respectivamente, V é volume de fluido e m_{ad} é a massa de adsorvente. Nos estudos de equilíbrio C representa a concentração do adsorbato no equilíbrio (C_e) e no estudo cinético C representa a concentração de adsorbato no tempo t (C_t).

3.2.2 Adsorventes

As principais características de um adsorvente são a sua área superficial específica, sua porosidade e seu diâmetro de poro. Em alguns casos, o adsorvente pode apresentar sítios quimicamente ativos, que conferem a ele seletividade a certos tipos de compostos (as resinas de troca iônica e o carvão, quando quimicamente ativados, encontram-se neste grupo). Estas propriedades estão diretamente relacionadas com a capacidade de um adsorvente remover o composto desejado.

Os adsorventes podem ser classificados de acordo com o diâmetro de poros do material. A Tabela 3 apresenta, segundo a IUPAC, a classificação dos adsorventes de acordo com a faixa de tamanho de poros (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

Tabela 3 – Classificação dos materiais por diâmetro de poros (d_p).

Classificação	Diâmetro de poros (μm)
Macroporos	$d > 50$
Mesoporos	$50 > d > 2$
Microporos	$d < 2$

Fonte: Çeçen; Aktas (2012).

Existem uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como adsorvente, e três deles estão descritos a seguir.

Carvão ativado

Como apresentado no item 3.1.5.5, o carvão ativado é um adsorvente amplamente utilizado na purificação do glicerol. Este material apresenta composição semelhante a do grafite mas com uma estrutura aleatória e amorfa. O carvão ativado é um material microporoso que apresenta excelente capacidade de remoção devido à sua alta área superficial e presença de sítios de diferente natureza em sua superfície (ÇEÇEN; AKTAS, 2012). As características de cada tipo de carvão dependem de sua origem e do tratamento dado à matéria prima. Geralmente, a ativação física requer alta temperatura e maior tempo de ativação em comparação com ativação química. No entanto, na ativação química, é necessário que o material seja lavado devido ao uso de agentes químicos. O produto formado por ambos os processos apresenta área superficial bastante significativa, variando de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ até $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CATALDO et al., 2016; GUPTA; SUHAS, 2009). Também é um material pouco seletivo, composto basicamente por carbono e hidrogênio, o que permite ligações tipo van der Waals com substâncias apolares.

Terra ativada

A terra ativada é amplamente utilizada na despigmentação de óleos vegetais. Este material é composto principalmente por argilo-minerais e sua superfície é ativada por tratamento ácido (POHNDORF et al., 2016). Segundo Patrício et al. (2014), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade,

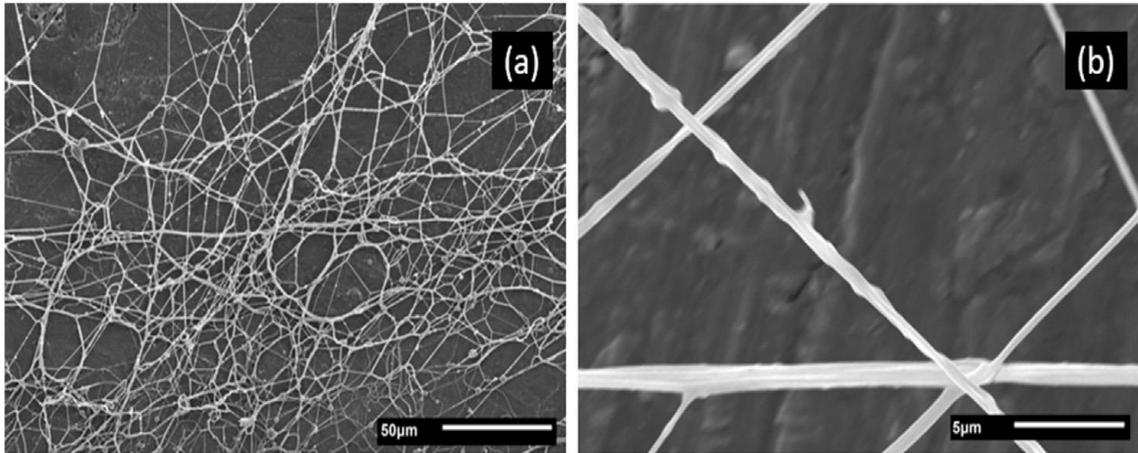
quando umedecido com água. A área superficial deste material depende de sua natureza e tratamento dado ao mesmo. Estudos mostram que este valor pode variar de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LIU et al., 2008; POHNDORF et al., 2016; WORASITH et al., 2011). Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Diferentes tipos de argilo-minerais, como a bentonita, atapulgita e sepiolita, apresentam bons resultados quando utilizadas para remoção de pigmentos em óleos de soja e arroz (LIU et al., 2008; WORASITH et al., 2011). Estes adsorventes também foram utilizados para remoção de corantes alimentícios com relativo sucesso (DOTTO et al., 2011)

Bioadsorventes

Os bioadsorventes são materiais de natureza orgânica produzidas nos processos biológicos. Este material pode ser utilizado em sua forma natural ou transformado através de reações químicas, como é o caso da celulose (OLIVEIRA et al., 2018), quitina e da quitosana (DOTTO et al., 2011). Quando se trata de materiais a serem utilizados como adsorventes, alta área superficial e porosidade são características que melhoram consideravelmente o desempenho destes materiais. As nanofibras são materiais que possuem alta relação área-volume, sendo aproximadamente dois terços maior do que em nanopartículas do mesmo diâmetro, com base em uma quantidade igual de material. As nanofibras têm muitas vantagens competitivas em relação às nanopartículas. Eles são muito mais fáceis de produzir e manipular. Nanofibras também podem ter diâmetros finos (variando de submicrômetros a vários nanômetros), alta porosidade, interconexão, espaço intersticial em microescala, flexibilidade em funcionalidades superficiais e propriedades mecânicas superiores. Todas essas características mostram que as nanofibras são materiais excelentes em aplicações de biotecnologia e engenharia ambiental (HUANG et al. 2003; RAMAKRISHNA et al. 2006; YI e PAPAETHYMIOU 2013).

Farias et al. (2018) demonstraram que a quitosana possui boa afinidade com os pigmentos do glicerol. Neste trabalho foram utilizados a quitosana na forma de pó, filme e nanofibra composta por quitosana/óxido de etileno para polimento de uma amostra de glicerol pré-tratado, obtido de uma unidade produtora de biodiesel. As nanofibras de quitosana/óxido de etileno, devido à sua alta área superficial, apresentou capacidade de remoção dos pigmentos duas vezes e meia maior que a do filme e quatro vezes maior que a do pó. A Figura 5 apresenta imagem de microscopia eletrônica das nanofibras de quitosana/óxido de etileno.

Figura 5 – Nanofibras de quitosana em diferentes escalas: (a) $\times 500$, e (b) $\times 5000$.



Fonte: Farias et al. (2018)

3.2.3 Isotermas de adsorção (Equilíbrio)

O estudo do equilíbrio em processos de adsorção fornece informações importantes para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório. Nos processos de adsorção, o equilíbrio é estabelecido quando as concentrações do adsorbato na fase líquida e na fase sólida não se alteram com o passar do tempo. Esse comportamento é estudado pela determinação experimental, mantida à temperatura constante, da distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase sólida, no equilíbrio. O comportamento isotérmico da adsorção pode ser expresso usando modelos matemáticos denominados de isotermas de adsorção (RUTHVEN, 1984).

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a capacidade de adsorção, q (massa adsorvida/massa adsorvente) versus a concentração residual do adsorbato em solução no equilíbrio C_e , sob determinadas condições experimentais (GEANKOPLIS, 1993). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) pode ser determinada pela Equação 5.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_{ad}} \quad (5)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção no estado de equilíbrio.

Isoterma de Henry

A isoterma de Henry é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme e a solução diluída, para que as moléculas estejam quase sem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorbato na fase fluida e a quantidade de adsorbato na fase sólida é linear, com uma constante de proporcionalidade chamada de constante de equilíbrio de Henry (K_H), e pode ser representada pela Equação 6.

$$q_e = k_H(C_e) \quad (6)$$

onde k_H é a constante de equilíbrio de Henry.

Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 7 (RUTHVEN, 1984; ZHANG Z et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

sendo, q_m a máxima capacidade de adsorção na monocamada, k_L a constante de Langmuir. Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 9) (RUTHVEN, 1984; ZHANG Z et al., 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

sendo, k_F a constante de Freundlich e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

3.2.4 Cinética de adsorção

O estudo do comportamento cinético é de fundamental importância em um processo de adsorção. Este estudo fornece informações sobre os fatores que influenciam na taxa de adsorção, controlando assim a eficiência do processo (AKSU, 2005; CRINI; BADOT, 2008; HO; MCKAY, 1998). A capacidade de adsorção (q_t) é definida pela Equação 10:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m_{ad}} \quad (10)$$

onde C_o é a concentração inicial do adsorbato, C_t a concentração de adsorbato em solução no tempo t , V é o volume da solução e m_{ad} é a massa de adsorvente utilizado.

Em relação à adsorção de íons metálicos e pigmentos de natureza orgânica, os modelos cinéticos mais utilizados são os chamados modelos de adsorção-reação. Neste grupo de modelos estão os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de Elovich (QIU et al., 2009).

O modelo de pseudoprimeira ordem assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 11 (RUTHVEN, 1984):

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

onde q_1 é a capacidade máxima de adsorção, k_1 é a constante cinética do modelo de pseudoprimeira ordem e t é o tempo.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa e, geralmente, é adequado em processos de

quimissorção (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 12 (RUTHVEN, 1984):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (12)$$

onde q_2 é o valor da capacidade de adsorção e k_2 é a constante cinética de segunda ordem.

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 13 (RUTHVEN, 1984; WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (13)$$

onde a é a velocidade inicial devido $(dq/dt) = a$, quando $q_t=0$, e b é a constante de dessorção do modelo de Elovich (ROBERTO et al., 2013).

O efeito da temperatura de adsorção sobre a taxa de adsorção é avaliada através da relação de Arrhenius (Equação 14) (DOGAN; ALKAN, 2003).

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

onde k é a constante da taxa de adsorção associado à velocidade da adsorção, A o fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta (K).

3.2.5 Termodinâmica de adsorção

As operações e processos de separação são dirigidos pelas propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos. A termodinâmica é a parte da ciência que estuda um determinado sistema a partir de um conjunto específico de propriedades interdependentes, e que não dependem dos processos pelos quais determinado sistema foi submetido (SANDLER, 2006; PAUSNITZ et al., 1986; SMITH et al., 2007). Estas propriedades são chamadas de propriedades de estado e no estudo da adsorção são fundamentais para, juntamente com o comportamento cinético, estabelecer as condições favoráveis à utilização da adsorção. Assim,

a partir da avaliação termodinâmica de um sistema é possível determinar as relações entre a composição das fases em equilíbrio com a pressão e temperatura do sistema. É possível também determinar a quantidade de energia envolvida na operação.

Termodinamicamente, o estado de um sistema pode ser descrito pelas relações fundamentais para os potenciais termodinâmicos, sendo a energia livre de Gibbs (G) um destes potenciais. Em fenômenos de superfície, a energia livre de Gibbs não é somente uma função da temperatura, pressão e composição, como também é função dessa superfície (A).

Assim, a variação da energia livre de Gibbs nas operações de adsorção está representada pela Equação 15.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (15)$$

onde S é a entropia, V é o volume, μ é o potencial químico e σ é a energia livre da superfície, também chamada de tensão superficial (Equação 16) (WORCH, 2012).

$$\frac{dG}{dA} = \sigma \quad (16)$$

Quando a adsorção acontece, a energia livre da superfície é reduzida de seu valor inicial σ_{ss} (tensão superficial na interface solvente-sólido) para um valor σ_{as} (tensão superficial na interface solução de adsorbato-sólido). A diferença entre σ_{ss} e σ_{as} depende das quantidades envolvidas, e é chamada de *spreading pressure* ou pressão de espalhamento (Equação 17).

$$\sigma_{ss} - \sigma_{as} = \pi > 0 \quad (17)$$

onde π é a pressão de espalhamento.

A relação fundamental de Gibbs (Equação 15) e a relação da pressão de espalhamento com a carga de adsorvente são a base para os principais modelos aplicados a adsorção (WORCH, 2012; RUTHVEN, 1984).

Algumas conclusões sobre o calor de adsorção podem ser alcançadas analisando à energia livre de adsorção e sua relação com a entalpia e entropia de adsorção. Um pré-requisito para que um determinado processo seja espontâneo é que sua energia livre diminua durante o processo, isto é, que sua variação seja negativa ($\Delta G < 0$) (RUTHVEN, 1984; SANDLER, 2006; SMITH et al., 2007; WORCH, 2012). Frente ao exposto, a Equação 15 para o processo de adsorção torna-se:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0 \quad (18)$$

onde o subíndice *ads* indica a variação global da propriedade no processo de adsorção.

A variação de entropia está relacionada com o grau de desordem do sistema. Tipicamente, a imobilização do adsorbato na superfície do adsorvente leva a uma ordenação do sistema e, conseqüente, a redução de sua entropia ($\Delta S_{ads} < 0$). Devido a isso, o segundo termo da Equação 18 possui valor positivo, e a única forma do valor de ΔG_{ads} ser menor que zero é o processo ser exotérmico ($\Delta H_{ads} < 0$) (SILVEIRA JR. et al., 2018; WORCH, 2012). Exceções podem ocorrer quando há dissociação do adsorbato ou em casos a dessorção de compostos é maior que a adsorção. A remoção de certos tipos de íons são exemplos onde isso ocorre (FRANTZ et al., 2017).

A variação da energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}) pode ser calculada pela Equação 19.

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (19)$$

onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico. As variações de entalpia (ΔH_{ads}) e de entropia (ΔS_{ads}) de adsorção podem ser determinadas utilizando a Equação 20, que apresenta a relação de Van't Hoff (CADAVAL et al., 2015; CHEN et al., 2014; DOTTO et al., 2013; FU et al., 2015; LIU, 2009; MILONJIĆ, 2007; RUTHVEN, 1984).

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (20)$$

O calor isostérico (ΔH_a), ou calor envolvido na adsorção, é um importante parâmetro termodinâmico utilizado para elucidar a natureza da adsorção de pigmentos. Esta propriedade pode ser obtida a partir da Equação 21, derivada da equação de Clausius–Clapeyron adaptada para adsorção de compostos em solução (BAYRAK, 2003).

$$\frac{\partial \ln C_e}{\partial T} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad (21)$$

Integrando a Equação 21 e assumindo que o calor isostérico é independente da temperatura, obtém-se o calor isostérico de adsorção para cada concentração de pigmentos no equilíbrio (Equação 22).

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L \quad (22)$$

onde L é uma constante de integração.

3.2.6 Mecanismos de adsorção

Os mecanismos envolvidos na adsorção são: convecção na solução, difusão intrapartícula e reação química (RUTVHEN, 1984). A elucidação destes mecanismos é de fundamental relevância para verificar de que maneira ocorrem as interações entre o adsorvente e o adsorbato (CRINI; BADOT, 2008; RUTHVEN, 1984).

Para identificar estes mecanismos de transferência de massa, geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris (1963). Segundo estes autores, construindo um gráfico da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo é possível a identificação de diferentes porções lineares, sendo que cada uma delas representa um mecanismo distinto de transferência de massa.

A primeira porção linear pode ser atribuída ao mecanismo de transferência de massa externo, e a segunda é relativa à difusão intrapartícula. O modelo de Weber e Morris está apresentado na Equação 23:

$$q_t = k_d t^{1/2} + D \quad (23)$$

onde k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula e D é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

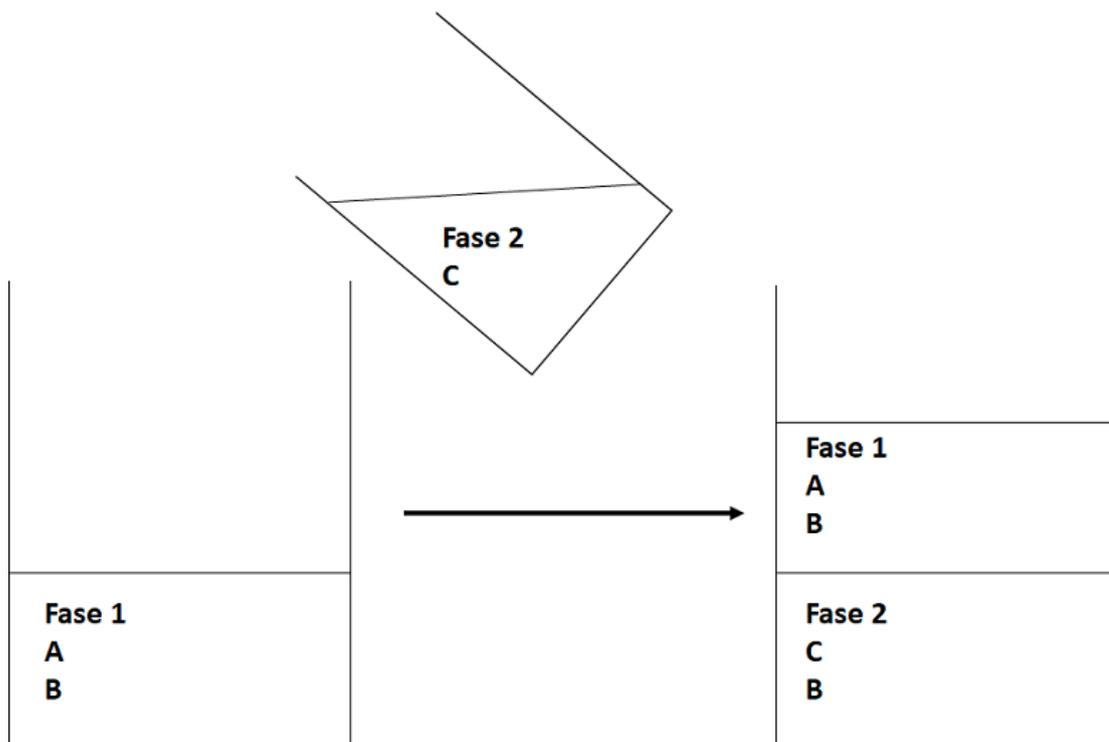
3.3 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

Em baixas pressões, todos os gases são mutuamente solúveis em todas as proporções, porém o mesmo não pode ser dito para líquidos. Pois, o estado de equilíbrio de muitas misturas líquidas binárias, em certas faixas de temperatura e composição, são duas fases líquidas estáveis de composições diferentes, ao invés de uma única fase líquida (SANDLER, 2006). Quando a intenção é separar um ou mais componentes de uma mistura, a mistura pode ser colocada em contato com uma outra fase. Quando a fase adicional é sólida, a operação é chamada de adsorção, mas quando a fase adicional é líquida, a operação é chamada de extração (GEANKOPLIS, 1993). Na extração líquido-líquido as duas fases devem possuir propriedades diferentes e, principalmente, não serem solúveis uma na outra. Desta forma, um ou mais componentes da mistura irão migrar para a fase adicional (FOUST et al., 1982).

Tomando como base uma mistura binária formada por um solvente A e um soluto B compondo a fase 1, e um outro solvente C. Considerando que o solvente C seja insolúvel ou pouco solúvel em A, mas que o soluto B seja mutuamente solúvel em A e C, esta mistura pode ser colocada em contato com o solvente C, de forma que o soluto B irá se distribuir nas duas fases. A Figura 6 mostra esquematicamente a operação de extração líquido-líquido.

A eficiência da operação de extração líquido-líquido depende da quantidade com que o componente desejado migra de uma fase para outra, e o interesse pode estar na obtenção de um componente valioso da mistura ou em remover um contaminante da mesma. A distribuição dos componentes entre as fases depende de fatores como temperatura, condição de mistura e tempo de contato. Também depende da natureza física do solvente, principalmente sua polaridade (GEANKOPLIS, 1993; SANDLER, 2006).

Figura 6 – Operação de extração.



Na Figura 6, se as fases 1 e 2 são postas em contato por tempo suficiente o sistema atinge o equilíbrio, e a distribuição dos componentes nas duas fases é expressa pela constante de partição K_B , representada para o soluto B da mistura pela Equação 24.

$$K_B = \frac{w_B^2}{w_B^1} \quad (24)$$

onde w_B^2 é a fração mássica do componente B na fase 2 e w_B^1 é a fração mássica do componente B na fase 1.

Em sistemas reais, comumente os solventes migram parcialmente entre as fases e para a total compreensão dos fenômenos envolvidos, a distribuição destes componentes entre as fases também deve ser conhecida.

3.4 TRATAMENTO QUIMICO

3.4.1 Coagulação e floculação

Os processos de coagulação e floculação são amplamente utilizados em unidades de tratamento de água para diversos fins. Estes processos possuem a finalidade de remover contaminantes que geram turbidez e cor ao meio (geralmente particulados sólidos e coloidais). A remoção destas impurezas se dá pela adição de um agente coagulante, que é uma substância química que possibilita a agregação das partículas do meio, fazendo com que estas se tornem maiores e, assim, possam ser separadas do fluido por sedimentação e/ou filtração (BRATBY, 2016; METCALF; EDDY, 2014).

Uma vez que estas operações são pouco abordadas no contexto de tratamento do glicerol, ou mesmo em outros solventes orgânicos, os fenômenos envolvidos nestes processos serão abordados da mesma forma que para sistemas aquosos.

Suspensões coloidais e soluções

O material disperso presente em um líquido, tomando como base suas dimensões, pode estar na escala microscópica ou submicroscópica. As partículas que apresentam dimensões entre 10^{-5} mm e 10^{-6} mm são chamadas de coloides, e as partículas menores que aproximadamente 10^{-6} mm são chamadas de soluções. A natureza das partículas coloidais é diversa, podendo ser formadas substâncias minerais, pequenos agregados de precipitados e matéria floculada, silte, bactérias, plâncton, vírus, biopolímeros e macromoléculas. As soluções incluem íons inorgânicos simples e complexos, moléculas e espécies poliméricas, polieletrólitos, moléculas orgânicas, solutos não dissociados e pequenos agregados como micelas. As partículas de dimensões coloidais ou menores são capazes de manter um estado

disperso por causa de certas características inerentes que promovem sua estabilidade (BRATBY, 2016).

Coagulação e floculação

A desestabilização de suspensões coloidais ou soluções por sais ou por polímeros é um fenômeno de interesse científico bem como de importância industrial. O termo estabilidade refere-se à capacidade de tais partículas permanecerem como entidades independentes dentro de uma dada dispersão. Para que se possa entender o fenômeno de coagulação é necessário entender as características físico-químicas das partículas, bem como a natureza de seu movimento. Segundo Adachi (1995), o movimento das partículas coloidais em suspensão em um líquido é resultado de diferentes fatores: o movimento Browniano, o escoamento do fluido e forças externas. Estes fatores causam uma diferença nas velocidades relativas das partículas coloidais em suspensão, e devido a isso estas colidem. Entretanto, em suspensões estáveis, forças eletrostáticas repulsivas impedem que as partículas se agreguem com as colisões. Assim, é necessário a utilização de um agente indutor (coagulante) que desestabilize estas cargas na superfície das partículas, permitindo que durante as colisões se formem ligações entre as partículas, resultando em agregados que possam crescer e, assim, ser facilmente separado do meio.

A característica mais significativa da coagulação é que o sistema sofre uma irreversibilidade no processo, entretanto, a eficiência de coagulação do sistema depende de parâmetros termodinâmicos e cinéticos adicionais, tais como temperatura, tempos de mistura e residência, velocidade de cisalhamento e potencial zeta das partículas. A formação eficiente de flocos ocorre quando o potencial zeta do coloide se aproxima de zero. Isso pode ser otimizado pela escolha criteriosa da natureza e composição do sistema coagulante-floculante (ADACHI, 1995; BRATBY, 2016; WILSON, 2014).

Coagulantes

Os floculantes são uma classe de compostos de ligação que existem como polieletrólitos ou como materiais poliméricos não iônicos. Existem vários tipos de coagulantes de origens química e naturais. Dentre os coagulantes de origem química encontram-se: sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio, policloreto de alumínio (PAC) e sulfato férrico. O sulfato de alumínio é o coagulante mais usado devido a

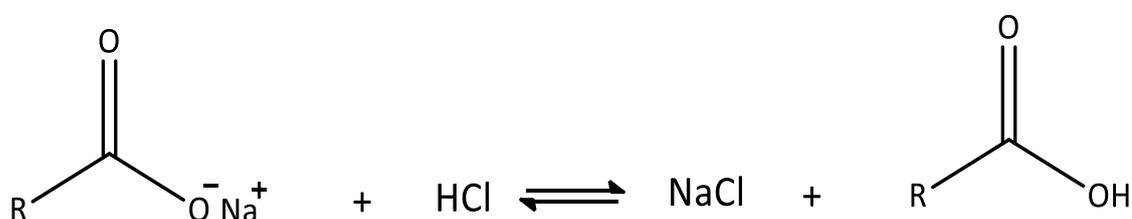
sua alta eficiência, baixo custo, fácil aplicação e produção em várias regiões do país (BERGAMASCO et al., 2009).

Na tentativa de reduzir o uso de coagulantes químicos, são utilizados compostos poliméricos chamados de auxiliares de coagulação, estes polímeros também podem ser utilizados como coagulantes primários. Os polímeros sintéticos possuem a vantagem de serem altamente eficientes, no entanto, eles mostram uma baixa biodegradabilidade e os monômeros tóxicos residuais podem causar impactos potenciais à saúde (ZHU et al., 2016). Mais recentemente, floculantes de biomateriais foram estudados, como celulose, alginatos, quitina e quitosana (RENAULT et al., 2009; NG et al., 2012). Em contraste com os floculantes orgânicos sintéticos, os materiais à base de plantas são matérias-primas renováveis e oferecem várias vantagens sobre os floculantes à base de petróleo. Por exemplo, os polímeros de amido e não-amido são biodegradáveis, renováveis, estáveis ao cisalhamento, rentáveis e relativamente não-tóxicos. A quitina é o segundo polímero natural mais abundante na natureza e é extraída do exoesqueleto de crustáceos. Por meio da desacetilação da quitina é obtida a quitosana, e ambos os materiais são polieletrólitos naturais constituídos de grandes cadeias moleculares. Estes polissacarídeos são dotados de sítios com cargas positivas que atribuem a eles a capacidade de atuar como coagulantes catiônicos (KAWAMURA, 1991)

3.4.2 Cisão ácida

O tratamento químico por acidificação tem por finalidade remover os sabões presentes no glicerol. O glicerol bruto sai do processo com pH elevado, acima de 11, e os sabões no meio encontram-se na sua forma molecular. Com a adição de um ácido forte em excesso ao meio, ocorre a quebra da ligação entre o íon metálico (geralmente o sódio) e o oxigênio, sendo este substituído pelo hidrogênio (H^+). A Figura 7 mostra a reação de cisão dos sabões em meio ácido, tomando como exemplo o ácido clorídrico.

Figura 7 – Reação de cisão dos sabões.



Os ácidos graxos formados são insolúveis na fase polar e podem ser separados por decantação (DHABHAI et al., 2016; JAVANI et al., 2012; NANDA et al., 2014).

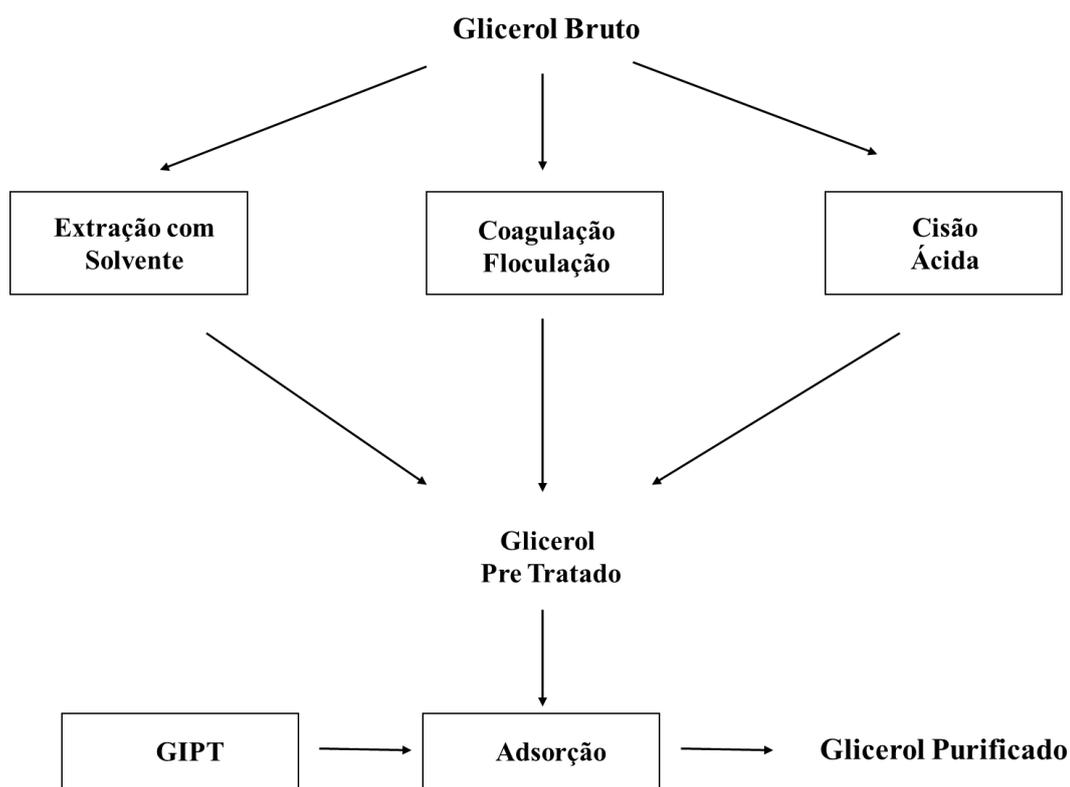
Para que o tratamento ácido seja eficiente na remoção dos sabões, o pH do meio deve atingir valores bastante baixos ($\text{pH} \approx 2,0$), e quando o final do tratamento for com pH mais brando pode ser observado maior residual de sabões no glicerol (MANOSAK et al., 2011; NANDA et al., 2014). Uma vez que os ácidos graxos formados tenham sido separados, o meio no qual está contido o glicerol deve ser neutralizado. A neutralização é feita pela adição de uma base forte ao meio em quantidade suficiente para consumir o excesso de ácido utilizado.

A escolha do ácido e da base para o tratamento químico tem relação direta com o remanescente de cinzas, uma vez que os sais formados podem precipitar, dependendo de sua solubilidade. O remanescente de matéria orgânica também depende desta escolha. Kongjao et al. (2010) estudaram a utilização do ácido sulfúrico (H_2SO_4) na recuperação dos ácidos graxos e, conseqüente, precipitação do sulfato de sódio (Na_2SO_4) devido à sua baixa solubilidade em glicerol, sendo este sódio proveniente do catalisador. Neste trabalho os autores obtiveram um glicerol com baixíssimo teor de cinza ($< 0,001\%$), mas com um remanescente de material orgânico não glicerol superior a 5% (m/m). Manosak et al. (2011) estudaram a utilização de diferentes ácidos inorgânicos na recuperação dos ácidos graxos livres. Neste trabalho o glicerol também continha o sódio como resíduo do catalisador e foram testados o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o ácido acético (CH_3COOH). Com a utilização do ácido sulfúrico, diferente do observado por Kongjao et al. (2010), neste experimento não foi observada a precipitação do sulfato de sódio. Os autores atribuíram este resultado a diferentes teores de água e álcool presente no glicerol em cada um dos experimentos. Com o ácido acético também não foi observado a formação de uma fase sólida. O ácido fosfórico foi o único capaz de precipitar o sódio, reduzindo o teor de cinzas de 4% para 2% (m/m).

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido tomando como ponto de partida o glicerol obtido de duas fontes diferentes. O glicerol industrial pré-tratado (GIPT), obtido de uma unidade industrial da região, é um material que já havia recebido um pré-tratamento na unidade produtora. A este material foi aplicada a operação de adsorção para sua purificação. Em paralelo a isso, foi produzido biodiesel em escala piloto e com isso foi obtido o glicerol bruto (GB), proveniente direto do reator. O GB qual foi submetido aos tratamentos de extração com solvente, floculação-coagulação e cisão por acidificação. O GB, após os tratamentos citados, foi submetido a operação de adsorção, visando elevar seu grau de pureza. A Figura 8 apresenta fluxograma operacional demonstrando as etapas do estudo para o GIPT e GB.

Figura 8 – Etapas do estudo de tratamento do glicerol bruto (GB).



4.1 MATERIAL

O glicerol industrial pré-tratado (GIPT) utilizado neste trabalho foi obtido de uma indústria produtora de biodiesel da região metropolitana do estado do Rio Grande do Sul.

Além deste composto foram utilizados também: glicerina bidestilada (Synth, Brasil); glicerol PA (Synth, Brasil); carvão vegetal comercial ativado (Vetec, Brasil); terra ativada Tonsil Supreme 110 FF (Easthony, China); óleo de soja refinado (Camera, Brasil); metanol PA (Sigma-Aldrich, Merck, Brasil); metilato de sódio 30% em metanol (Vetec, Brasil); éter de petróleo (Alphatec, Brasil) com faixa de destilação entre 30°C e 60°C; tolueno PA (Synth, Brasil); ácido sulfúrico PA (Dinâmica, Brasil); ácido clorídrico PA (Alphatec, Brasil); ácido fosfórico PA (Synth, Brasil); hidróxido de sódio PA (Dinâmica, Brasil); etilenoglicol (Synth, Brasil); periodato de sódio (Synth, Brasil).

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Obtenção do glicerol bruto (GB) a partir da produção do biodiesel

O GB foi produzido em um reator de mistura encamisado com 2 L de volume útil, conforme apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Aparato reacional para produção de glicerol bruto (GB).



Em cada batelada foram utilizado 1,3 kg de óleo de soja, 0,4 kg de metanol, o que resultou em uma proporção molar de 1:6 moles de óleo: álcool. O catalisador utilizado foi metilato de sódio, cuja quantidade foi 13 g, o que equivale a 1% da massa de óleo. A temperatura reacional foi de 60°C sob agitação de 300 rpm. O sistema foi mantido em refluxo para evitar perda de metanol. A separação do glicerol foi feita no próprio reator. Após o final do tempo de reação, a agitação foi parada e o sistema deixado em repouso para que ocorresse a separação das fases, sendo a fase inferior àquela que continha o glicerol.

4.2.2 Caracterização do glicerol

O teor de glicerol nas amostras foi determinado por método volumétrico segundo Pisarello et al. (2010). O método é baseado na reação estequiométrica entre o glicerol e o periodato de sódio de acordo com a reação:



O ácido fórmico (HCOOH) gerado foi quantificado por titulação, utilizando uma solução padrão de hidróxido de sódio.

Para favorecer o consumo total do glicerol, foi utilizado 100% de excesso de periodato de sódio. É importante mencionar que o excesso de periodato de sódio deve ser eliminado após reação com o glicerol para evitar erros na titulação. Esta eliminação é feita utilizando etileno glicol [C₂H₄(OH)₂], que consome o periodato de sódio de acordo com a seguinte reação:



O glicerol também foi caracterizado, segundo as normas da AOAC (1995), quanto aos seus teores de umidade e cinzas, pelo método gravimétrico. Os compostos orgânicos presentes no GB foram determinados pela diferença. O pH do meio foi medido utilizando um pHmetro Marte (modelo MB10, Brasil). Os índices de cor foram medidos em um espectrocolorímetro Lovibond (PFX-i SERIES, Reino Unido). Além destas, o glicerol também foi caracterizado utilizando as técnicas de espectroscopia na região de infravermelho (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão) utilizando a técnica de refletância atenuada total (ATR-

FTIR), na região do ultravioleta-visível (UV-Vis; Shimadzu, Japão) e a técnica de ressonância magnética nuclear para o hidrogênio (RMN Bruker – ASCEND 400).

4.2.3 Caracterização dos adsorventes

O carvão ativado e a terra ativada foram caracterizados quanto a sua área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume médio de poros pela técnica de BET. O diâmetro médio de partícula foi determinado por peneiramento. A massa específica da partícula foi determinada por picnometria.

4.2.4 Produção da quitina

A quitina foi produzida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), fornecidos por uma indústria pesqueira da cidade do Rio Grande/RS. As etapas envolvidas na produção da quitina, para batelada de 7 kg de resíduo são descritas a seguir:

Desmineralização

A desmineralização foi executada colocando em contato 7 kg de resíduos com 14 L de ácido clorídrico 2,5% (v/v) sob agitação em temperatura ambiente, por um período de 2 h. Em seguida o material foi lavado com água totalizando oito lavagens, atingindo assim pH neutro (SOARES et al., 2003).

Desproteínização

Ao produto intermediário proveniente da desmineralização foram adicionados 21 L de solução de hidróxido de sódio 5% (m/v), e mantido sob agitação por um período de 2 h. Em seguida foi realizada a lavagem deste material com água, até pH neutro, o que experimentalmente se consegue com oito lavagens (SOARES et al., 2003).

Desodorização

A desodorização foi realizada adicionando-se 35 L de solução de hipoclorito de sódio/água 0,36% (v/v) e mantendo sob agitação durante 3 h. Foram realizadas seis lavagens com água até pH neutro (SOARES et al., 2003).

Secagem de quitina

A quitina foi seca em um secador de bandejas à temperatura de 80°C por 4 h (BATISTA et al., 2007).

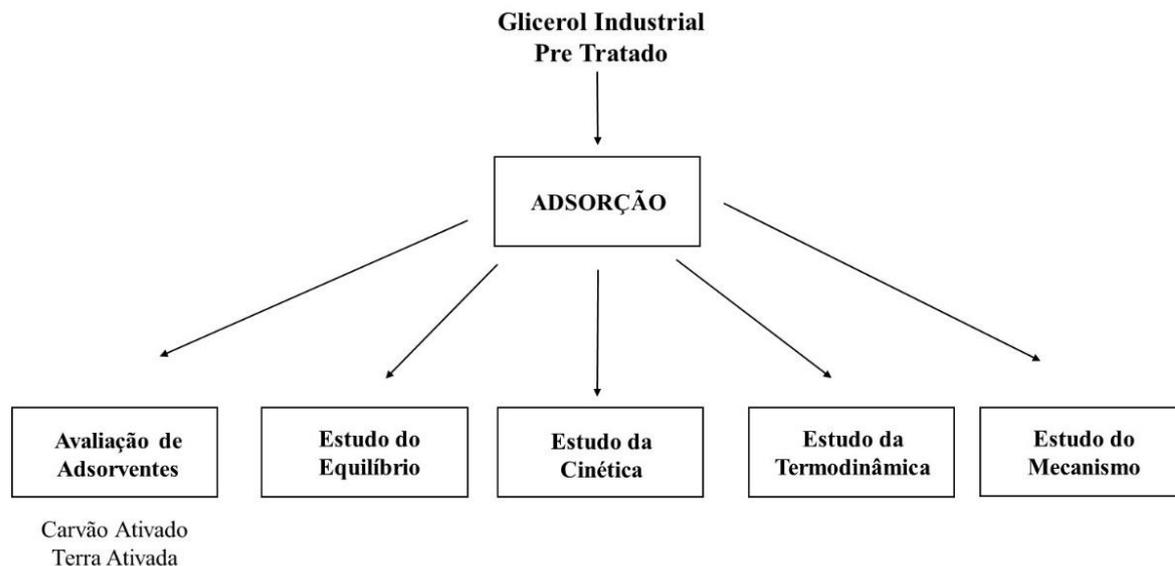
4.2.5 Produção do floculante a base de quitina

Para sua utilização como coagulante, a quitina foi dissolvida numa mistura glicerol-ácido sulfúrico. Para isso foi preparada uma mistura contendo 50% (m/m) de glicerol-ácido sulfúrico, ambos de padrão analítico. A quitina foi adicionada ao líquido e o sistema foi deixado sob agitação por 48 h, em condições ambiente, para sua total solubilização. O teor de quitina na mistura foi de 2% (m/m) (Em avaliação de patente).

4.3 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL INDUSTRIAL PRÉ – TRATADO (GIPT) (ESTUDO DE ADSORÇÃO)

A purificação do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) foi feita utilizando a operação de adsorção. A Figura 10 apresenta as etapas deste estudo.

Figura 10 – Etapas do estudo de adsorção para o glicerol industrial pré-tratado (GIPT).



4.3.1 Avaliação dos adsorventes

Procedimento experimental

As amostras de glicerol industrial (30 g) foram aquecidas sob agitação constante (150 rpm), utilizando um agitador magnético com aquecimento. O glicerol foi mantido à

pressão atmosférica e, após atingir a temperatura desejada, o adsorvente foi adicionado às amostras. O tempo de contato entre o adsorvente e o glicerol foi de 120 min e a temperatura da operação foi de 60°C. Após a adsorção, o adsorvente foi imediatamente separado do glicerol por filtração a vácuo. Os experimentos foram realizados em triplicata e a remoção dos pigmentos foi quantificada em termos dos índices de cor no espectrocolorímetro Lovibond. Os parâmetros dos ensaios foram determinados em testes preliminares.

Método da superfície de resposta (MSR)

O método de superfície de resposta (MSR) foi utilizado para otimizar a remoção de cor do glicerol. Foram definidas como variáveis independentes a quantidade de adsorvente em relação a massa de GIPT (%Ads) de 1 a 3 % (m/m) e quantidade de carvão ativado em relação a massa total de adsorvente (%Ca/Ads) de 0 a 100%. As respostas foram o percentual de remoção das cores vermelha e amarelo. Os fatores e níveis foram selecionados por testes preliminares tomando como referência experimentos semelhantes realizados com óleos vegetais e de pescado (MORAIS et al., 2001; RIBEIRO et al., 2001; SILVA et al., 2013). A remoção percentual das cores vermelho e amarelo foram calculadas pela Equação 25.

$$R = \left[1 - \frac{I_e}{I_o} \right] \times 100 \quad (25)$$

onde R é o percentual removido de cor na amostra, I_o representa o índice de cor inicial da amostra e I_e representa o índice de cor após a operação de adsorção. Os índices de cor foram determinados em um espectrofotômetro tipo Lovibond.

O percentual de remoção das cores vermelha ($R_{vermelho}$) e amarela ($R_{amarelo}$) foram representadas por um modelo estatístico de segunda ordem com interações, como uma função das variáveis independentes, de acordo com a Equação 26:

$$Y = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (26)$$

onde Y é a resposta predita pelo modelo (com o seu valor real), a é o coeficiente constante, b_i são os coeficientes lineares, b_{ij} são as interações entre os coeficientes, b_{ii} são os coeficientes quadráticos, e x_i e x_j são os valores codificados das variáveis. A Tabela 4 apresenta a matriz do delineamento experimental fatorial 3^2 (MYERS; MONTGOMERY, 2002).

Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental fatorial 3^2 para adsorção dos pigmentos que conferem cor ao glicerol industrial pré-tratado (GIPT).

Ensaio (n°)	%Ads ($\text{g}_{\text{Ads}}/100 \text{ g}_{\text{GIPT}}$)*	%Ca/Ads ($\text{g}_{\text{Ca}}/100 \text{ g}_{\text{Ads}}$)*
1	-1 (1)	-1 (0)
2	0 (2)	-1 (0)
3	+1 (3)	-1 (0)
4	-1 (1)	0 (50)
5	0 (2)	0 (50)
6	+1 (3)	0 (50)
7	-1 (1)	+1 (100)
8	0 (2)	+1 (100)
9	+1 (3)	+1 (100)

*valores codificados (valores reais). %Ads: quantidade de adsorvente em relação a massa de GIPT; %Ca/Ads: quantidade de carvão ativado em relação à massa total de adsorvente.

A análise de variância foi utilizada para validação dos modelos, verificando o coeficiente de determinação (R^2) e o teste F de Fischer. O nível de significância foi de 95% ($p < 0,05$), e os fatores não significativos foram excluídos do modelo estatístico. Os resultados foram analisados pelo *software Statistica* versão 7.0 (*StatSoft Inc.*, EUA).

4.3.2 Estudo do equilíbrio na adsorção

Para obtenção das curvas de equilíbrio foram realizados experimentos utilizando diferentes concentrações de adsorvente (0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 % m/m), nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. Amostras (30 g) de GIPT foram aquecidas sob agitação constante (150 rpm) utilizando um agitador magnético com aquecimento. O glicerol foi mantido à pressão atmosférica e, após atingir a temperatura desejada, o adsorvente foi adicionado às amostras. O tempo de contato entre o adsorvente e o glicerol foi de 120 min. Após a adsorção, o adsorvente foi imediatamente separado do glicerol por filtração à vácuo. Os experimentos foram realizados em triplicata (SILVA et al., 2013; POHNDORF et al., 2016).

4.3.3 Estudo da cinética de adsorção

Os experimentos de cinética foram realizados sob pressão atmosférica, agitação constante (150 rpm) e temperaturas de 60, 70 e 80 °C. Amostras (30 g) de GIPT foram aquecidas sob agitação constante (150 rpm) utilizando um agitador magnético com aquecimento. Após atingir temperatura desejada, o adsorvente foi adicionado ao GIPT e mantido em contato por diferentes tempos (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s), e em seguida foram separados por filtração a vácuo. Os experimentos foram realizados em triplicata. As quantidades de adsorvente utilizadas foram de 1% e 3% (m/m) (SILVEIRA et al., 2018).

4.4 MÉTODO DE CÁLCULO

Como a natureza dos pigmentos não era conhecida, suas concentrações absolutas também não são conhecidas. No entanto, como os pigmentos são detectados no UV-vis, uma capacidade de adsorção relativa pôde ser definida usando a equação de Lambert-Beer com a clássica definição da capacidade de adsorção. Assim, a capacidade relativa de adsorção pôde ser utilizada para o desenvolvimento de estudos de equilíbrio e cinética, além de ser possível a avaliação dos parâmetros termodinâmicos dessa operação. Esta metodologia poderia ser estendida a diferentes processos nos quais misturas complexas estão presentes, cujas composições podem ser difíceis de determinar (SILVEIRA et al., 2018).

4.4.1 Definição da capacidade relativa de adsorção (q_r)

A metodologia apresentada a seguir foi desenvolvida no presente trabalho. A capacidade de adsorção foi expressa em termos da razão da massa removida de pigmentos, conforme a Equação 27.

$$q = \frac{(m_0 - m_f)}{m_{ad}} \quad (27)$$

onde m_0 e m_f são as massas inicial e final de adsorbato na solução, respectivamente e m_{ad} é a massa adsorvente.

A capacidade relativa de adsorção (q_r [g^{-1}]) foi obtida pela divisão da capacidade de adsorção pela massa inicial de adsorbato, como mostrado na Equação 28.

$$q_r = \frac{(m_0 - m_f)}{m_{ad}m_0} \quad (28)$$

Utilizando a relação de Lambert-Beer foi possível expressar a massa de adsorvido (soluto) em função de sua absorvância no espectro ultravioleta. A relação de Lambert-Beer é mostrada pela Equação 29.

$$m = CV = \left(\frac{A}{\varepsilon c} \right) Vf \quad (29)$$

onde A é a absorvância do adsorbato, f é o fator de diluição da amostra, V é o volume da amostra e εc é uma constante que depende apenas da natureza do analito e das dimensões da cubeta utilizada.

Sendo, A_0 a absorvância relativa à quantidade inicial de pigmentos (m_0) na mistura e A_f a absorvância relativa à quantidade final de pigmentos (m_f) após adsorção, então, substituindo a Equação 29 na Equação 28 resulta na Equação 30.

$$q_r = \frac{\left(\frac{A_0}{\varepsilon c} Vf \right) - \left(\frac{A_f}{\varepsilon c} Vf \right)}{m_{ad} \left(\frac{A_0}{\varepsilon c} Vf \right)} \quad (30)$$

Considerando que os valores para todos os volumes (V) e fatores de diluição (f) são os mesmos para todas as amostras, obtém-se a Equação 31, que apresenta a capacidade relativa de adsorção (q_r) em termos de absorvância do adsorbato e a massa de adsorvente.

$$q_r = \frac{I}{m_{ad}} \left(I - \frac{A}{A_0} \right) \quad (31)$$

4.4.2 Isotermas de adsorção em termos de q_r

As isotermas de Langmuir e Freundlich expressas em termos da capacidade relativa de adsorção estão apresentadas nas Equações 32 e 33.

$$q_{re} = \frac{q_m k_L \left(\frac{A_e}{A_0} \right)}{1 + k_L \left(\frac{A_e}{A_0} \right)} \quad (32)$$

$$q_{re} = k_F \left(\frac{A_e}{A_0} \right)^{1/n} \quad (33)$$

onde q_{re} é a capacidade relativa de adsorção no estado de equilíbrio, q_m é a capacidade relativa máxima de adsorção, k_L é a constante de Langmuir, k_F é a constante de Freundlich e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. A_e e A_0 são as absorvâncias de equilíbrio e iniciais de adsorbato no glicerol, respectivamente.

4.4.3 Cinética de adsorção em termos de q_r

Os perfis cinéticos dos dados experimentais foram avaliados pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich, apresentados em termos da capacidade relativa de adsorção nas Equações 34, 35 e 36 respectivamente.

$$q_{rt} = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (34)$$

$$q_{rt} = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}} \quad (35)$$

$$q_{rt} = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (36)$$

onde q_{rt} é a capacidade de adsorção relativa como função de tempo; q_1 e q_2 são as capacidades relativas máximas de adsorção para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente; a é a velocidade inicial, sendo $(dq_r / dt) = a$ quando $q_{rt} = 0$, b é a constante de dessorção e t é o tempo.

4.4.4 Termodinâmica de adsorção

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção toma como ponto de partida as Equações 19 e 20.

O parâmetro k_D foi calculado como a razão da fração de adsorbato em cada fase, como mostra a Equação 37.

$$k_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (37)$$

A Equação 37 pode ser expressa usando a equação de Lambert-Beer, como mostrado na Equação 38.

$$k_D = \frac{(A_0 - A_e)V}{m_{ad}A_e} \quad (38)$$

Assim como para os demais parâmetros apresentados nesta seção, também é possível determinar o calor isostérico conhecendo apenas os valores de absorvância, como segue, a Equação 39, pela lei de Lambert-Beer, mostra a relação entre a concentração de pigmentos e sua absorvância.

$$C_e = \frac{A_e}{\epsilon c} f \quad (39)$$

Substituindo Equação (39) na Equação (22) e usando as propriedades de logaritmos resulta na Equação (40).

$$\ln A_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L - \ln \frac{f}{\epsilon c} \quad (40)$$

sendo $L' = L - \ln(f/\epsilon b)$.

Então, a Equação 41 é obtida, o que mostra que o calor isostérico molar pode ser obtido sem necessariamente ser conhecido o valor absoluto de concentração do adsorbato.

$$\ln A_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L' \quad (41)$$

4.4.5 Mecanismo de adsorção em termos de q_r

O modelo de Weber e Morris também pôde ser expresso em termos da capacidade relativa de adsorção, como apresentado na Equação 42:

$$q_{rt} = k_d t^{1/2} + D \quad (42)$$

4.4.6 Determinação dos parâmetros dos modelos

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de equilíbrio utilizados neste trabalho foram determinados utilizando os dados experimentais, pelo método dos mínimos quadrados usando o método Quasi-Newton, disponível no software Statistica 7.0 (StatSoft, EUA). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo erro médio relativo (EMR) do modelo em relação aos valores experimentais. O EMR é calculado através da Equação 43.

$$EMR = \frac{100}{np} \sum_{i=1}^{np} \left| \frac{q_{r,exp_i} - q_{r,calc_i}}{q_{r,exp_i}} \right| \quad (43)$$

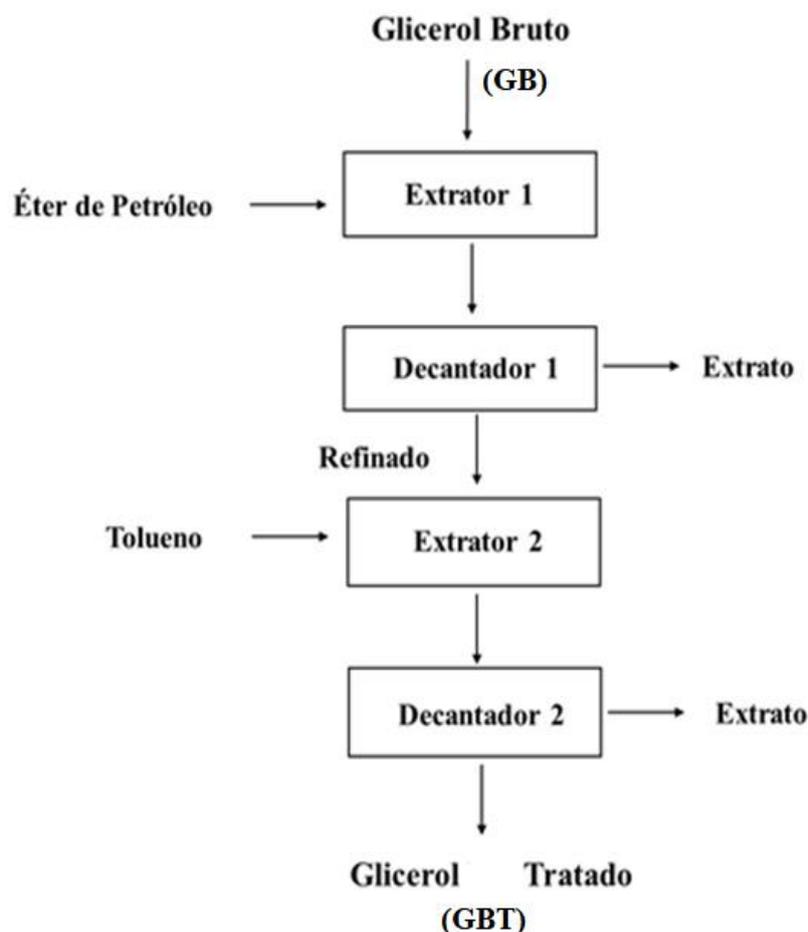
onde np representa o número de pontos experimentais, $q_{r,exp}$ representa a capacidade relativa de adsorção, obtida experimentalmente e $q_{r,calc}$ representa a capacidade relativa de adsorção, obtida pelo modelo. O EMR como apresentado na Equação 43 é um parâmetro percentual, e para se obter o valor absoluto basta dividir a Equação 43 por 100.

4.5 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

Os experimentos de extração foram executados segundo Contreras-Andrade et al. (2015), em bateladas. O tratamento do GB produzido foi executada utilizando éter de petróleo e tolueno como solventes. No Extrator 1 foram alimentados cerca de 30 g de GB e 30 mL de éter de petróleo. O sistema foi colocado sob agitação com refluxo para evitar perda do solvente. A temperatura de operação foi de 30°C por um tempo de 30 min. Após, a mistura foi colocada em balão de separação por 3 h para total separação das fases. O extrato foi recolhido e o refinado enviado ao Extrator 2.

No Extrator 2 foi adicionado 30 mL de tolueno, e o sistema foi colocado sob agitação com refluxo para evitar perda do solvente. A temperatura de operação foi de 30°C por um tempo de 30 min. Após a mistura foi colocada em balão de separação por 3 h para total separação das fases. O extrato foi recolhido e o glicerol bruto tratado (GBT) foi caracterizado. A Figura 11 apresenta os passos do procedimento de extração.

Figura 11 – Fluxograma da operação de extração com solvente do glicerol bruto (GB).



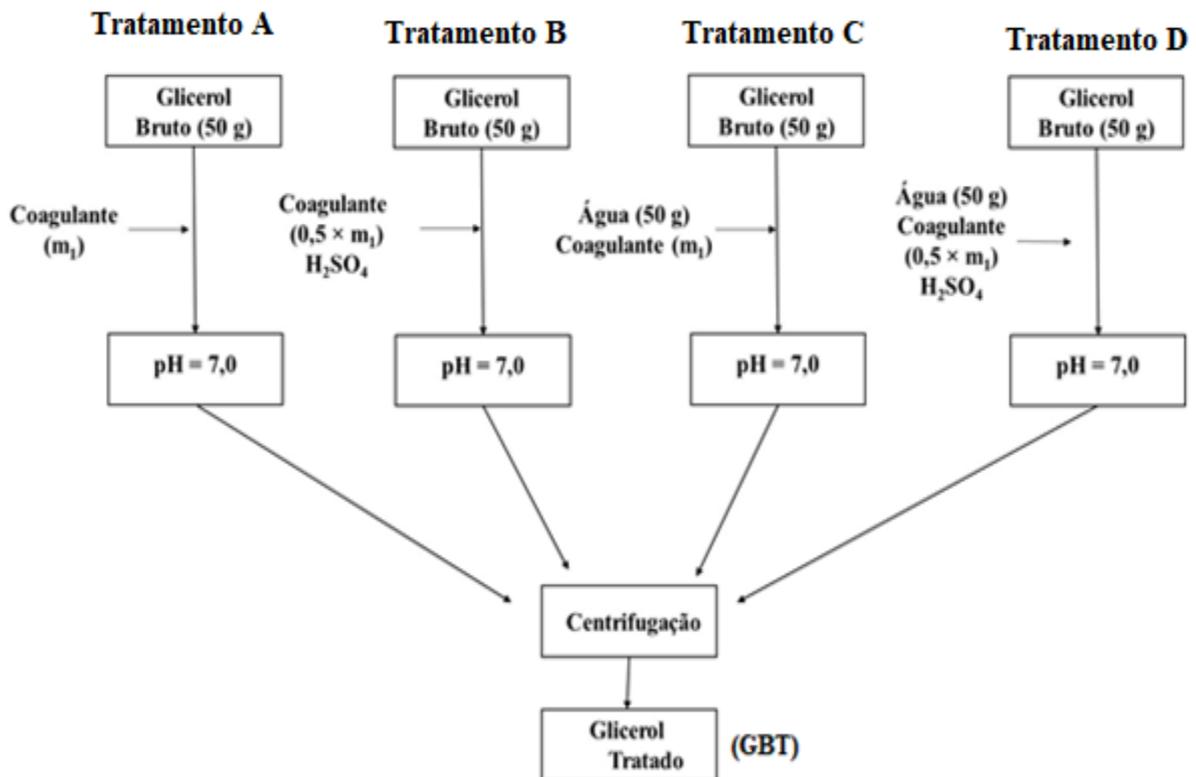
4.6 EXPERIMENTOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Os experimentos de coagulação-floculação foram realizados em batelada utilizando flocculante a base de quitina. Foi pesada uma massa de glicerol igual a 50 g em um béquer de 150 mL. O glicerol foi aquecido até temperatura de 60°C, sob agitação, em um agitador magnético com aquecimento. Após atingir a temperatura desejada foi adicionado o flocculante a base de quitina. A mistura ficou sob agitação constante de 150 rpm por 10 min, e após este tempo foi deixada em repouso por 30 min. O material sólido formado foi separado por centrifugação ($2210 \times g$) e o glicerol bruto tratado (GBT) foi enviado para purificação.

Para este estudo foram feitos quatro tratamentos diferentes. Nos quatro tratamentos foram utilizadas as mesmas massas de GB (50 g). Em dois dos tratamentos, o GB foi diluído em mesma massa de água destilada. A dosagem do coagulante foi feita da seguinte

forma. Foi tomado como base o GB não diluído e a este foi adicionado coagulante até que o pH atingisse o valor 7,0. Na segunda amostra não diluída foi adicionada a metade da amostra de coagulante utilizada na primeira, e o pH foi ajustado a 7,0 utilizando ácido sulfúrico PA. O mesmo procedimento foi utilizado nas amostras diluídas. A Figura 12 mostra esquematicamente este procedimento.

Figura 12 – Etapas do estudo de tratamento do glicerol bruto (GB).



4.7 EXPERIMENTOS DE CISÃO ÁCIDA

Os experimentos de cisão ácida foram realizados utilizando ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Os dois primeiros foram utilizados padrão analítico e o terceiro numa concentração de 3 mol L^{-1} . Em cada acidificação foi pesado aproximadamente 25 g do GB em um béquer. A mistura foi aquecida sob agitação (150 rpm) a uma temperatura de 60°C . Após atingir a temperatura, o ácido foi adicionado lentamente até que o pH da mistura atingisse valor igual a 2.

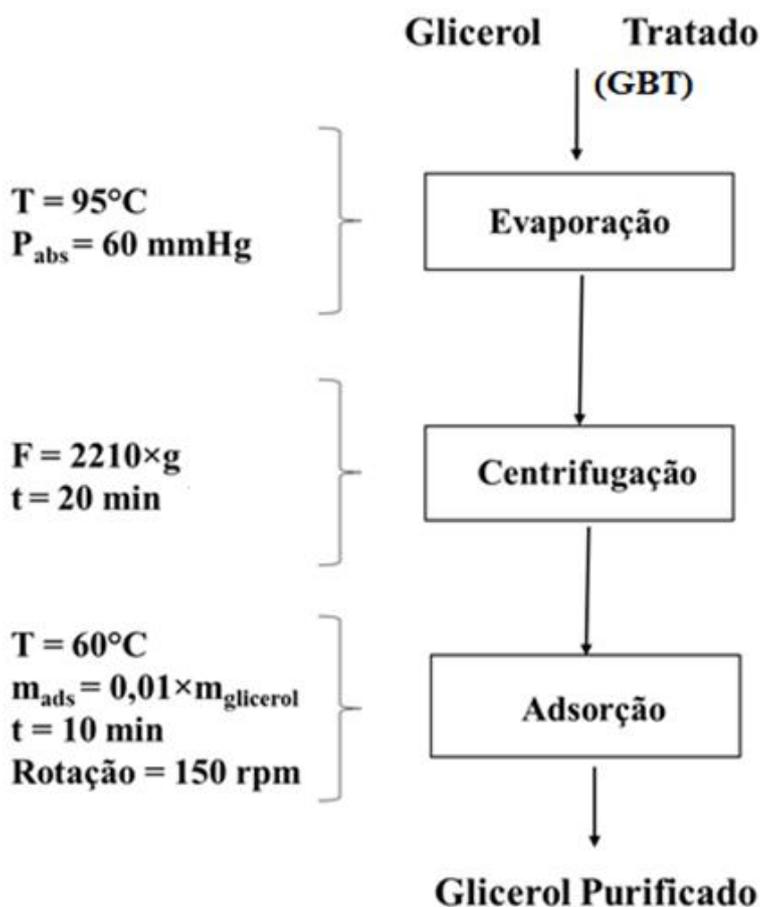
Após atingir o pH desejado, a mistura foi deixada sob agitação por um tempo de 10 min, e então colocada em um balão de separação, o qual foi deixado em repouso por um

período de 3 h para a completa separação dos ácidos graxos formados. Após a separação dos ácidos graxos, o glicerol foi neutralizado utilizando 10% (m/m) de solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 1 mol L^{-1} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida o glicerol foi centrifugado para separação de algum material precipitado.

4.8 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL BRUTO TRATADO (GBT)

O glicerol bruto tratado (GBT), obtido nas etapas anteriores, foi submetido as operações de evaporação, centrifugação e adsorção para elevação de sua pureza. A Figura 13 mostra os parâmetros utilizados nesta etapa.

Figura 13 – Etapas do estudo de purificação do glicerol bruto tratado (GBT).



O tempo transcorrido durante a evaporação foi de 1 h. Este tempo começou a ser contado após a mistura no interior do evaporado parar de borbulhar. Com relação a operação

de adsorção, o adsorvente utilizado foi carvão vegetal, o qual foi separado do meio, após a adsorção, por filtração à vácuo. O glicerol purificado foi caracterizado segundo técnicas apresentadas anteriormente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROL (GIPT E GB)

Após adquirir do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) e a produção do glicerol bruto (GB), os mesmos foram caracterizados. A Tabela 5 apresenta os teores de glicerol, umidade, cinzas, MONG, além do pH e índice de cor no espectro LoviBond.

Tabela 5 – Composição e cor do glicerol bruto (GB) e do glicerol industrial pré-tratado (GIPT).

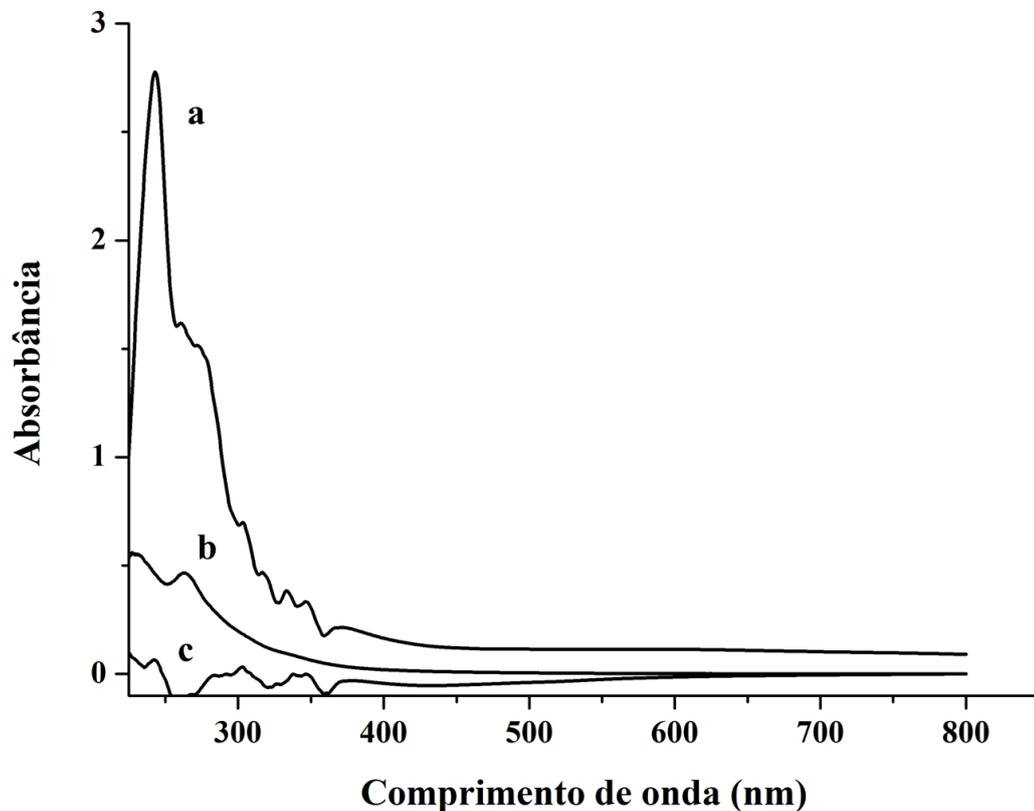
	Glicerol Industrial Pré-tratado	Glicerol Bruto
Glicerol (% , m/m)	79,8 ± 2,41	70,2 ± 1,32
Umidade (% , m/m)	13,5 ± 0,24	6,2 ± 0,11
Cinzas (% , m/m)	5,7 ± 0,02	9,0 ± 0,06
MONG (% , m/m)	< 1,0	14,7 ± 0,49
Acidez (%)	Nd	pH > 14
Índice de cor amarela (adimensional)	15,0 ± 0,3	Na
Índice de cor vermelha (adimensional)	7,5 ± 0,2	Na

Nd – não detectado; Na – não analisado.

Pode ser observado na Tabela 5 que tanto o GIPT quanto o GB apresentam pureza inferior a 80%, entretanto, a natureza dos contaminantes são diferentes. No glicerol bruto principal impureza é o MONG (14%) seguido das cinzas (9%), ao passo que no GIPT a umidade constitui maior teor dentre as impurezas (13,5%) seguido pelas cinzas. O teor de MONG no GIPT (< 1%) demonstra que o pré-tratamento dado a este foi capaz de remover estes compostos quase em sua totalidade. Neste ponto é importante mencionar que a determinação do MONG por diferença torna-se um limitante para baixas concentrações destes componentes, devido a precisão dos métodos gravimétricos e titulométricos, além de não apresentarem nenhum indício da natureza dos contaminantes presentes. Assim, os métodos espectrométricos, mesmo quando de natureza qualitativa, auxiliaram na detecção de contaminantes em menores concentrações e mostraram indícios da natureza dos principais compostos presentes no glicerol. Devido a isso, o GIPT e o GB foram caracterizados pelos métodos de UV-vis, FTIR e H-RMN.

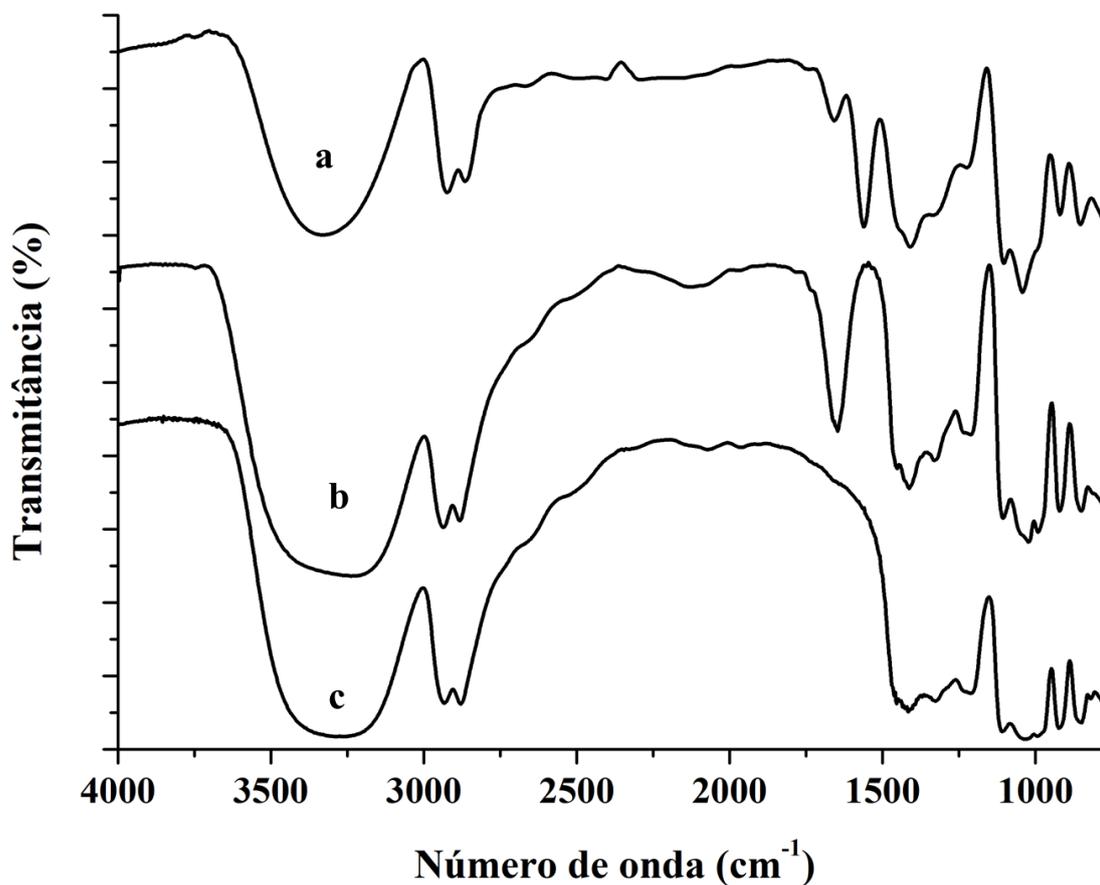
A Figura 14 apresenta espectros de UV-vis do GIPT, do GB e da glicerina bidestilada comercial. Neste ponto é importante mencionar que as diluições feitas para cada amostra foram diferentes, de forma que as absorbâncias lidas não apresentam uma relação direta com a quantidade de contaminantes detectados pelo método. Como pode ser visto na Figura 14, os picos se encontram abaixo de 300 nm para as três amostras, mais especificamente em 265 nm e 230 nm. O GB apresenta o pico mais intenso em 230 nm, mostrando apenas um ombro em 265 nm. O principal pico do GIPT encontra-se em 265 nm, com uma intensidade semelhante ao pico em 230 nm. Esta característica sugere que o tratamento pelo qual passou o glicerol industrial, foi capaz de remover, principalmente, os contaminantes que absorvem em 230 nm e que estes contaminantes estão relacionados ao MONG, pois como mostrado na Tabela 5, o GIPT apresenta uma concentração muito baixa deste (< 1%). Outro ponto que pode ser observado na Figura 14 é que a glicerina bidestilada não apresenta picos nestas regiões, evidenciando um composto com pureza superior.

Figura 14 – Espectro UV-vis: (a) glicerol bruto (GB), (b) glicerol industrial pré-tratado (GIPT), e (c) glicerina bidestilada comercial.



A análise de infravermelho foi realizada, e os espectros para as amostras de GB, GIPT e glicerina bidestiladas estão apresentados na Figura 15.

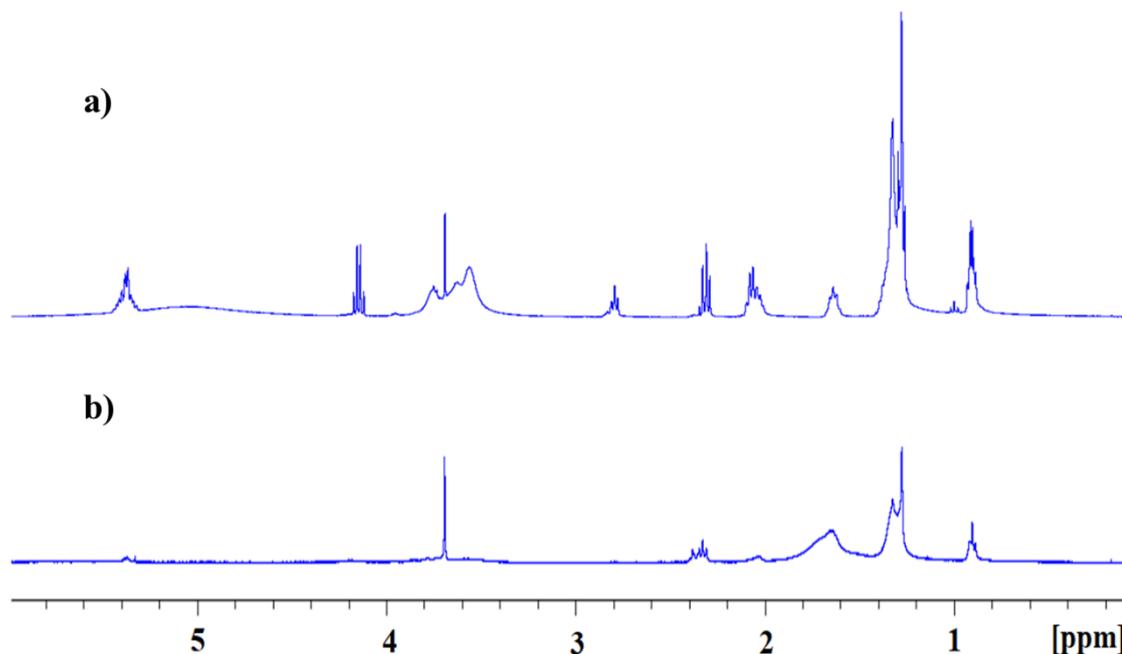
Figura 15 – Espectro de FTIR: (a) glicerol bruto (GB), (b) glicerol industrial pré-tratado (GIPT), e (c) glicerina bidestilada comercial.



As análises de FTIR foram realizadas para investigar as composições do GB e do GIPT (espectros “a” e “b”, respectivamente, na Figura 15), comparando com o espectro da glicerina bidestilada comercial. Os principais grupos funcionais do glicerol, podem ser observados. O alongamento OH em 3300 cm^{-1} , as bandas em 2890 e 2990 cm^{-1} referentes ao alongamento do grupo CH. As flexões das bandas 1370 a 1430 cm^{-1} referentes aos grupos COH. A banda em 1100 cm^{-1} do grupo CO, representando o álcool primário e em 1450 cm^{-1} representando álcool secundário. Também pode ser observada a banda de 930 cm^{-1} do OH e 1620 cm^{-1} da água. O espectro do glicerol bruto mostra bandas fortes em 1590 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , referentes aos grupos COO- dos sabões e C=O dos ésteres e ácidos graxos, compostos constituintes dos chamados MONG (matéria orgânica não glicerol). No espectro do GIPT, a única banda de impureza pode ser observada em 1650 cm^{-1} , e a banda está associada aos compostos orgânicos responsáveis pela cor no glicerol (MONOSAK et al., 2001; SAIFUDDIN; KUMARAN, 2014; SILVERTEIN et al., 2005; YONG et al., 2001).

As amostras de glicerol também foram submetidas a análise de H-RMN. A Figura 16 apresenta as curvas de H-RMN para as amostras de GB e GIPT.

Figura 16 – Curvas de H-RMN: (a) glicerol bruto (GB), e (b) glicerol industrial pré-tratado (GIPT).



A Figura 16 mostra os sinais típicos no espectro de H-RMN do glicerol bruto. Tanto na Figura 16(a) como na 16(b), há um pico simples em 3,87 ppm que pode ser atribuído aos grupos metoxi (CH_3O) presentes nos ésteres, ou seja, resíduo de biodiesel.

Na Figura 16(a), pode ser visto também uma série de múltiplos picos sobrepostos em 0,88, 1,30 e 1,46 ppm, atribuíveis aos grupos metil (CH_3) ou metileno (CH_2), em fragmentos alifáticos normais da cadeia. Trigêmeos sobrepostos na faixa de 2,04, 2,21, 2,30 e 2,77 ppm, correspondendo as ligações do grupo metileno aos grupo carbonila ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), carboxila ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$), carboxilato ($-\text{CH}_2-\text{COOR}$, onde R representa a cadeia do álcool ligada ao oxigênio proveniente do ácido) e também a ligação com grupo acetato ($-\text{CH}_2-\text{COONa}$). Outro sinal evidente no espectro do GB aparece em 4,11 ppm. Este sinal também aparece como múltiplos picos e representa grupamentos $-\text{CH}_2\text{O}-$ da estrutura dos ácidos graxos ligados ao glicerol, provenientes de moléculas do triacilglicerol que não reagiram totalmente (mono, di e triglicerídeos). O sinal do glicerol aparece em um pico simples em

4,84 ppm e em um conjunto de múltiplos picos na região de 3,40 a 3,90 ppm (Figura 16), sobrepondo ao pico simples em 3,87 ppm, atribuídos aos grupos metóxi do biodiesel (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; GIL; GERALDES, 2002; SILVERTEIN et al., 2005).

Na Figura 16(b), referente ao GIPT, fica evidente que o sinal do glicerol foi mascarado por algum interferente, uma vez que não são conhecidos os detalhes do processo pelo qual este produto passou na indústria. Entretanto, podem ser notados alguns sinais dos contaminantes presentes na amostra. Pode ser observado nesta figura o pico em 3,87 ppm, referente aos grupos metóxi. Os múltiplos picos em 0,88, 1,30, 1,76 e 2,30 estão presentes nesta amostra, indicando a presença de resíduos de ácidos graxos, ésteres e acetatos.

As cinzas do GB e GIPT também foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 17 apresenta o espectro de EDS para as cinzas do GB, e a Figura 18 mostra a imagem de MEV da amostra de cinzas do GB.

No espectro de EDS do GB (Figura 13), a amostra de cinzas é constituída de sódio (Na) e Oxigênio (O), formando o óxido de sódio. O sódio é proveniente do metóxido de sódio, catalisador utilizado na reação de transesterificação, ao passo que oxigênio é proveniente das cadeias graxas. A presença de carbono na análise é referente matéria orgânica residual. A presença do ouro (Au) é devido a metalização da amostra e o alumínio (Al) proveniente do suporte da amostra. Na Figura 18, a imagem de MEV mostra a formação de cristais cônicos, característico do óxido de sódio.

Figura 17 – Espectro de EDS das cinzas do glicerol bruto (GB).

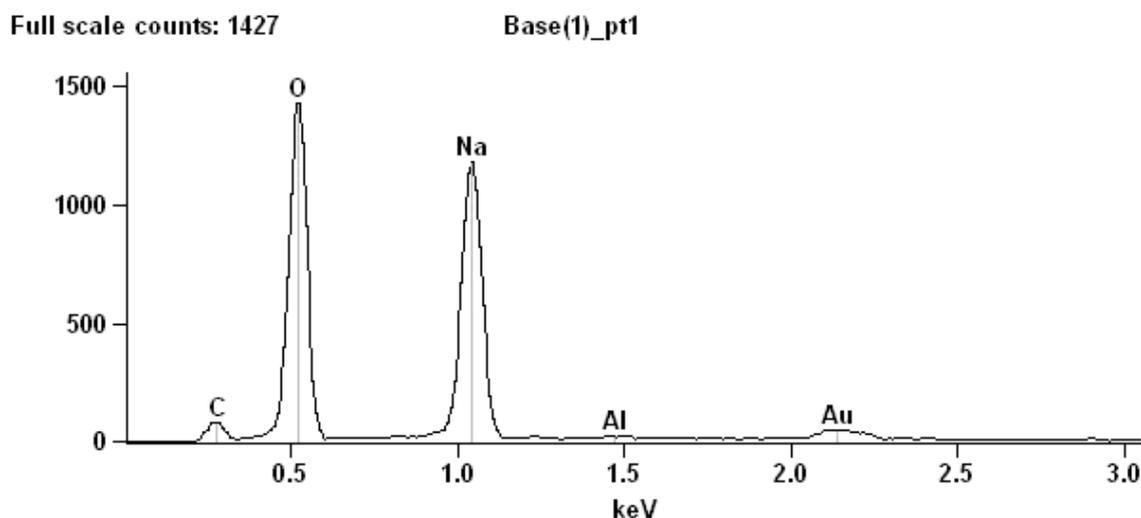
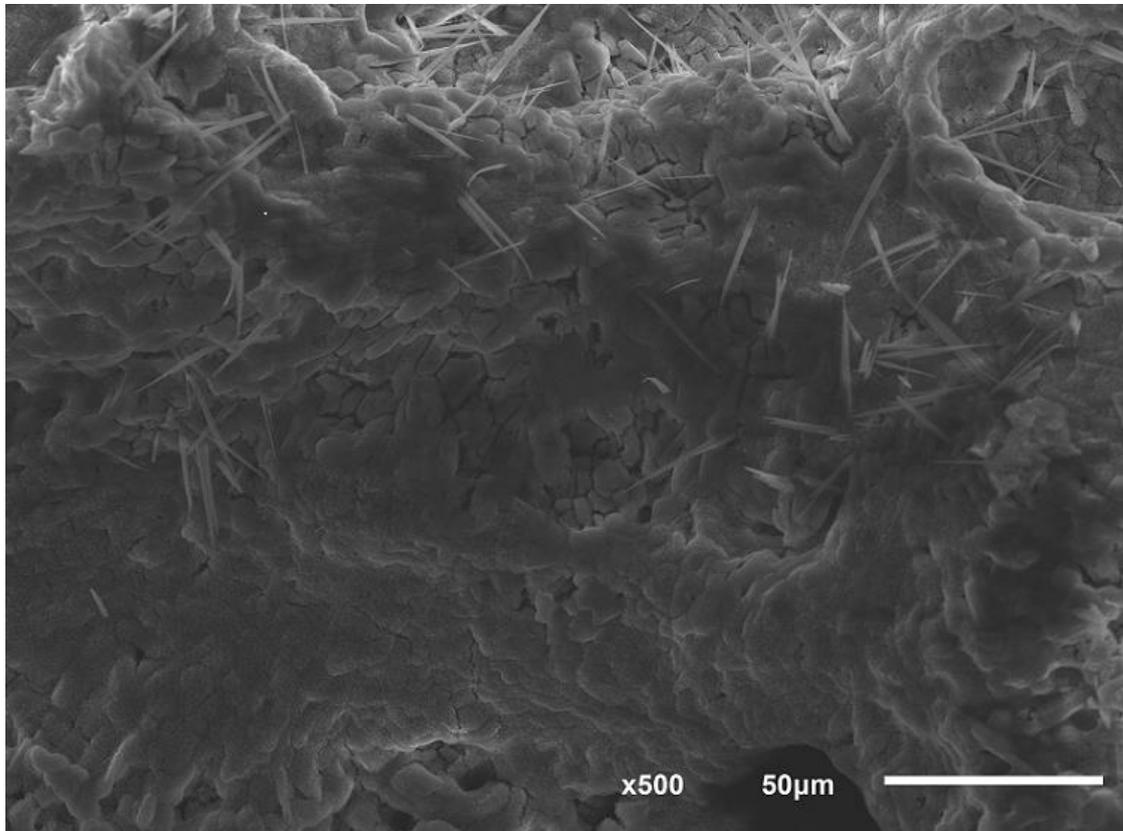


Figura 18 – Imagem de MEV das cinzas do glicerol bruto (GB).



As Figuras 19 e 20 mostram as imagens de EDS e MEV das amostras de GIPT, respectivamente.

Figura 19 – Imagem de EDS das cinzas do glicerol industrial pré-tratado (GIPT).

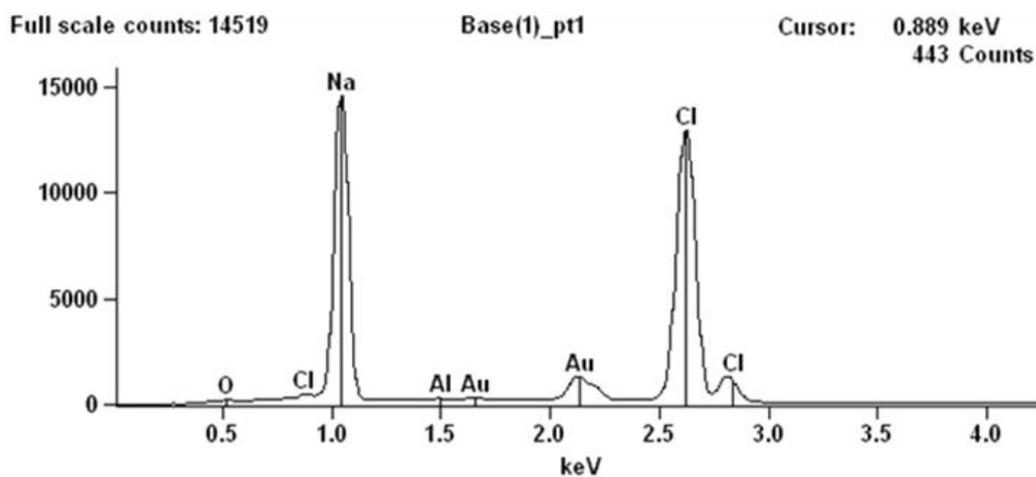
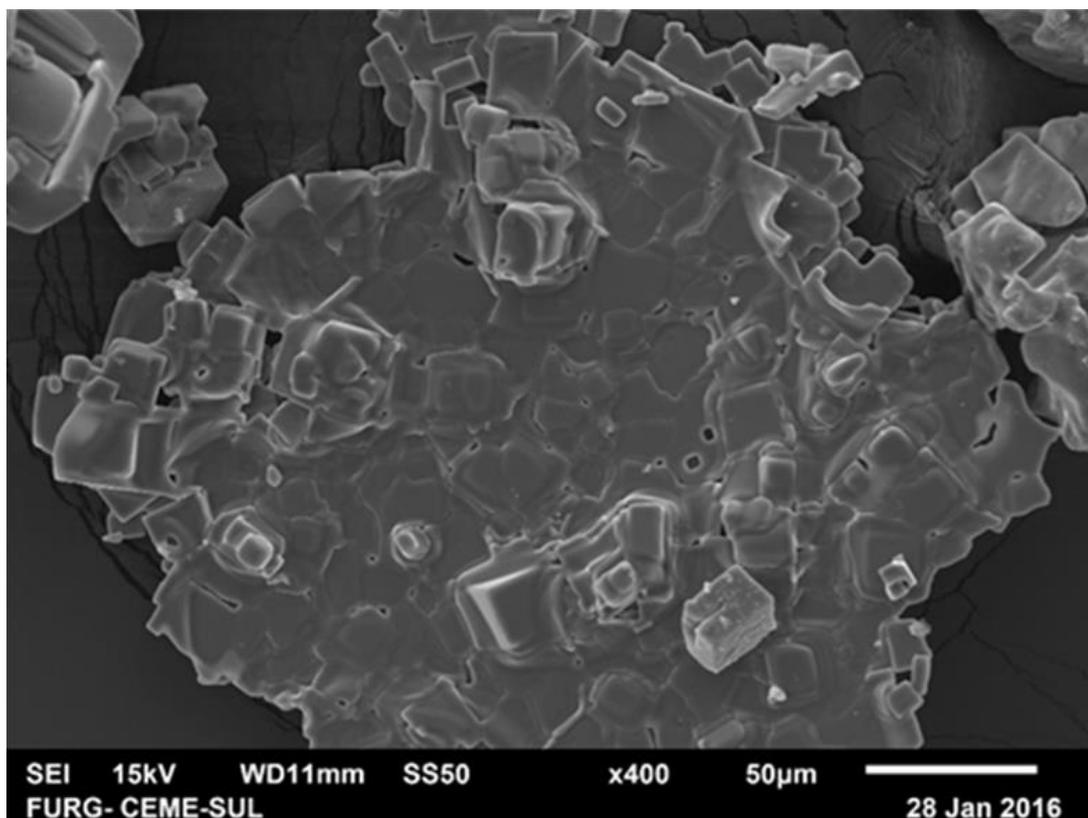


Figura 20 – Imagem de MEV das cinzas do glicerol industrial pré-tratado (GIPT)

Na Figura 19 foram identificados picos significativos, evidenciando a presença de íons de sódio (Na) e cloro (Cl) na amostra do GIPT. O ouro (Au) que aparece foi adicionado ao material na preparação da amostra para análise. A Figura 20 mostra os cristais em formato de cubos, o que é característico do NaCl.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram caracterizados conforme descrito na metodologia, e a Tabela 6 apresenta os valores destes parâmetros.

Tabela 6 – Caracterização dos adsorventes.

	Carvão ativado	Terra ativada
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$702,9 \pm 28,0$	$193,6 \pm 1,64$
Massa específica (kg m^{-3})	1100 ± 10	2550 ± 10
Diâmetro médio de poro (nm)	$3,6 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,1$
Volume médio de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$0,63 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
Diâmetro de partícula (μm)	68 ± 6	68 ± 6
Esfericidade	$0,75 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,05$
Porosidade	$0,57 \pm 0,08$	$0,66 \pm 0,03$

5.3 TRATAMENTO DO GLICEROL INDUSTRIAL PRÉ-TRATADO (GIPT) POR ADSORÇÃO

A escolha dos adsorventes carvão e terra ativados foi devido a estes serem amplamente utilizados industrialmente, além do fato da terra ativada ser o adsorvente utilizado para branqueamento de óleos vegetais. Uma vez que as impurezas remanescentes do GIPT foram identificadas apenas como pigmentos (matéria orgânica) e íons, os adsorventes foram testados para avaliar sua capacidade de remover esses materiais.

Testes preliminares mostraram que os adsorventes apresentam boa capacidade na remoção de pigmentos, entretanto, não foram capazes de remover os sólidos dissolvidos no material. Entretanto, como exposto anteriormente, a adsorção está sempre presente nos processos de purificação do glicerol (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; DHABHAI et al., 2016; HUNSOM; AUTTHANIT, 2013; MANOSAK et al., 2011), devido a isso, o estudo da remoção destes pigmentos foi levado adiante, conforme apresentado a seguir.

5.3.1 Método da superfície de resposta (escolha do adsorvente)

A remoção de cor do glicerol foi otimizada como função da quantidade de adsorvente em relação à massa de glicerol, e da quantidade de carvão ativado em relação a massa total de adsorvente pelo método da superfície de resposta. Os resultados obtidos para remoção de pigmentos do GIPT por adsorção, segundo a matriz do delineamento experimental fatorial, estão apresentados na Tabela 7.

Na Tabela 7 pode ser observado que a maior remoção de pigmentos ocorreu no ensaio 9, com valores de remoção superior a 95% tanto para o amarelo quanto para o vermelho. De fato, o carvão ativado apresentou afinidade significativamente maior com o adsorbato quando comparado com a terra ativada, como pode ser notado quando se compara os ensaios 3 e 7. No ensaio 3 foi utilizado terra ativada pura e em quantidade de 3% em relação a massa de GIPT, e obteve-se uma remoção de 60 % para o vermelho e 68% para o amarelo. No ensaio 7 foi utilizado somente carvão ativado como adsorvente, numa proporção de 1% em relação a massa de GIPT, alcançando 79% de remoção do vermelho e 86% de remoção do amarelo. Os valores das significâncias dos fatores para a remoção dos pigmentos do GIPT, através da adsorção, estão apresentados na Figura 20.

Tabela 7 – Matriz do delineamento experimental fatorial na adsorção dos pigmentos que conferem cor ao glicerol.

Ensaio	% Ads	% Ca/Ads	R _{vermelho} (%)**	R _{amarelo} (%)**
(n°)	x_1 (g _{Ads} 100 g ⁻¹ glicerol)*	x_2 (g _{Ca} 100 g ⁻¹ Ads)*		
1	-1 (1)	-1 (0)	47,92±8,84	55,33±10,37
2	0 (2)	-1 (0)	50,00±11,78	60,00±9,42
3	+1 (3)	-1 (0)	60,42±8,83	68,67±2,82
4	-1 (1)	0 (50)	75,00±0,00	82,00±0,94
5	0 (2)	0 (50)	89,58±2,95	91,33±0,94
6	+1 (3)	0 (50)	91,67±5,89	94,67±1,88
7	-1 (1)	+1 (100)	79,17±5,89	86,67±1,88
8	0 (2)	+1 (100)	91,67±5,89	94,67±1,88
9	+1 (3)	+1 (100)	95,83±0,00	96,67±0,94

* valores médios ± desvio padrão (n=2); x_1 e x_2 : valores codificados; dentro dos parênteses: valores reais.

A Figura 21 ((a) e (b)) mostra os gráficos de pareto para as remoções das cores vermelha e amarela, respectivamente, de acordo com o delineamento experimental fatorial. Todos os fatores estudados mostraram efeito positivos na remoção de cor, embora o fator quadrático para a quantidade de adsorvente (% Ads (Q)) não tenha sido significativo a 95% de confiança. Em ambos os casos, o efeito da proporção de carvão ativado no adsorvente foi o mais significativo, sendo que o efeito linear (%Ca/Ads (L)) apresentou valor cerca de duas vezes maior que o efeito quadrático (%Ca/Ads (Q)). O efeito linear da quantidade de adsorvente (% Ads (L)) apresentou valor semelhante ao efeito quadrático (%Ca/Ads (Q)), também para ambos os casos.

Através do delineamento experimental foram gerados modelos estatísticos, que representam a dependência da remoção da cor vermelha (R_{vermelho}) e a remoção da cor amarela (R_{amarelo}) com a quantidade de adsorvente e a proporção de carvão ativado na blenda. As Equações 44 e 45 são relativas à remoção do vermelho e do amarelo, respectivamente. A variável x_1 (forma codificada) representa a quantidade de adsorvente em relação à massa de glicerol e a variável x_2 é a quantidade de carvão ativado em relação à massa total de adsorvente.

$$R_{\text{vermelho}} = 85,42 + 18,06x_1 - 14,58x_2^2 + 7,64x_2 \quad (44)$$

$$R_{\text{amarelo}} = 89,33 + 15,56x_1 - 12,44x_2^2 + 6,11x_2 \quad (45)$$

Os altos valores dos coeficientes de determinação para a remoção da cor vermelha e para a remoção da cor amarela (0,91 e 0,94, respectivamente) mostraram que os modelos apresentam forte correlação com os valores experimentais. Os valores do F calculado ($F_{\text{CALCULADO}} = 49,22$ e $71,77$) foram muito maiores que o valor de F tabelado ($F_{\text{TABELADO}} = 3,34$), mostrando que os modelos foram preditivos. Também foi verificado que a distribuição dos resíduos foi aleatória em torno do zero, para as duas respostas. A Figura 22 apresenta as superfícies de resposta geradas pelas Equações 44 e 45, respectivamente, para os percentuais de remoção das cores vermelha e amarela, como função da quantidade de adsorvente e proporção de carvão na blenda (variáveis independentes).

A Figura 22 apresenta um ponto de máximo relacionado a proporção de carvão ativado no adsorvente. Para a remoção da cor vermelha, a proporção ótima ficou em 73,4% de carvão ativado, enquanto que para a remoção do amarelo esta proporção ficou em 75,4% de carvão. Uma vez que os efeitos das variáveis não apresentaram correlação entre si (efeitos cruzados não significativos), esta proporção ótima é constante para todo o intervalo em que a análise foi desenvolvida.

Os resultados obtidos com a construção das curvas de resposta para remoção das cores do glicerol apresentaram informações suficientes para a escolha do adsorvente. Entretanto, a não significância do efeito quadrático da quantidade de adsorvente utilizado faz com que o modelo não possa ser utilizado para extrapolar os limites das condições do experimento. A termodinâmica pode ainda oferecer outras explicações para a condição de significância do efeito quadrático da quantidade de adsorvente, bem como os efeitos cruzados de suas variáveis. Isso será abordado em item subsequente.

Figura 21 – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados das variáveis de processo para a redução no teor de pigmentos: (a) amarelo; (b) vermelho.

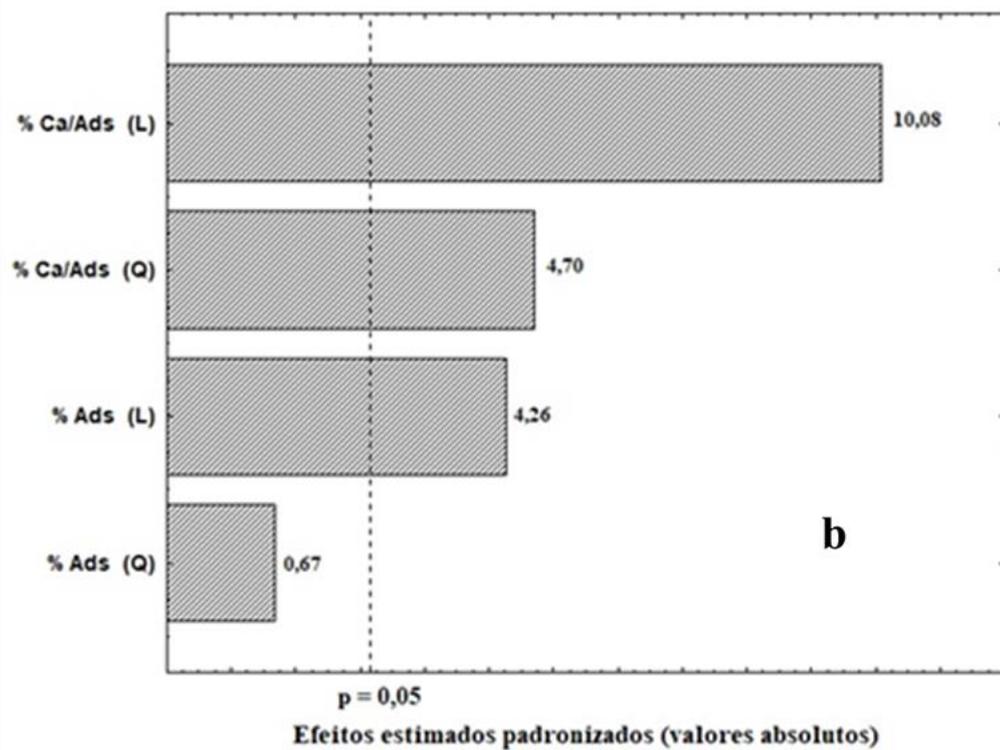
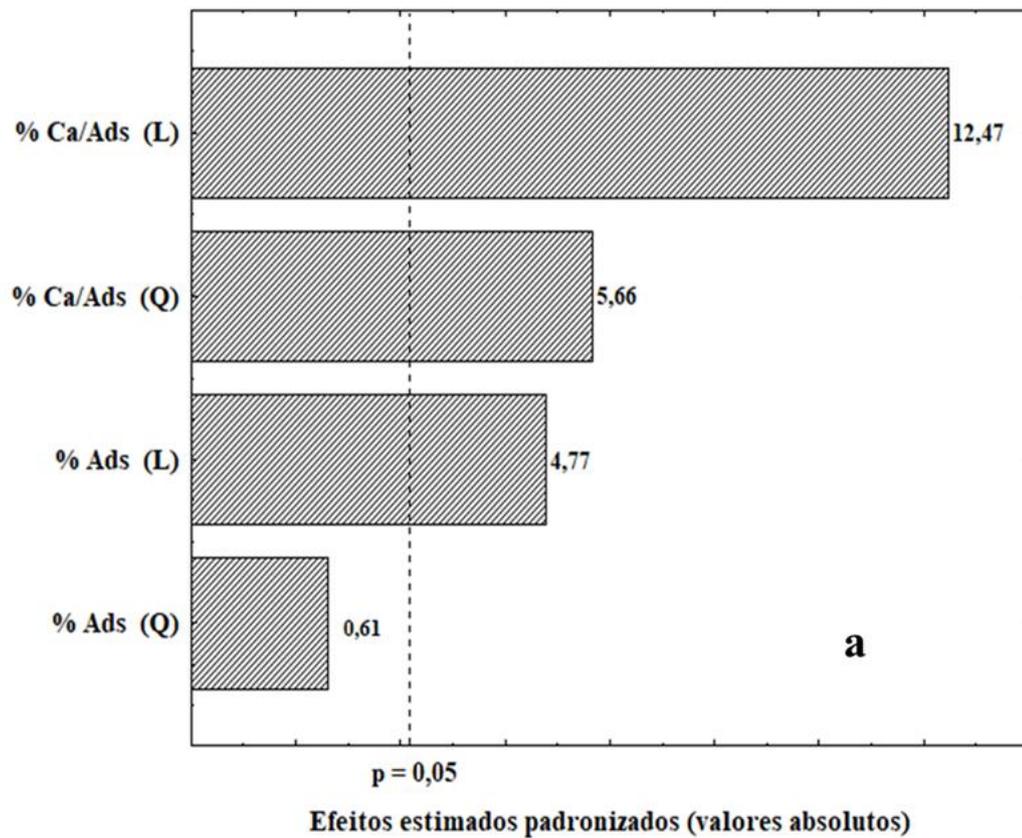
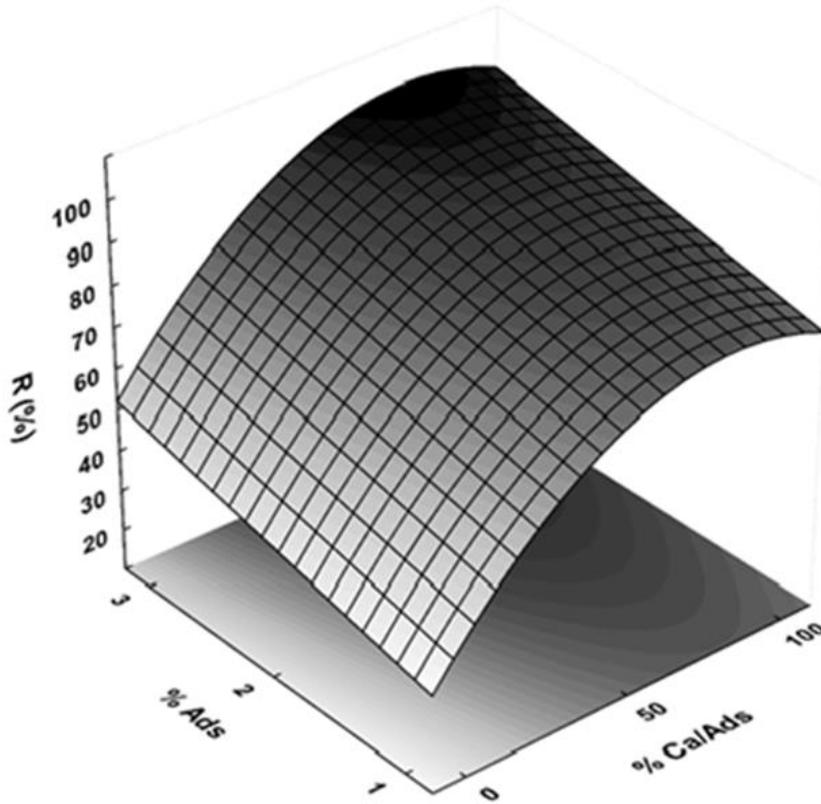
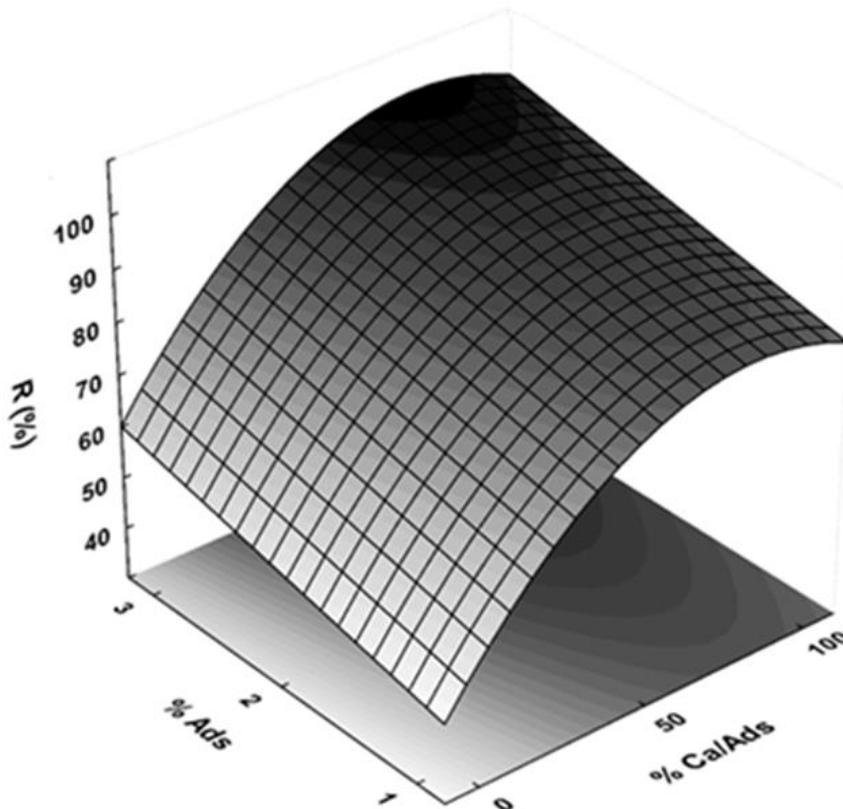


Figura 22– Superfície de resposta para a remoção da cor do glicerol industrial pré-tratado (GIPT): (a) amarelo, e (b) vermelho.

a)



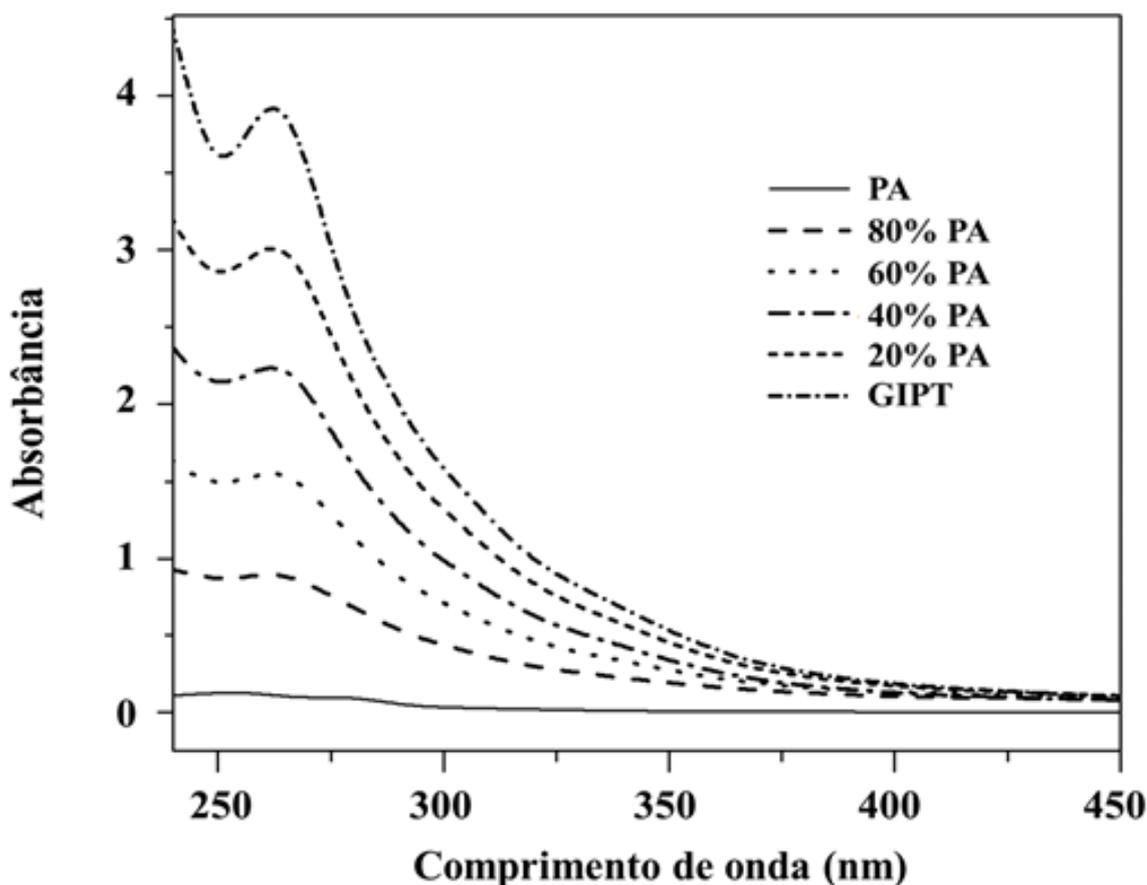
b)



5.3.2 Validação da relação de Lamber-Beer para o sistema

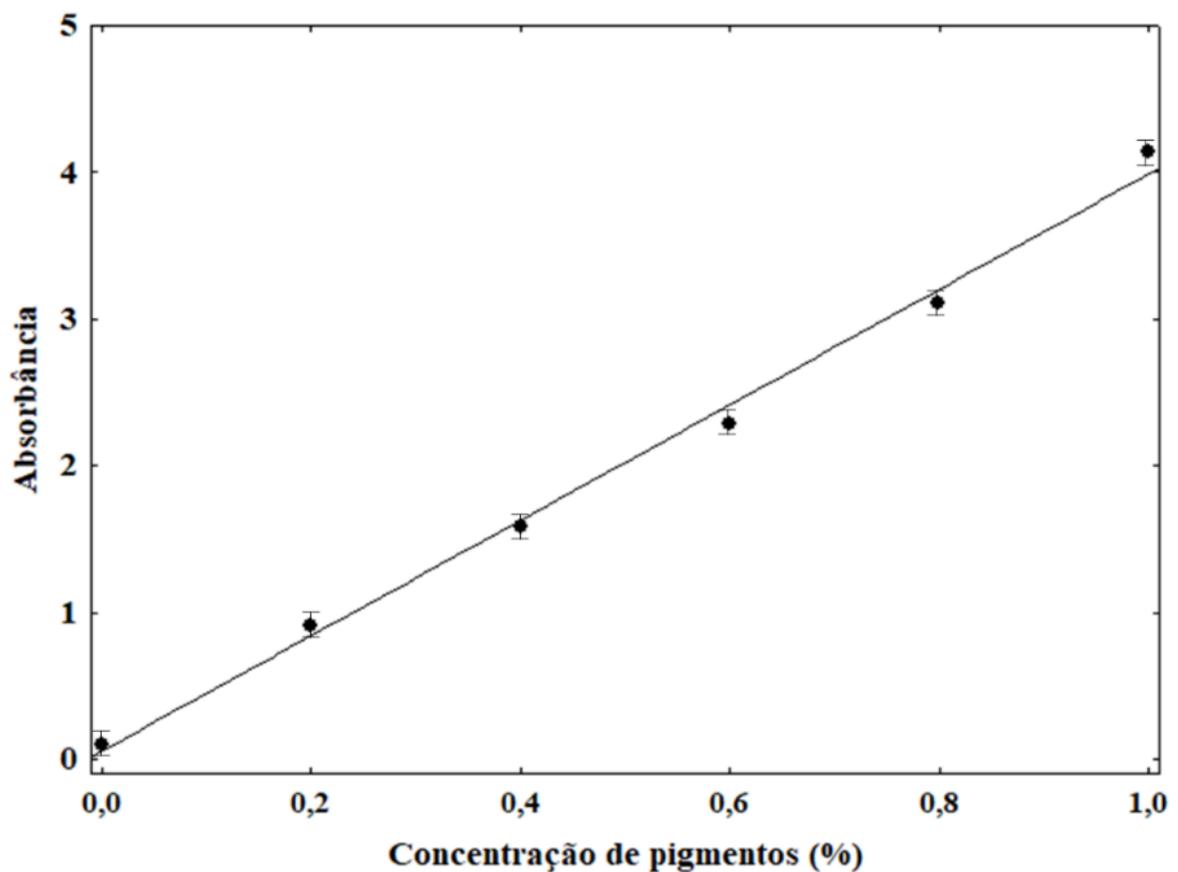
O estudo de equilíbrio bem como os apresentados subsequentemente, foram modelados conforme apresentado no item 4.3.5, uma vez que natureza dos pigmentos não era conhecida. Para que a utilização deste método fosse adequada, era necessário que o contaminante apresentasse um sinal detectável em algum método de análise, e também que não se confundisse com os sinais apresentados por outros componentes da amostra. Foi necessário também, que o método fosse quantitativo, de forma que se conseguisse relacionar a fração removida do adsorbato durante a operação. Neste trabalho foi utilizado o método de UV-vis para detecção dos pigmentos. Devido a isso, foi fundamental determinar a faixa de concentrações na qual o sistema poderia ser representado pela relação de Lamber-Beer e o comprimento de onda mais adequado para identificar os pigmentos. Assim, este tópico está sendo iniciado por esta demonstração, seguindo para avaliação das isotermas de equilíbrio na sequência. A Figura 23 mostra a varredura do espectro de UV-vis para o GIPT em diferentes diluições com o glicerol PA.

Figura 23 – Espectro de UV-vis para o glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em diferentes diluições com o glicerol PA.



Após a varredura das amostras no espectro UV-vis pode ser verificado a ocorrência de um único pico em 265 nm. Com os valores de absorbância determinados para cada diluição, pode ser traçada a curva absorbância versus concentração de pigmentos do glicerol, em valores percentuais. A Figura 24 apresenta a curva da relação entre a concentração de pigmentos do glicerol versus absorbância.

Figura 24 – Curva da relação entre absorbância e concentração percentual de pigmentos no glicerol.

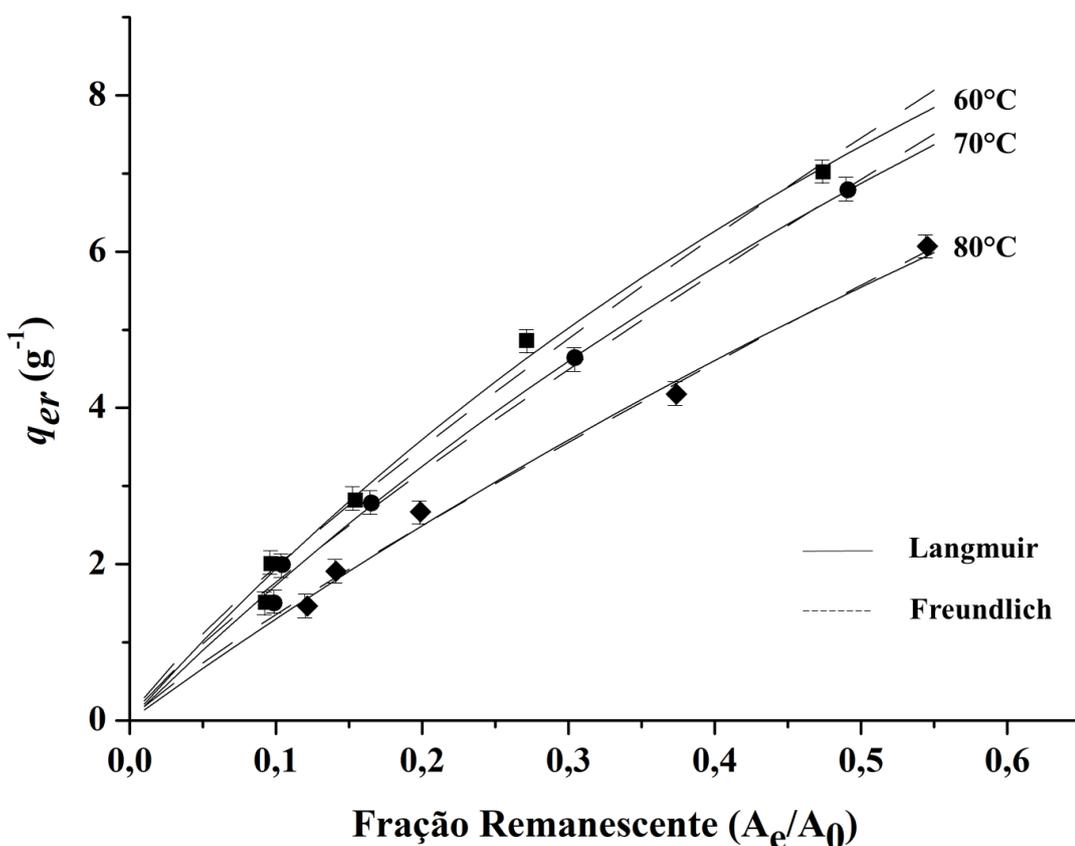


Como pode ser observado na Figura 24, a relação da absorbância com a concentração de pigmentos no glicerol apresentou um comportamento linear, com um coeficiente de correlação R^2 maior que 0,99. Dessa forma, a lei Lambert-Beer pode ser utilizada para avaliação da operação de adsorção conforme descrito no item 4.3.5.

5.3.3 Estudo do equilíbrio na adsorção (construção experimental das isothermas)

A Figura 25 mostra os dados experimentais de equilíbrio para a adsorção de pigmentos do glicerol industrial. Na Figura 25, os valores de capacidade de adsorção relativa (q_{er}) foram representados em relação aos valores de absorvância relativa A_e para a quantidade de pigmentos remanescentes no glicerol após atingir o equilíbrio.

Figura 25 – Curva de equilíbrio de adsorção dos pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado.



Como mostrado na Figura 25, o aumento nas quantidades de adsorvente (diminuição dos valores de A_e/A_0) levou a diminuição da capacidade relativa de adsorção. Assim, maiores valores de q_{er} foram obtidos em menores concentrações de adsorvente. Isso pode ser explicado porque a quantidade de sítios de adsorção ocupados pelo adsorbato por unidade de massa de adsorvente aumenta quando a quantidade de adsorvente diminui (RIBEIRO et al., 2001). Além disso, as isothermas experimentais mostraram que a capacidade relativa de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo uma natureza exotérmica para este sistema.

Os parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados para representar os dados experimentais. A Tabela 8 mostra os parâmetros destes modelos para a operação de adsorção do GIPT sobre carvão ativado, estimado por mínimos quadrados, utilizando o método de Quase-Newton, uma vez que se trata de um problema não linear. Pode-se observar que ambos os modelos descreveram satisfatoriamente a adsorção de pigmentos de glicerol, mas o modelo de Langmuir apresentou os maiores valores de coeficiente de determinação $R^2 > 0,99$ e menores valores do erro relativo médio, para todas as temperaturas.

Tabela 8 – Parâmetros estimados para os modelos de Langmuir e Freundlich.

	Temperatura (°C)		
	60	70	80
Langmuir			
q_{mr} ($\text{g}^{-1}_{\text{ads}}$)	23,85±0,91	26,51±1,19	30,19±2,10
k_L	0,89±0,02	0,70±0,05	0,45±0,03
R^2	0,99±0,08	0,99±0,02	0,99±0,06
EMR (%)	6,75±0,21	4,98±0,11	5,00±0,15
Freundlich			
k_F ($\text{g}^{-1/n}$)	13,22±0,71	12,46±0,81	10,23±0,61
N	1,21±0,02	1,18±0,05	1,14±0,01
R^2	0,98±0,11	0,97±0,03	0,98±0,02
EMR (%)	7,36±0,51	5,75±0,48	5,02±0,11

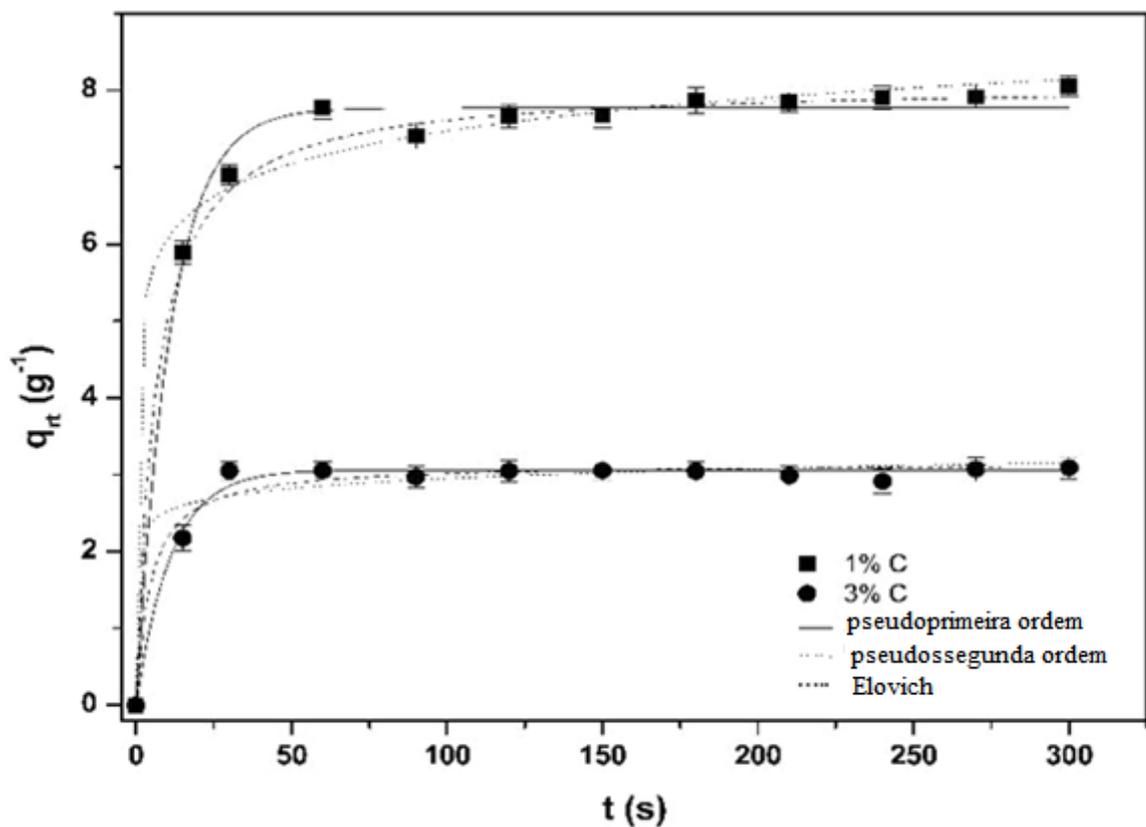
5.3.4 Estudo cinético na adsorção

A Figura 26 mostra o comportamento cinético da adsorção de pigmentos a partir do GIPT utilizando diferentes quantidades de carvão ativado (1 e 3%, m/m). Na Figura 26 foi observado que a adsorção foi muito rápida nos experimentos, atingindo o equilíbrio antes do primeiro minuto para ambos os casos. Este tipo de comportamento é característicos de sistemas nos quais não ocorre a difusão do adsorbato para o interior dos poros, que representa a etapa lenta na adsorção. Também pode ser visto que a taxa de adsorção (dq_r / dt) foi maior para a quantidade de adsorvente de 1% do que 3% e, a capacidade relativa de adsorção diminuiu de 8 para 3 g^{-1} quando a quantidade de adsorvente foi aumentada. Assim, o estudo

cinético indica que a adsorção ocorre superficialmente, não havendo difusão do pigmento nos poros internos adsorventes, e que os sítios disponíveis são rapidamente ocupados.

Para elucidar a adsorção em função do tempo de contato entre fluido e adsorvente, os modelos cinéticos de reação foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 9 mostra os parâmetros obtidos para os modelos propostos.

Figura 26 – Curvas cinéticas de adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado na temperatura de 60°C.



Pode-se observar na Tabela 9 que o modelo de pseudoprimeira ordem foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos da remoção de pigmentos utilizando carvão ativado (alto R^2 e baixo EMR), embora os modelos de pseudossegunda ordem e Elovich também tenham mostrado boas correlações.

Tabela 9 – Parâmetros estimados para os modelos cinéticos utilizados para a adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) em carvão ativado à 60°C.

	Quantidade de Adsorvente (m/m)	
	1%	3%
Pseudoprimeira ordem		
q_1 (g ⁻¹)	7,92±0,20	3,06±0,15
k_1 (s ⁻¹)	0,081±0,002	0,082±0,012
R^2	0,99±0,01	0,99±0,10
EMR (%)	2,34±0,31	2,28±0,04
Pseudosegunda ordem		
q_2 (g ⁻¹)	8,08±0,40	3,15±0,02
k_2 (g ⁻¹ s ⁻¹)	0,020±0,001	0,072±0,003
R^2	0,99±0,11	0,98±0,02
EMR (%)	2,40±0,25	3,21±0,04
Elovich		
a (g)	1,63±0,04	5,40±0,40
b (g ⁻¹ s ⁻¹)	1191,76±25,40	15300,75±15,40
R^2	0,99±0,02	0,98±0,08
EMR (%)	2,17±0,11	4,35±0,13

O efeito da temperatura na adsorção dos pigmentos do GIPT pode ser observado na Figura 27. Esta figura apresenta as curvas cinéticas da adsorção dos pigmentos do glicerol com 1% (m/m) de carvão nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. Como já foi demonstrado para a temperatura de 60°C, o equilíbrio é atingido rapidamente, e isso também pode ser notado para as temperaturas de 70 e 80°C.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos do modelo do pseudoprimeira ordem para as diferentes temperaturas estudadas.

Figura 27 – Curvas cinéticas de adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) com 1% (m/m) de carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

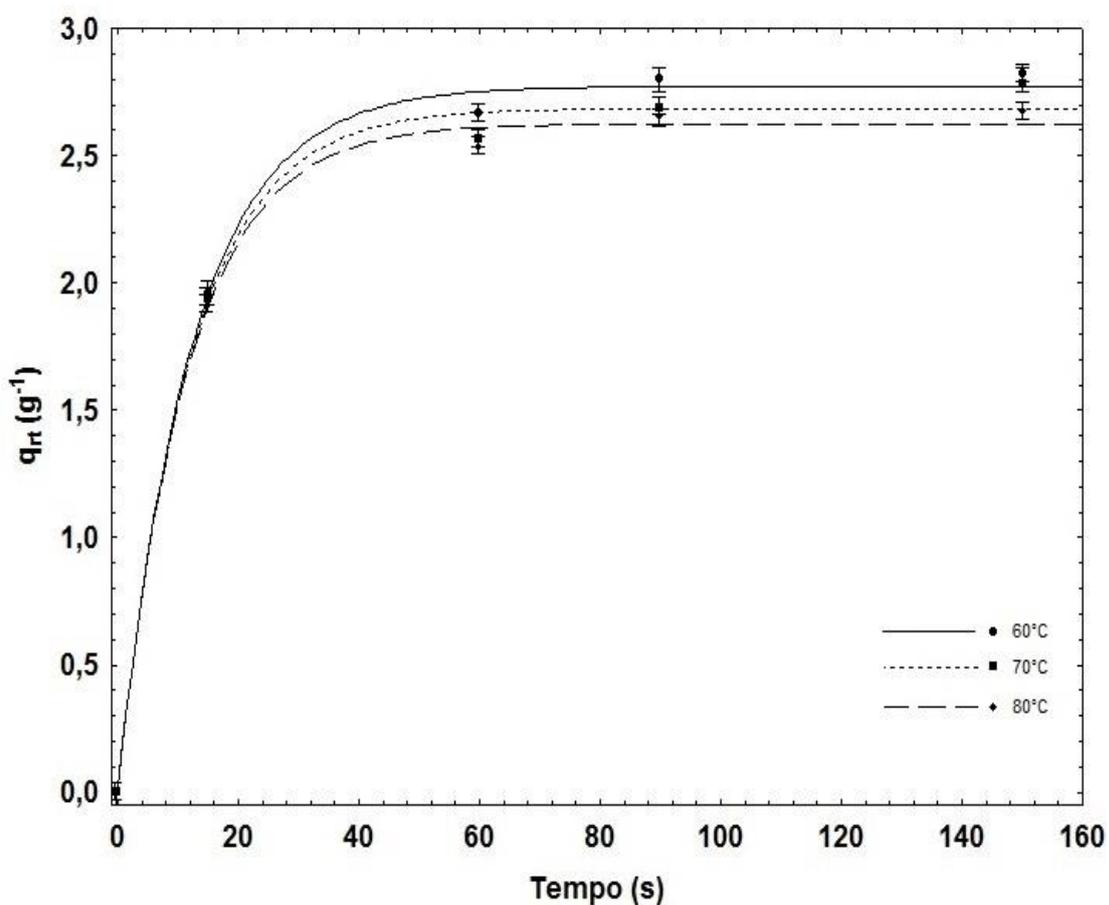
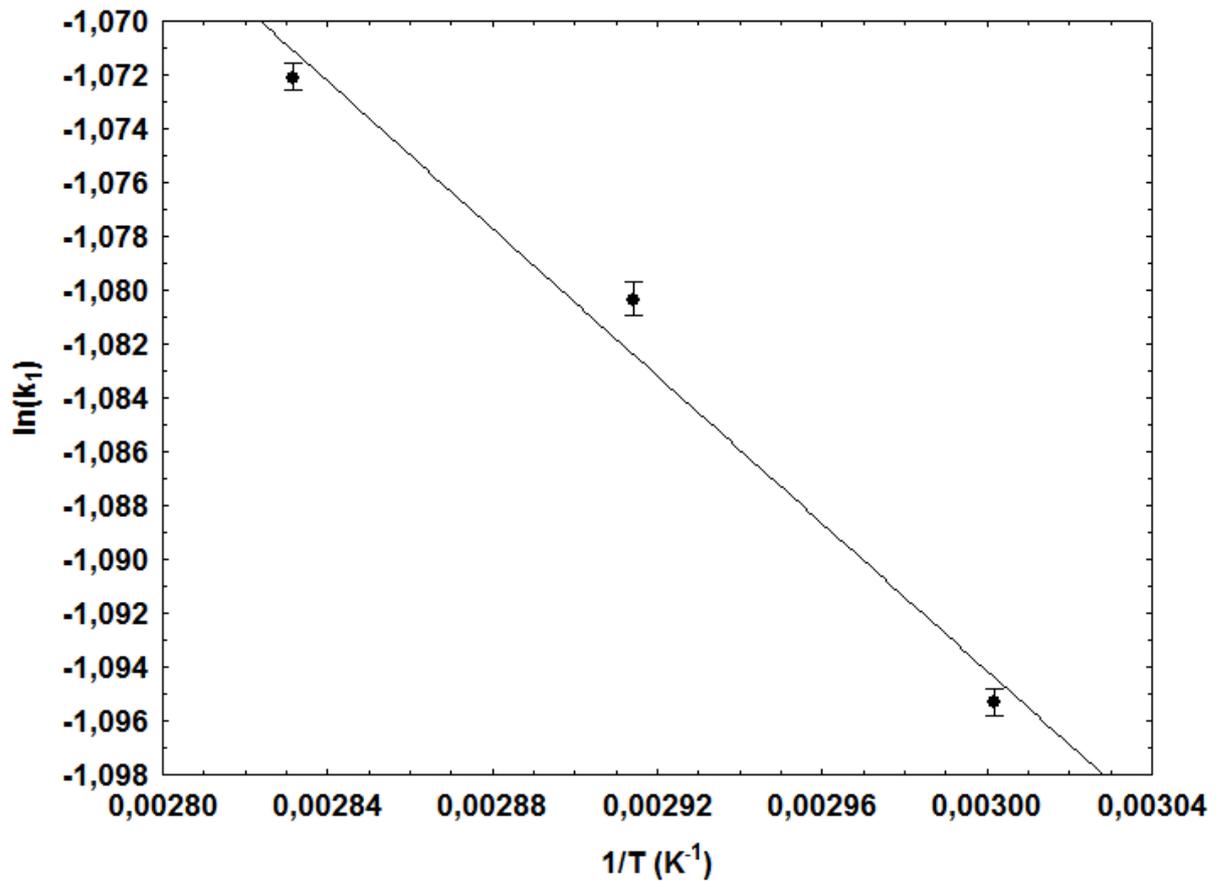


Tabela 10 – Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem para de adsorção de pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) com 1% (m/m) de carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

	Temperatura (°C)		
	60	70	80
	Pseudoprimeira ordem		
q_l (g ⁻¹)	7,92±0,20	7,67±0,14	7,49±0,07
k_l (s ⁻¹)	0,081±0,001	0,084±0,001	0,086±0,001
R^2	0,99±0,008	0,99±0,010	0,99±0,005
EMR (%)	2,34±0,31	1,93±0,22	2,55±0,15

A influência da temperatura na constante cinética foi avaliada utilizando a equação de Arrhenius. A Figura 28 mostra o comportamento logarítmico da constante cinética com o inverso da temperatura.

Figura 28 – Relação da constante cinética com a temperatura.



Através do ajuste da reta aos pontos experimentais, foi possível determinar a energia de ativação do sistema, uma vez que, como mostrado pela relação de Arrhenius (Equação 14), está relacionada com a constante cinética e a temperatura. A Tabela 11 apresenta os valores da energia de ativação (E_a) e do fator de frequência (A) obtidos.

Tabela 11 – Parâmetros da relação de Arrhenius para os sistema GIPT-carvão ativado.

$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,206
$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	2,61
R^2	0,98

Legenda – GIPT: glicerol industrial pré-tratado

5.3.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados a partir das relações de equilíbrio do sistema. A Tabela 12 apresenta os valores das constantes de equilíbrio para o sistema GIPT-carvão ativado, calculados pela Equação 38.

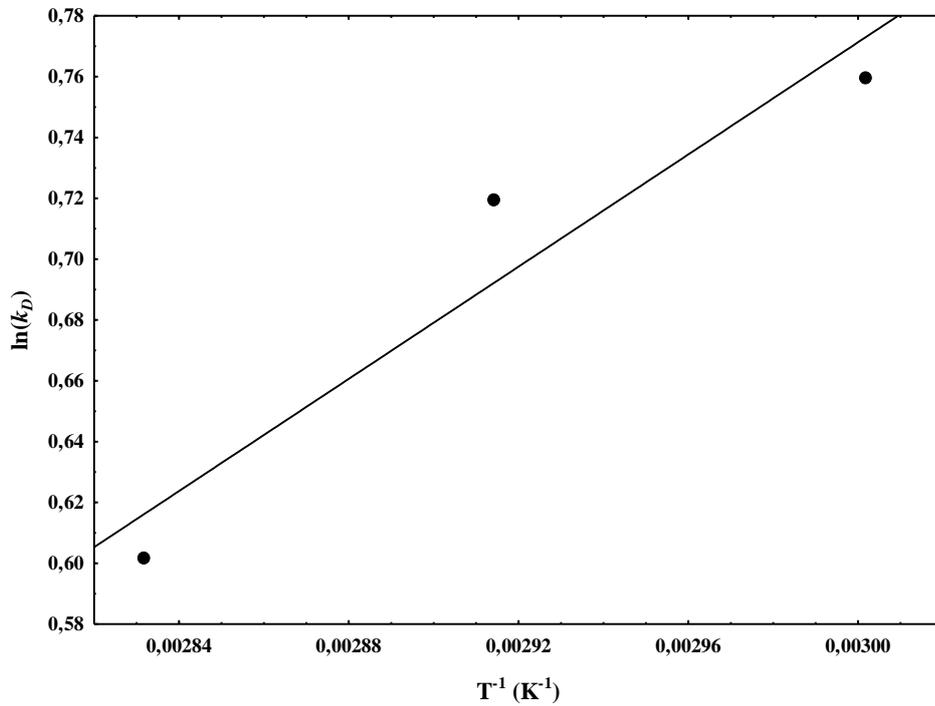
Tabela 12 – Constantes de equilíbrio termodinâmico para o sistema GIPT-carvão ativado nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

Quantidade de Adsorvente (%)	Temperatura		
	60°C	70°C	80°C
0,25	4,83 ± 0,22	4,51 ± 0,17	3,63 ± 0,11
0,5	5,84 ± 0,17	4,98 ± 0,32	3,65 ± 0,15
1,0	5,96 ± 0,19	5,49 ± 0,14	4,39 ± 0,18
2,0	6,78 ± 0,25	6,23 ± 0,28	4,42 ± 0,24
3,0	5,32 ± 0,29	4,97 ± 0,15	3,93 ± 0,30

Legenda – GIPT: glicerol industrial pré-tratado.

Como pode ser visto na Tabela 12, a constante de equilíbrio sofre um efeito negativo com o aumento da temperatura dentro da faixa estudada. Estes valores corroboram o comportamento observado nas isotermas de equilíbrio, que mostrou um efeito negativo do aumento da temperatura na capacidade de adsorção. Entretanto, o aumento da quantidade de adsorvente apresenta efeito positivo na constante de equilíbrio até a concentração de 2% de adsorvente. A partir desta quantidade o valor a constante passa a decrescer. Esta informação permite determinar proporções ótimas para adsorção de sistemas em grande escala. Neste ponto é importante salientar que a capacidade de adsorção (q), neste trabalho representada pela capacidade relativa de adsorção (q_r) é uma propriedade que informa sobre a qualidade do material utilizado como adsorvente. A quantidade removida de um adsorbato está relacionada a quantidade de adsorvente. Uma vez que a constante de equilíbrio é inversamente proporcional a massa de adsorvente e a concentração do adsorbato no equilíbrio, um aumento na massa de adsorvente que acarreta aumento na constante indica um efeito positivo deste acréscimo.

A Figura 29 mostra o gráfico de Van't Hoff para a adsorção de pigmentos o GIPT em carvão ativado.

Figura 29 – Gráfico de Van't Hoff para o sistema GIPT-carvão ativado.

Legenda – GIPT: glicerol industrial pré-tratado.

Os valores da constante de equilíbrio utilizados para o ajuste da relação de Van't Hoff são as médias dos valores apresentados na Tabela 11 para cada temperatura. A partir destes valores foram determinadas a entalpia e entropia de adsorção para o sistema GIPT-carvão ativado. A Tabela 13 apresenta os valores da constante de equilíbrio termodinâmico (valores médios), das variações da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia de adsorção.

Tabela 13 – Constante de equilíbrio, entalpia e entropia de adsorção

Temperatura (°C)	k_D	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
60	5,75±0,31	-4,82±0,25		
70	5,24±0,09	-4,70±0,16	-38,18±2,12	-17,63±1,31
80	4,00±0,15	-4,06±0,11		

Os valores negativos de ΔG indicam que a operação de adsorção foi favorável e espontânea em todas as temperaturas experimentais, e o valor negativo de ΔH confirma que a remoção de pigmentos foi uma operação exotérmica. Além disso, o valor de ΔH indica que as interações entre adsorvente-adsorbato foram essencialmente físicas ($\Delta H < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), o valor negativo de ΔS indica uma diminuição da desordem do sistema após a adsorção (CARDOSO et al., 2012). Comparando os valores de ΔH e $T\Delta S$ na Tabela 13, pode-se observar que a entalpia foi mais relevante que a entropia para obter os valores negativos de ΔG . Isso mostra que a adsorção de pigmentos do GIPT em carvão ativado foi uma operação predominantemente controlada pela entalpia.

Os valores do calor isostérico de adsorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de adsorventes estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Calor isostérico de adsorção da remoção dos pigmentos do glicerol industrial pré-tratado (GIPT) para diferentes quantidades de adsorvente.

Quantidade de adsorvente (% m/m)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	R^2
0,25	-7,39±2,14	0,93
0,5	-12,51±2,80	0,95
1,0	-15,70±4,24	0,93
1,5	-18,16±4,49	0,94
2,0	-18,71±4,51	0,95
2,5	-18,46±4,85	0,94

Na Tabela 14 pode ser observado que em concentrações mais baixas de adsorvente são encontrados os menores valores absolutos de ΔH_a . Isso ocorre devido à diminuição na proporção entre a quantidade de sítios de ligação disponíveis na superfície do adsorvente em relação à quantidade de adsorbato, fazendo com que as moléculas deste se liguem em sítios de menor energia. Com o aumento da concentração de adsorvente, há um aumento na área disponível para a transferência de massa, e a proporção entre a quantidade de sítios de ligação disponíveis na superfície adsorvente em relação à quantidade de adsorbato aumenta. Isso faz com que aumente a quantidade de sítios de ligação com maior energia, e as moléculas responsáveis pela pigmentação no GIPT sejam preferencialmente adsorvidas por eles. À medida que a concentração de adsorvente diminuiu, as moléculas de pigmento

rapidamente ocupam os sítios de maior energia. Isso faz com que as moléculas remanescentes, necessariamente, migrem para outros pontos de ligação na superfície do adsorvente, apresentando assim valores menores de ΔH_a (SILVA et al., 2013).

Na Tabela 14, pode ser notado que a partir de 2% (m/m) de carvão ativado, o valor do calor isostérico permanece constante, em um patamar de maior valor absoluto de energia. Isto mostra que a partir de 2% de adsorvente, a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção é tão superior à quantidade de adsorbato que este se liga apenas nos sítios de maior energia, ficando os de menor energia ociosos. Esta característica está de acordo com o ponto de máximo encontrado na relação entre a constante de equilíbrio termodinâmico e a quantidade de adsorvente. Mais do que isso, estas duas informações evidenciam a existência de uma proporção ótima entre a quantidade de adsorvente e de GIPT tratado.

Nesse ponto, é importante ressaltar que o valor de entalpia obtido pelo método de Van't Hoff (Tabela 13) está de acordo com os valores de calor isostérico obtidos para o processo (Tabela 14). Isto evidencia que a metodologia é robusta para este procedimento de cálculo, uma vez que o rearranjo matemático do calor isostérico é rigoroso, ou seja, não é feito nenhum tipo de simplificação ou consideração específica para a obtenção do modelo.

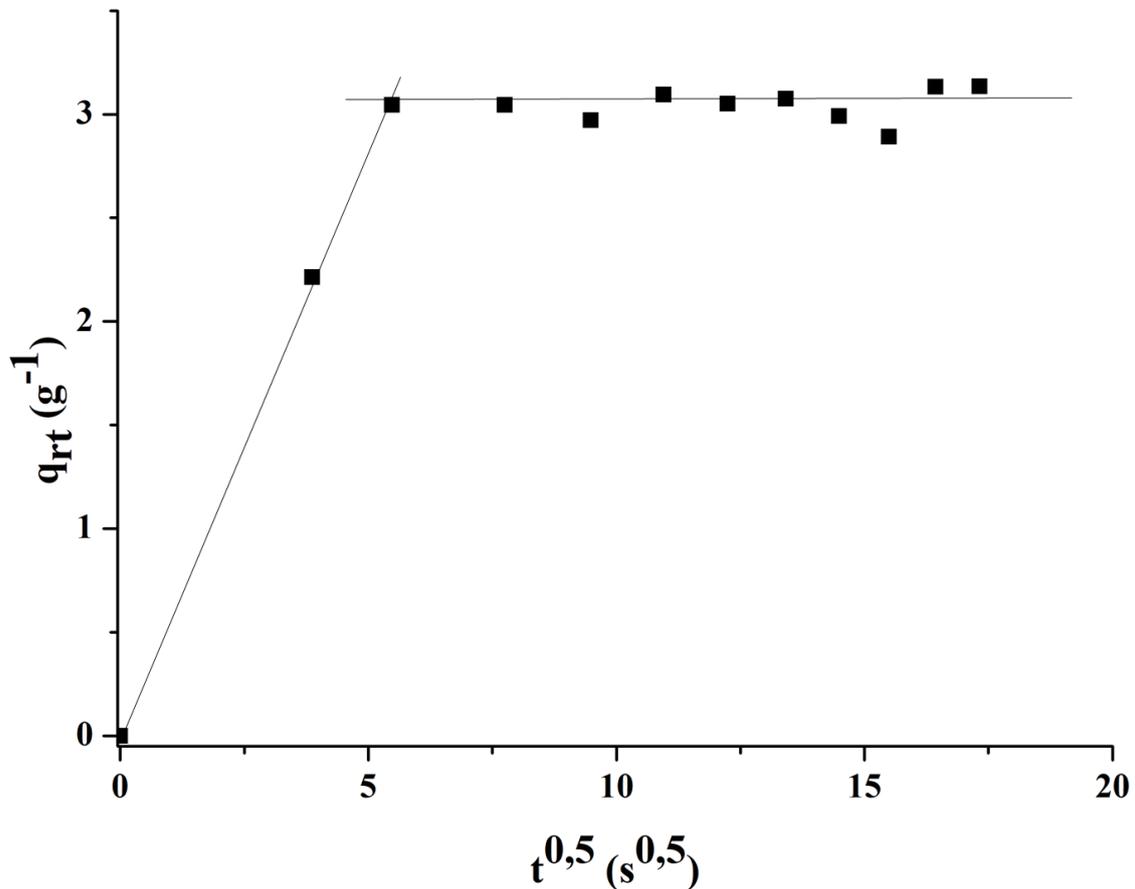
5.3.6 Mecanismo de adsorção

Os mecanismos de adsorção envolvidos na remoção de pigmentos do glicerol utilizando carvão ativado foram avaliados pelo método de Webber e Morris. Uma vez que o comportamento cinético foi semelhante em todos os estudos, os valores experimentais da curva cinética a 60°C e 3% de carvão ativado foi utilizada a avaliação do mecanismo de adsorção. Para este sistema, a Figura 30 mostra a curva da capacidade relativa de adsorção versus a raiz quadrada do tempo.

Como pode ser observado na Figura 30, a curva de Webber e Morris apresenta duas regiões bem definidas. A maior delas referente ao estado de equilíbrio, apresenta uma inclinação igual a zero que inicia em torno de 6 s^{0.5} e segue até 20 s^{0.5}. A região que apresenta inclinação diferente de zero, no início da adsorção representa o intervalo de tempo no qual a adsorção está ocorrendo. A presença de apenas duas regiões com inclinações definidas, e uma delas referente ao estado de equilíbrio, indica que os fenômenos de adsorção ocorrem na superfície externa do adsorvente, sendo menos controladora a difusão no interior da partícula. Assim, a única resistência a adsorção é referente à difusão do adsorbato no filme estagnado da

solução. Este comportamento sugere que as moléculas de adsorbato são maiores que os poros do material.

Figura 30 – Curva de Webber e Morris para o sistema GIPT-carvão ativado.



Legenda – GIPT: glicerol industrial pré-tratado.

5.3.7 Influência da viscosidade

Quando se trata do processamento do glicerol, a viscosidade é uma propriedade que deve ser levada em conta, pois apresenta uma grande variação dentro da faixa de temperaturas envolvidas nos processos de produção do biodiesel. Este material mostra uma redução de 85 vezes no valor desta propriedade entre as temperaturas de 0°C (12,070 Pa s) até 50°C (0,142 Pa s). O valor da viscosidade ainda cai à metade deste último quando a temperatura é de 60°C (0,0813 Pa s). Entre 60°C e 100°C, a diminuição da viscosidade se dá numa relação de 50% do seu valor para cada 10°C no aumento da temperatura, atingindo o valor de 0,0148 Pa s a 100°C. Nos estudos apresentados até agora, devido à temperatura

reacional no processo de transesterificação ser de 60°C, este valor foi tomado como limite inferior, e uma vez que a remoção de pigmentos se mostrou afetada negativamente com o aumento de temperatura, a temperatura de 80°C foi tomada como limite superior.

Experimentos utilizando maior quantidade de adsorvente nesta mesma faixa de temperatura, no entanto, mostraram uma relação diferente para quantidades de adsorventes maiores que 2% em relação a massa de GIPT utilizada.

5.4 TRATAMENTO DO GLICEROL BRUTO (GB) POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

A partir deste item estão apresentados os resultados no tratamento do glicerol bruto (GB) produzido em escala piloto. Embora na metodologia as etapas de tratamento e purificação tenham sido apresentadas em subitens diferentes, esta divisão foi feita para tornar mais claro os procedimentos utilizados. Entretanto, em cada item subsequente, os resultados serão apresentados do tratamento até a purificação do glicerol.

Com relação a extração com solvente, os resultados obtidos não foram promissores, diferentemente daqueles apresentados em Contreras-Andrade et al. (2015). Primeiramente, quando o GB foi colocado em contato com qualquer um dos solventes, não houve separação de fases, como pode ser observado na Figura 31.

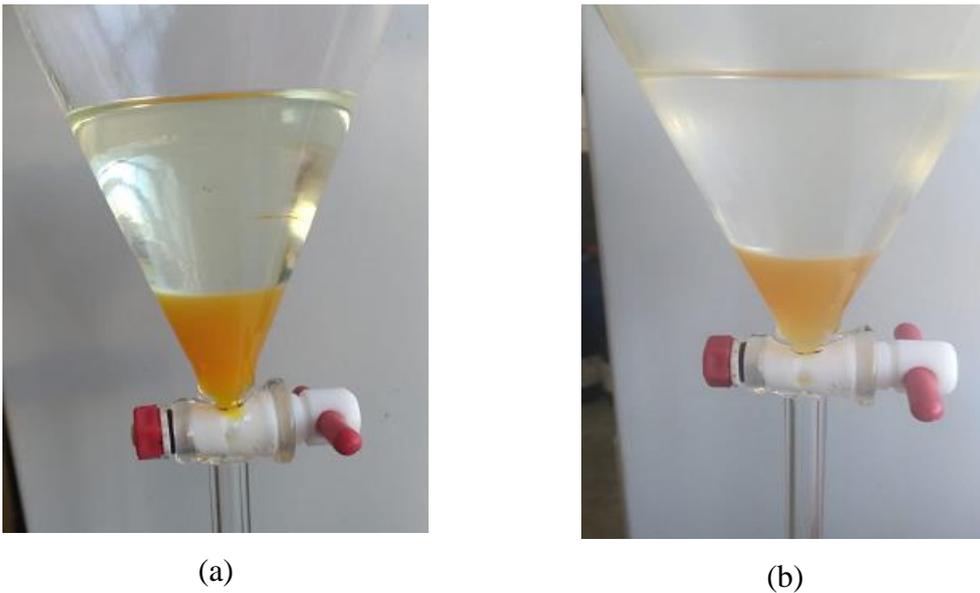
Os primeiros testes foram feitos na temperatura ambiente (20 a 25°C) e posteriormente a 30°C, pois esta é a temperatura inicial de destilação do éter de petróleo, e uma vez que o sistema foi colocado em refluxo ela não se alterou.

Como não foi verificado efeito do solvente sobre o sistema, o GB foi submetido a operação de evaporação na temperatura de 95°C e vácuo de 700 mmHg. O objetivo da evaporação foi remover o metanol, diminuindo a interferência deste na mistura. Assim que foi processada a evaporação, observou-se um comportamento diferente de quando o glicerol foi colocado em contato com o éter de petróleo, como pode ser observado na Figura 32.

Após a remoção do metanol, a presença do éter de petróleo promoveu o surgimento de uma fase intermediária. As fases foram separadas e deixadas em capela para a evaporação do solvente. A fase superior mostrou ser éter de petróleo puro, uma vez que não foi possível detectar resíduo algum após sua evaporação. Nas fases intermediária e inferior foram feitas as análises de cinzas, as quais mostraram que a fase inferior permaneceu com este parâmetro praticamente inalterado, apresentado um valor de $7,7 \pm 0,34\%$ (m/m), e a fase intermediária apresentou $8,0 \pm 0,42\%$ (m/m), mostrando que com esta operação não foi possível melhorar a qualidade do glicerol em relação ao teor de cinzas. A partir destes

percentuais, o valor da constante de partição (K_p) pode ser calculado para as cinzas do glicerol, resultando num valor igual a 0,96, mostrando que os componentes que possuem elementos inorgânicos em sua constituição estão distribuídos de forma equivalente nas duas fases.

Figura 31 – Sistemas: (a) GB-éter de petróleo, e (b) GB-tolueno.



Legenda – GB: glicerol bruto.

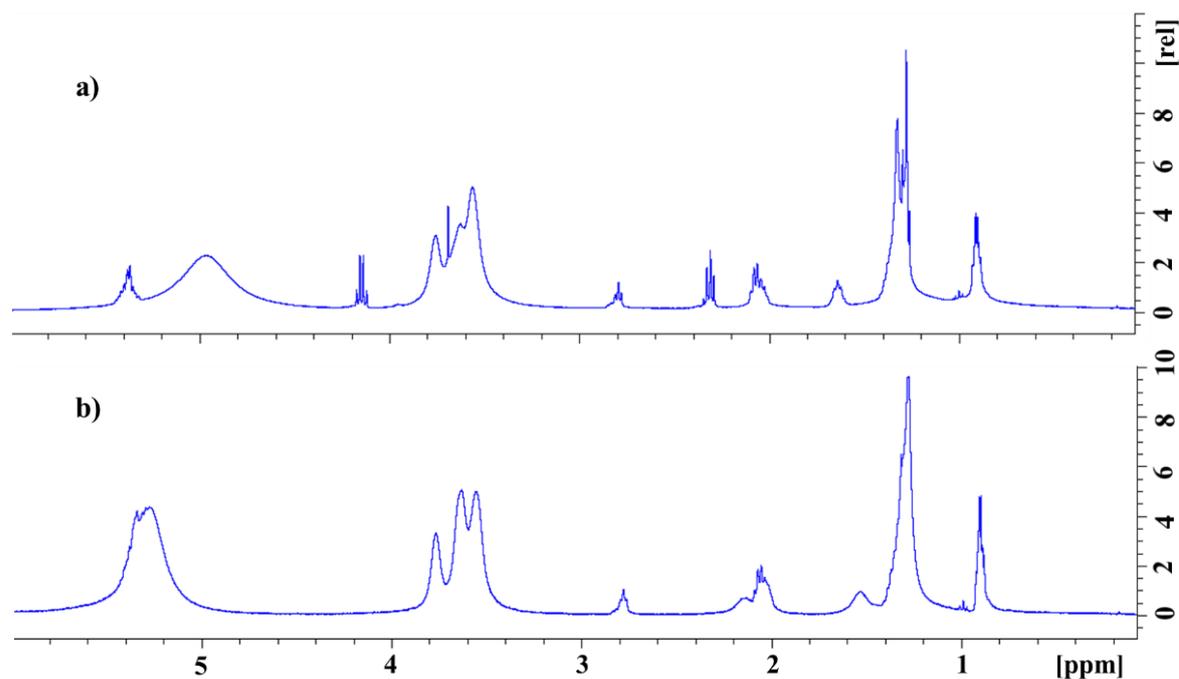
Figura 32 – Sistema GB-éter de petróleo após evaporação do metanol.



Legenda – GB: glicerol bruto.

Assim como observado para os compostos inorgânicos, os demais contaminantes do glicerol também permaneceram presente nas duas fases. A Figura 33 apresenta os espectros de RMN-H para o sistema GB-éter de petróleo.

Figura 33 – Curvas de RMN-H para o sistema GB-éter de petróleo: (a) fase inferior, e (b) fase intermediária.

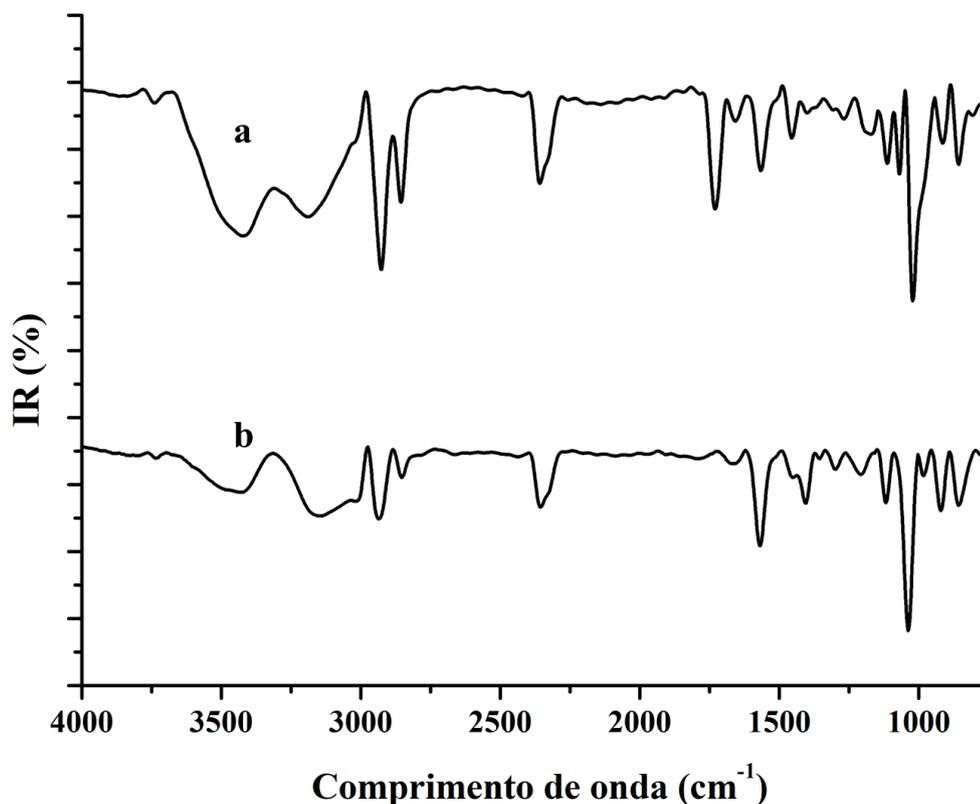


Legenda – GB: glicerol bruto.

A separação das fases fracionou o sistema sem acarretar aumento de concentração do glicerol em qualquer delas (Figura 33). O glicerol, mostrado nos picos entre 3,4 e 3,8 ppm aparece com intensidade significativa em ambas as fases. O pico na região de 4,2 ppm aparece somente na Figura 33(a), e também pode ser atribuído ao glicerol.

O glicerol obtido da extração com éter de petróleo (GBT) foi analisado através da espectroscopia de infravermelho, e seu espectro comparado ao do GB. A Figura 34 apresenta os espectros de infravermelho para o GB e o GBT através da extração com éter de petróleo. Como pode ser observado na Figura 34, o espectro do GB é quase idêntico ao do GBT com éter de petróleo.

Figura 34 – Espectros de FTIR: (a) GB, e (b) glicerol bruto tratado por extração com éter de petróleo (GBT).

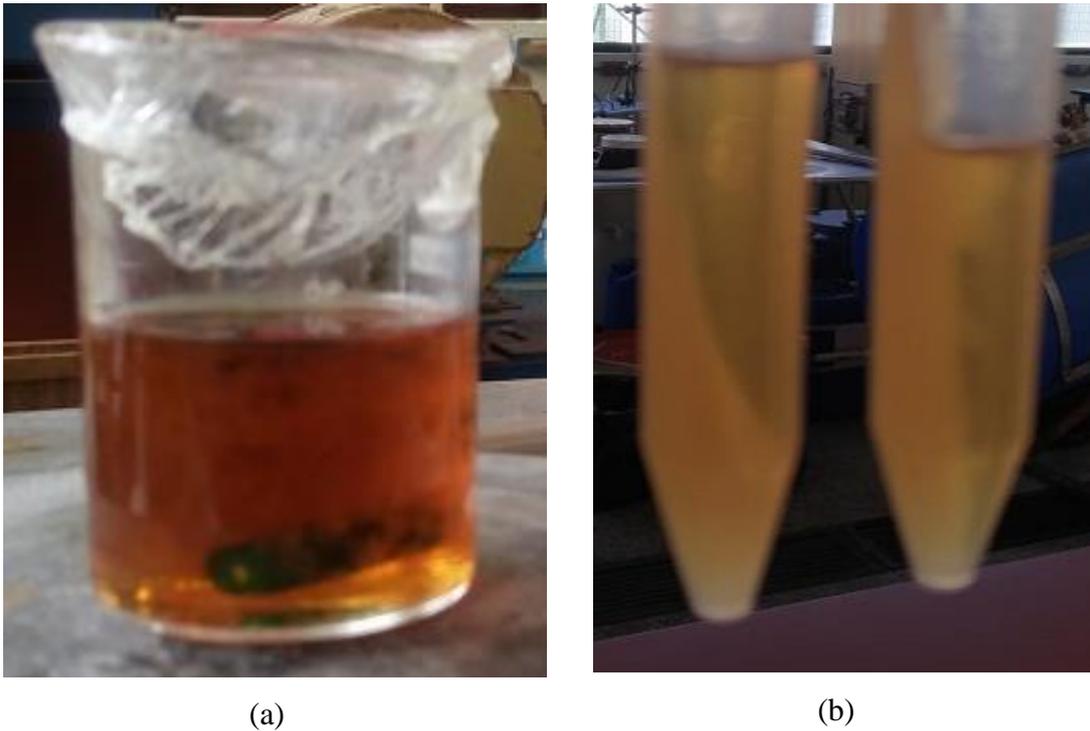


Como pode ser observado na Figura 34, o pico em 1590 cm^{-1} referente aos grupos COO^- , indicando à presença de ácidos graxos e sabões, e o pico em 1750 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ dos ésteres, não pôde ser visualizado no espectro da Figura 34(b). A banda presente na região de 2400 cm^{-1} é referente aos estiramentos OH dos ácidos graxos. Isso indica que os remanescentes de ésteres foram removidos pela ação do éter de petróleo. Estes resultados corroboram o exposto nos gráficos de H-RMN (Figura 33).

5.5 TRATAMENTO DO GB POR FLOCULAÇÃO

O tratamento do GB por floculação foi conduzido pelo tratamento de floculação propriamente dito, seguido pelas etapas de evaporação e centrifugação, para separação dos materiais floculados. Após esta etapa as amostras foram clarificadas com carvão ativado. A Figura 35 mostra o glicerol após a floculação e após a centrifugação.

Figura 35 – Tratamento do glicerol bruto (GBT): (a) floculação, e (b) centrifugação.



Na Figura 35(a) pode ser observado a formação dos flocos, e na Figura 35(b) pode ser observado as fases separadas após a evaporação e centrifugação. A Tabela 15 apresenta os valores de cinzas e umidade para os tratamentos A, B, C e D para o glicerol após a etapa de centrifugação (GBT) e após a etapa de adsorção, glicerol purificado (GP).

Tabela 15 – Teores de cinza e umidade no glicerol bruto tratado (GBT) e no glicerol purificado (GP).

Tratamento	Cinzas (% , m/m)		Umidade (% , m/m)	
	GBT	GP	GBT	GP
A	4,6±0,31	4,1±0,26	3,6±0,21	2,4±0,15
B	5,5±0,27	4,6±0,28	2,4±0,18	1,8±0,26
C	2,6±0,13	2,8±0,17	3,2±0,31	1,6±0,15
D	3,7±0,20	3,8±0,19	2,8±0,27	1,9±0,12

Em todos os tratamentos houve uma redução considerável no teor de cinzas do GB (Tabela 15). A maior remoção ocorreu no tratamento C, com uma remoção de 71 % das cinzas presentes no GB, seguido pelo tratamento D, com 59% de remoção de cinzas. Com os tratamentos A e B foram removidos 48% e 38% das cinzas do GB, respectivamente. Estes

resultados indicam que a utilização do ácido sulfúrico, juntamente com o floculante, teve um efeito positivo na remoção das cinzas, uma vez que nestes tratamentos foi utilizado este ácido para alcançar o pH final da operação. Outro fator que pode ser observado é que a adição de água (Tratamentos A e C) também foi positiva a remoção de cinzas. Embora o tratamento C seja o mais efetivo na remoção deste contaminante, seguido diretamente pelo tratamento D, quando se comparam os tratamentos A e B, observa-se que o tratamento A, no qual foi adicionado água ao meio, foi mais eficiente.

A clarificação do glicerol, após a operação de evaporação, foi conduzida utilizando 5% de carvão ativado em proporção mássica à quantidade de glicerol. O teor de cinzas no glicerol não foi afetado de forma significativa pela operação de adsorção, embora nos tratamentos A e B possa ser percebido uma pequena redução no seu valor. A mesma redução não foi observada para os tratamentos C e D. A diferença neste comportamento sugere que os materiais inorgânicos presentes nas amostras pré-tratadas possuem naturezas diferentes. Nos tratamentos A e B, os íons metálicos podem estar ligados a cadeias graxas (sabões), de forma que a parte apolar da molécula pode ser adsorvida pelo carvão e levar consigo o contra íon ligado. Nos casos dos tratamentos C e D, devido à adição posterior do H_2SO_4 , pode ter ocorrido a cisão dos sabões remanescentes e, conseqüente, precipitação do Na_2SO_4 .

Embora as condições de evaporação dos componentes voláteis do glicerol não tenham sido rigorosas, a umidade final do GBT alcançou patamares inferiores a 4% (m/m) em todos os casos. O tratamento B apresentou menor teor de umidade, seguidos pelos tratamentos D, C e A. Esta maior remoção pode estar relacionada a composição de cada sistema. Uma vez que nos tratamentos A e C não foi adicionado água, a maior parte dos componentes a serem evaporados são o álcool reacional (no caso metanol) e os remanescentes de água provenientes das matérias primas e também gerada nas reações de saponificação. Uma vez que a pressão de vapor de uma solução, para uma dada temperatura, é inversamente proporcional à concentração de sais dissolvidos nesta solução (ATKINS; PAULA, 2012), é provável que os sistemas não tenham atingido o equilíbrio. Evidência disso é o fato do tratamento B ter apresentado a menor umidade, sendo que o glicerol produzido neste tratamento apresenta maior valor de cinzas enquanto o tratamento C, o qual resultou em menor valor de cinzas, produziu um glicerol com umidade mais elevada.

A operação de adsorção acarretou em considerável redução de umidade em todos os casos, mostrando uma boa afinidade do carvão com a água. A maior remoção se deu no tratamento C, no qual 49 % da umidade remanescente foi adsorvida. Nos demais tratamentos as remoções foram de 33, 31 e 27% para os tratamentos A, D e B, respectivamente. Embora a

redução do teor de umidade seja benéfica à purificação do glicerol, este contaminante pode ser reduzido por condições mais severas de evaporação e mesmo por outras operações. A ocupação da superfície do adsorvente pela água pode estar reduzindo a capacidade de adsorção dos componentes de interesse, como residual de compostos orgânicos (sabões, ésteres e óleo). A água ocupa os sítios de adsorção, não permitindo que componentes orgânicos (e possivelmente hidrofóbicos) se aproximem destes sítios, reduzindo sua remoção. Assim, a adsorção poderia ser mais eficiente se o glicerol estivesse seco.

A remoção dos pigmentos pela operação de adsorção foi realizada para os quatro tratamentos. Para a verificação da banda mais adequada para leitura da remoção de pigmentos foi feita a varredura da amostra em toda a região de comprimento de onda, do ultravioleta ao visível. Nos quatro casos, as amostras apresentaram picos próximos aos 265 nm, mostrando que os contaminantes são semelhantes aqueles presentes no GIPT. Os picos de absorção para os quatro tapamentos foram 264, 236, 240 e 255 nanômetros e as remoções de pigmentos foram calculadas com o pico específico de cada amostra. Com a intenção de purificar o glicerol, foi utilizado excesso de adsorvente (5%, m/m), de forma que a remoção dos pigmentos foi superior a 99% em todos os casos.

Os produtos obtidos para os quatro tratamentos foram submetidos à análise de infravermelho. A Figura 36 apresenta os espectros de infravermelho para os tratamentos A, B, C e D antes da etapa de clarificação.

Na Figura 36, as curvas (a) e (f) são referentes ao glicerol bruto (GB) e o glicerol PA, respectivamente. As curvas (b), (c), (d) e (e) são referentes aos tratamentos A, B, C e D, respectivamente. Como pode ser observado nesta figura, os tratamentos reduziram os sinais dos contaminantes, representados pelas bandas em 1590 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , referentes aos grupos COO^- dos sabões e C=O dos ésteres e ácidos graxos. De fato, a banda presente em 1590 cm^{-1} desapareceu completamente nos tratamentos A, C e D. Também nestes tratamentos aparece no espectro a banda em 2400 cm^{-1} proveniente do estiramento OH dos ácidos graxos. No tratamento B, embora com intensidades reduzidas, as duas bandas permanecem presentes.

Após a clarificação, as amostras foram submetidas à análise de infravermelho, e seus espectros para os tratamentos B e C estão apresentados na Figura 37.

Figura 36 – Espectros de FTIR do glicerol obtidos antes da etapa de clarificação: (a) glicerol bruto (GB), (b) tratamento A, (c) tratamento B, (d) tratamento C, (e) tratamento D, e (f) glicerol PA.

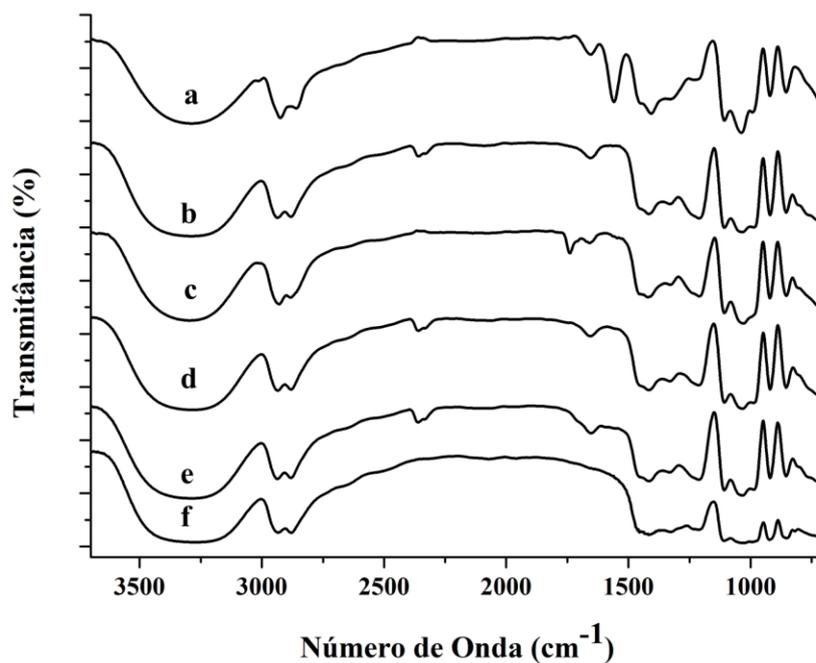
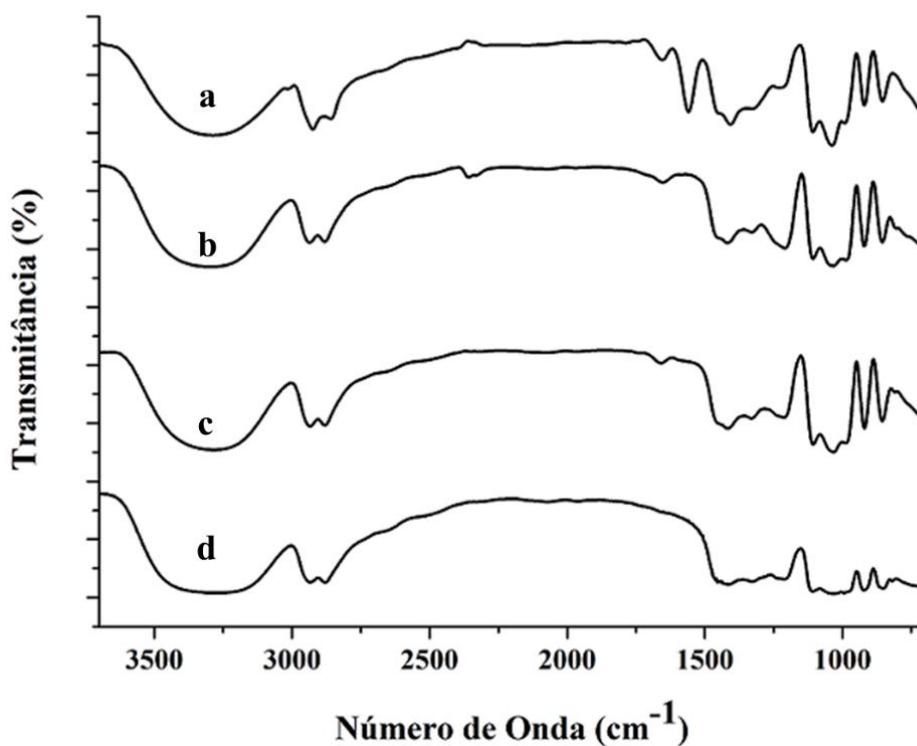


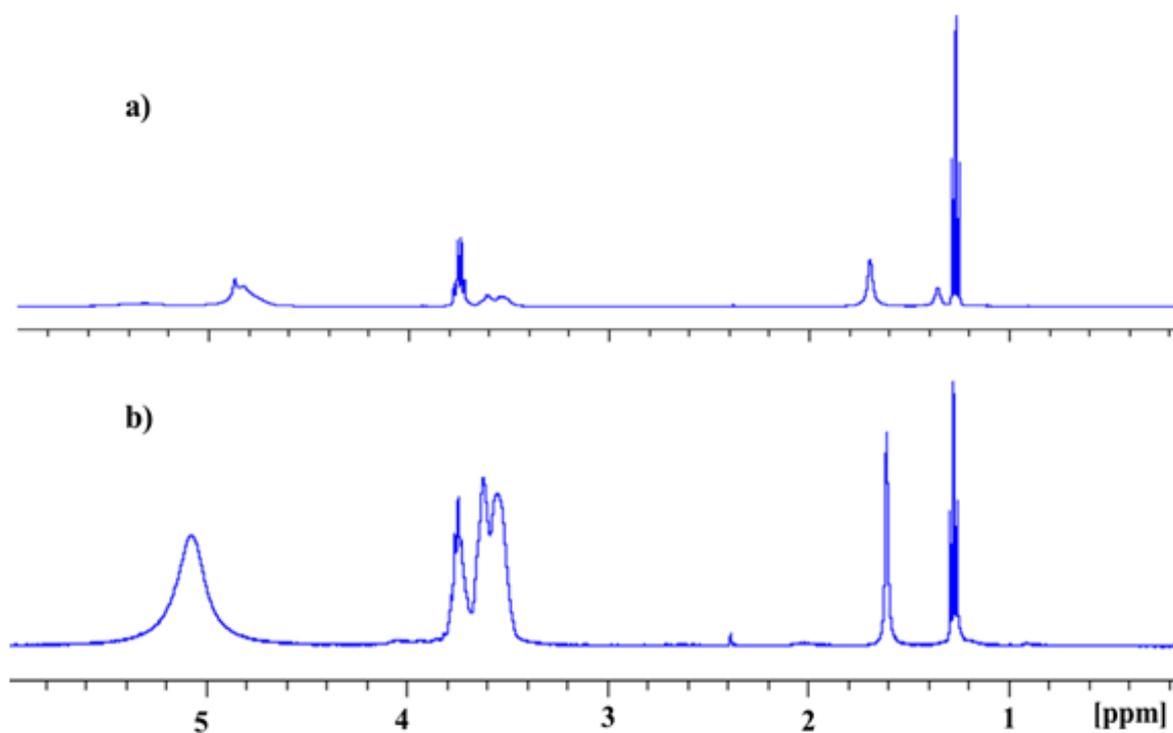
Figura 37 – Espectros de infravermelho: (a) glicerol bruto (GB), (b) tratamentos B, (c) tratamento C após a clarificação, e (d) glicerol PA.



Na Figura 37 podem ser comparados os espectros do glicerol purificado (GP) através dos tratamentos B e C (espectros (b) e (c), respectivamente) com espectros do GB (espectro (a)) e também com o da glicerina bidestilada (espectro (d)). Nesta figura pode ser observado que as bandas dos contaminantes perderam muita intensidade, embora a banda em 1590 cm^{-1} ainda possa ser notada, indicando que os resíduos de sabões permanecem estáveis em solução.

Para confirmar a natureza dos contaminantes remanescentes no GBT e no GP, as amostras do tratamento C foram submetidas à análise de H-RMN e os respectivos espectros estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Espectro de H-RMN do glicerol para o tratamento C: (a) antes, e (b) após a clarificação.



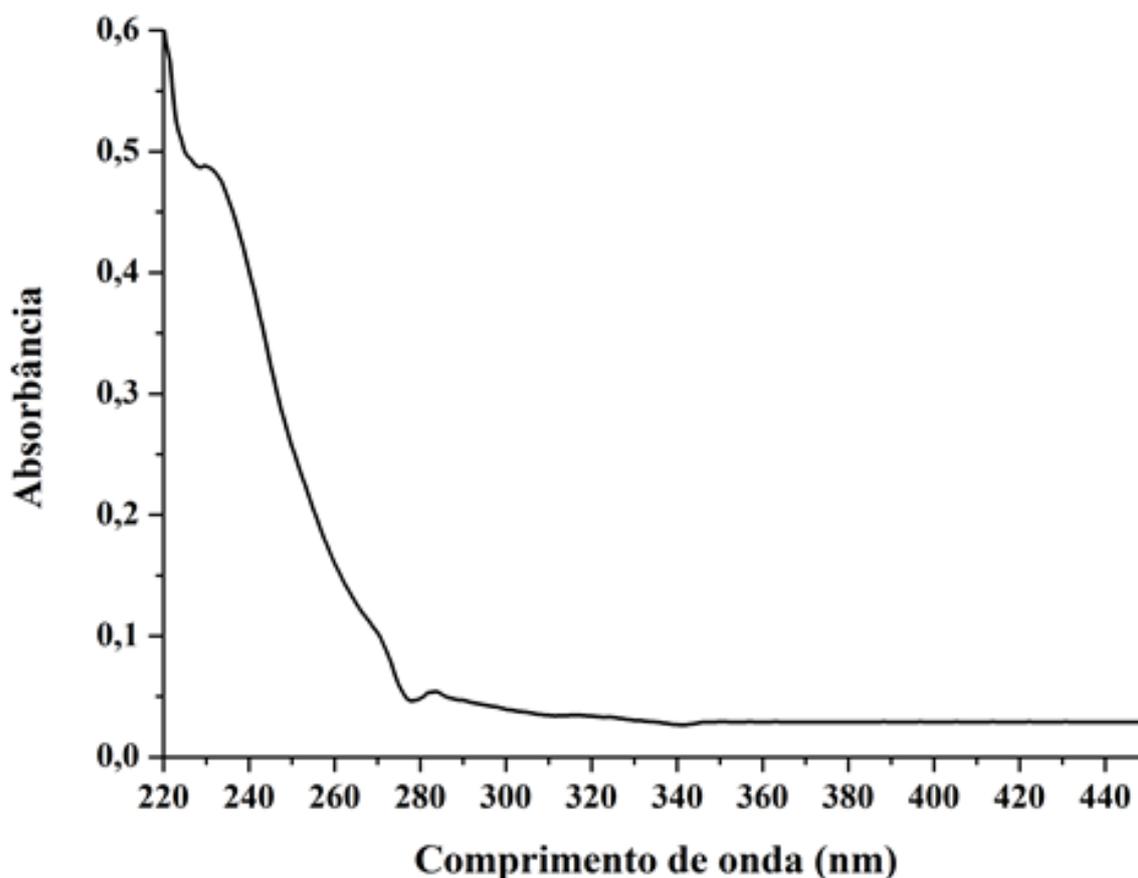
Na Figura 38(a) está apresentado o espectro do GBT, no qual pode ser verificado que muitos picos referentes a impurezas desapareceram. As impurezas remanescentes podem ser verificadas nos picos entre 1,2 e 1,3 ppm, referentes a metil e metileno das cadeias alifáticas. O sinal presente antes em 1,42 ppm foi deslocado para 1,62, possivelmente influenciado pela adição do floculante. Na Figura 38(a) não aparecem os picos na região entre

2 e 3 ppm, os quais indicavam os grupos funcionais característicos de sabões e ésteres. Esta informação sugere uma concentração bem baixa destes componentes, uma vez que seu sinal foi detectado nas análises de infravermelho.

Na Figura 38(b) a pode ser observado que o sinal do glicerol purificado (GP), após etapa de clarificação. Nesta figura pode ser observado que os picos do glicerol ganharam intensidade em relação aos demais, indicando um aumento na concentração de glicerol no meio. O pico em 1,20 ppm desapareceu, permanecendo somente os picos em 1,30 e 1,62 ppm. Um pequeno pico, não observado na Figura 38(a), pode ser observado na Figura 38(b). Este sinal é referente a presença de ácidos graxos, e a redução dos demais contaminantes fizeram com que seu sinal fosse perceptível após a clarificação.

A clarificação do GBT foi executada para a amostra que apresentou menor teor de cinzas (Tratamento C) e acompanhada pela técnica de UV-vis. A Figura 39 apresenta o espectro de UV-vis para o GBT pelo tratamento C.

Figura 39 – Espectro de UV-vis do glicerol bruto tratado (GBT) pelo tratamento C.



Na Figura 39 pode ser observado que a absorvância começou a aumentar próximo aos 300 nm, diferentemente do espectro do GB, no qual a absorvância começa a crescer em 400 nm. Isso indica que as impurezas remanescentes no glicerol após o tratamento por floculação, apresentam natureza semelhante das impurezas do GIPT. A clarificação da amostra foi feita utilizando carvão ativado numa proporção de 5% de adsorvente em relação a massa de amostra. Após a operação de clarificação não foi feita a varredura no UV-vis, mas somente a leitura da absorvância no comprimento de onda do pico. A remoção dos pigmentos dos GBT por floculação para o tratamento C foi de 96,11%. A composição final do glicerol purificado (GP) após tratamento por floculação e adsorção foi a seguinte em %m/m: teor de glicerol de $94,26 \pm 1,74\%$, teor de cinzas de $2,79 \pm 0,15\%$, teor de umidade de $1,65 \pm 0,15\%$ e MONG < 1,5%. Como pode ser observado, o tratamento por floculação seguido de clarificação com adsorção foi capaz de aumentar o teor de glicerol devido a redução de cinzas, umidade e matéria orgânica.

5.6 TRATAMENTO DO GB CISÃO ÁCIDA

A cisão ácida é uma operação amplamente utilizada na indústria para recuperação de ácidos graxos, que poderiam ser perdidos devido a reação de saponificação. Neste trabalho, a cisão ácida foi usada como parâmetro para obtenção do menor valor residual de cinzas, assim, a etapa de purificação foi realizada somente para o sistema que apresentou este resultado.

O glicerol bruto (GB) foi submetido ao tratamento de cisão ácida, utilizado ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Após a adição de cada um dos ácidos ao GB ocorreu a formação de diferentes fases, como mostra a Figura 40.

Isso ocorreu devido ao aumento da concentração de H^+ no meio, que protona os sais de ácidos graxos (sabões) convertendo-os em ácidos graxos livres e o respectivo sal, conforme apresentado no item 3.4.2. Os ácidos graxos formados são insolúveis no glicerol e possuem menor massa específica, de forma que a fase superior é composta pelos ácidos graxos formados na acidificação do GB e a fase inferior é composta por sais inorgânicos (Figura 39). Neste ponto é importante mencionar que para o tratamento com HCl, a fase sólida não foi formada, permanecendo todo o conteúdo salino dissolvido no glicerol.

Os rendimentos dos tratamentos de cisão ácida também foram determinados. Para isso as diferentes fases foram separadas, levadas ao evaporador e pesadas. A Tabela 16 apresenta os rendimentos percentuais para os três tratamentos.

Figura 40 – Sistema GB-ácido sulfúrico após centrifugação.

Legenda - GB: glicerol bruto.

Tabela 16 – Rendimento para os pré-tratamentos ácidos.

	Rendimentos (%)		
	HCl	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
Ácidos graxos	39,4	25,2	38,6
Glicerol	60,6	62,9	47,8
Sais precipitados	nd*	11,8	13,5

*Não detectado

Após a operação de evaporação, as amostras foram analisadas quanto aos teores de cinzas e umidade e estes valores estão apresentados na Tabela 17 para os tratamentos com H_3PO_4 , H_2SO_4 e HCl .

Tabela 17 – Teores de cinzas e umidade do glicerol para os tratamentos com HCl , H_3PO_4 e H_2SO_4 .

Ácido	Cinzas (% , m/m)	Umidade (% , m/m)
H_3PO_4	5,3±0,21	5,3±0,52
H_2SO_4	0,98±0,03	5,7±0,31
HCl	7,3±0,46	4,8±0,89

Conforme pode ser observado na Tabela 17, o tratamento de cisão com ácido sulfúrico resultou em menor teor de cinzas, seguido pelo tratamento com ácido fosfórico e clorídrico. Estes resultados estão relacionados à solubilidade no glicerol dos sais formados pela reação de cisão. No tratamento com ácido clorídrico, o teor final de cinzas (8 % em base seca) foi superior aquele encontrado no GIPT (6,56 % em base seca), cujo pré-tratamento se deu pelo mesmo ácido e base. Considerando que o teor de cinzas mais baixo foi para a amostra de glicerol acidificada com o ácido sulfúrico, isso indica que este desempenhou melhor resultado entre os três ácidos estudados, conseguindo remover um grande percentual de matéria inorgânica em comparação com o valor de cinzas do glicerol bruto antes da acidificação.

A Figura 41 apresenta os espectros de FTIR para as amostras tratadas por H_2SO_4 e clarificadas.

Como pode ser observado na Figura 41, o tratamento ácido foi capaz de remover grande parte dos contaminantes do GB, visto que as bandas em 1590 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , referentes aos grupamentos dos sabões e ácidos graxos, ficaram bastante reduzidas, sendo que a de 1590 cm^{-1} desapareceu completamente (Figura 41(b)). A adição do ácido fez com que surgisse no espectro uma banda em 2400 cm^{-1} , referente aos ácidos graxos na forma molecular. A mesma desapareceu completamente após a operação de clarificação.

Na Figura 42 está mostrado o espectro de UV-vis do GBT por cisão ácida para o tratamento feito utilizando ácido sulfúrico.

Figura 41 – Espectro de FTIR: (a) glicerol bruto (GB), (b) glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico (GBT), (c) glicerol purificado (GP), e (d) glicerol PA.

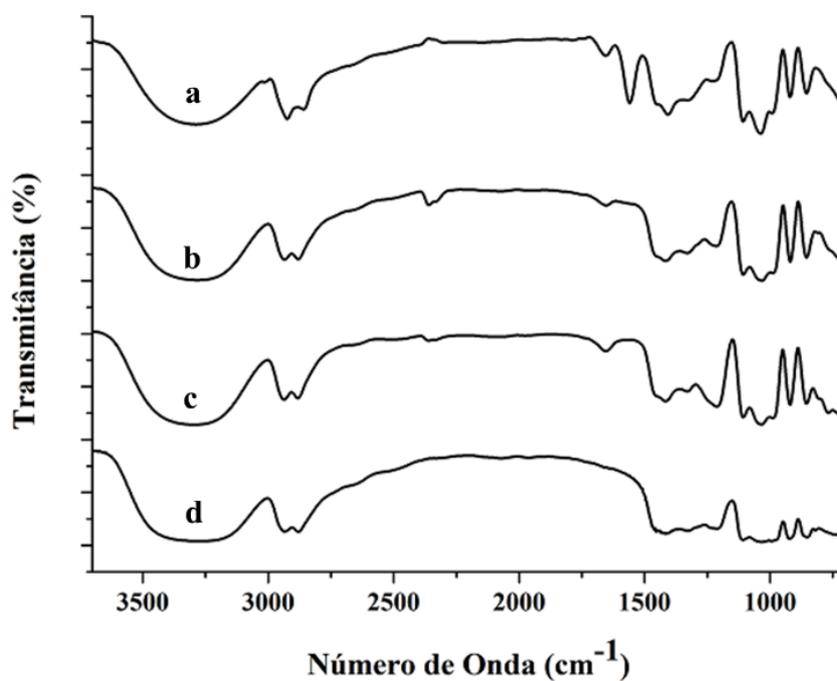
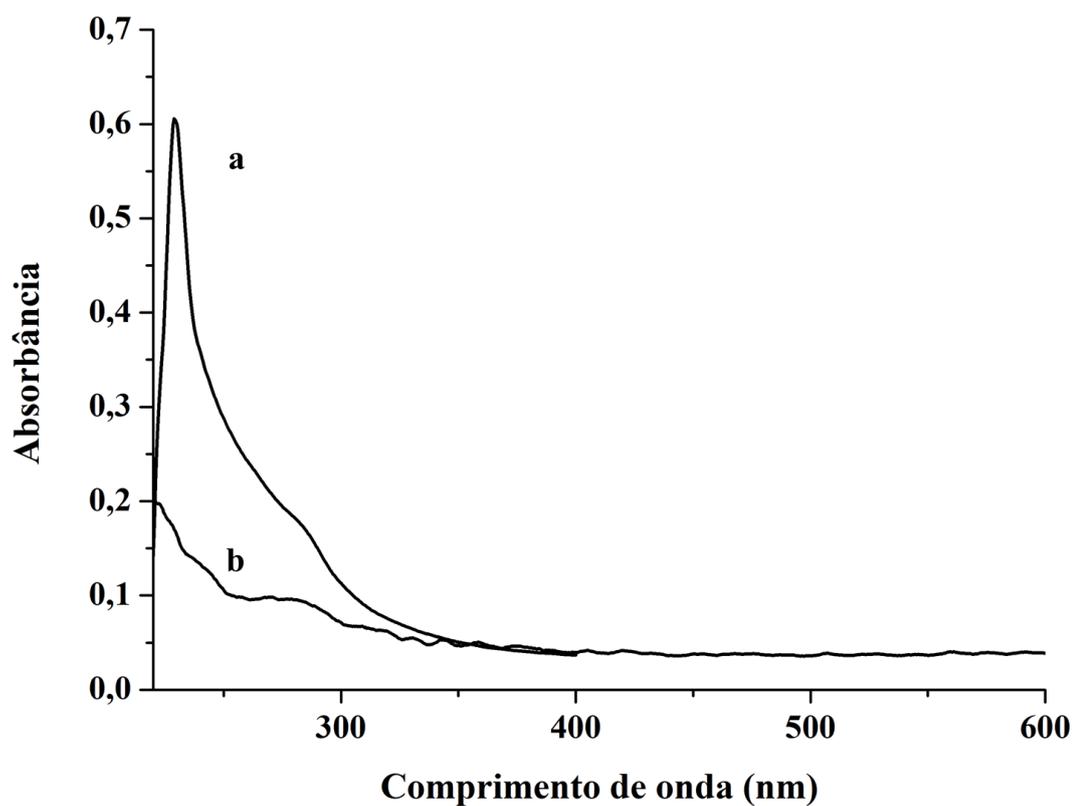


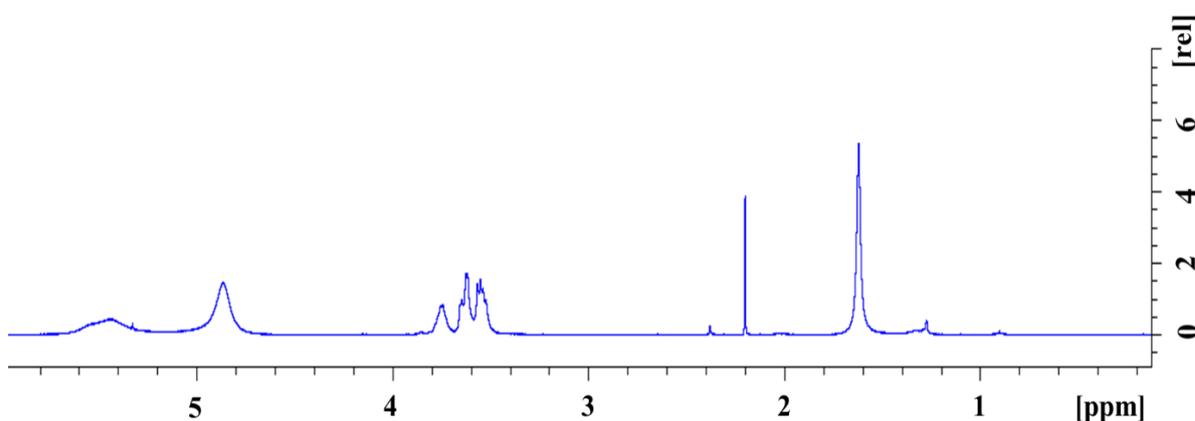
Figura 42 – Espectros de UV-vis: (a) glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico (GBT), e (b) glicerol purificado (GP) por adsorção.



Na Figura 42 os espectros (a) e (b) são referentes ao GBT e ao GP, respectivamente. Como pode ser observado nesta figura, o GBT apresenta um pico na região de 230 nm e um ombro em 265 nm, mostrando que as impurezas remanescentes apresentam natureza semelhante aquelas encontradas no GIPT. A remoção destes contaminantes foi feita através da operação de adsorção com carvão ativado, utilizando 5% (m/m). Ainda assim é possível observar uma um remanescente considerável de pigmentos, relativo a cerca de 7% de seu valor inicial.

A Figura 43 apresenta o espectro de HRMN para o glicerol purificado (GP) através da adsorção para o glicerol pré-tratamento com ácido sulfúrico.

Figura 43 – Espectro de HRMN para o glicerol bruto tratado com ácido sulfúrico e purificado (GP) por adsorção.



Pode ser observado na Figura 43, que os picos em 1,62 e 2,21 ppm ainda estão presentes. Estes picos são referentes aos residuais de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) que permanecem presentes no glicerol, após a operação de adsorção. A composição final do glicerol purificado (GP) por cisão seguida de adsorção foi determinada (%m/m), apresentando o teor de glicerol de $94,64 \pm 2,28\%$, teor de cinzas de $1,02 \pm 0,05\%$, teor de umidade de $3,75 \pm 0,37\%$ e teor de MONG $< 3,0\%$.

Como pode ser observado, o tratamento de cisão ácida aumentou consideravelmente o teor de glicerol na mistura, que em base seca se aproxima de 99%. O teor de cinzas alcançado foi inferior àqueles obtidos por floculação, mesmo que a umidade final daquele procedimento (1,6%, m/m) fosse inferior ao deste. O teor residual de MONG foi determinado por diferença e considerando o desvio padrão dos demais parâmetros, poderia estar abaixo de 1% na amostra final.

6 CONCLUSÕES

Foram utilizadas diferentes matérias primas em diferentes etapas do estudo.

No que diz respeito ao tratamento do GIPT por adsorção, pode ser concluído que o carvão ativado mostrou uma capacidade de remoção de pigmentos superior à terra ativada, apresentando valores remoção de pigmentos 30% superiores. Entretanto, pode ser observado que a mistura dos dois adsorventes pode ser benéfica ao processo, uma vez que podem ser observados um ponto de máximo nas superfícies de resposta, indicando que uma blenda dos materiais pode favorecer a remoção dos contaminantes. Nenhum dos adsorventes mostrou interação com os íons dissolvidos, de modo que o teor de cinzas do GIPT não foi alterado pela operação de adsorção

O estudo teórico das isotermas de adsorção mostrou que no equilíbrio a adsorção foi favorecida em temperaturas mais baixas, indicando que a operação foi exotérmica, e a remoção máxima alcançada foi de 97% para 5% (m/m) de adsorvente a 60°C. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, embora o modelo Freundlich também tenha apresentado boa correlação.

O estudo cinético mostrou que o equilíbrio foi atingido rapidamente (aproximadamente em 60 s), e o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem. Além disso, a energia de ativação do sistema apresentou um valor relativamente baixo ($E_a = 2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), mostrando que a temperatura apresenta pouca influência no valor da constante cinética. A avaliação dos dados cinéticos pelo método de Weber e Morris mostrou que a adsorção foi controlada pela difusão no filme estagnado da solução.

O estudo termodinâmico mostrou que esta operação é espontânea ($\Delta G < 0$) e exotérmica ($\Delta H < 0$). Além disso, a entalpia média de adsorção foi de $-17,63 \text{ kJ mol}^{-1}$, assim como os valores de calor isostérico (ΔH_a) foram menores do que -19 kJ mol^{-1} , indicando que as interações entre adsorvente-adsorbato são essencialmente físicas, e que ocorreu um aumento na organização do sistema na superfície ($\Delta S < 0$). A constante de equilíbrio apresentou um ponto de máximo ($K_D = 6,78$ para 60°C) para um percentual de 2% (m/m) de adsorvente no sistema, indicando que a partir desta quantidade os sítios de adsorção mais energéticos começaram a ficar ociosos. Esta informação foi corroborada pela determinação do calor isostérico, mostrando um platô de energia a partir de 2% (m/m) de adsorvente no sistema.

A purificação do GB se deu por três técnicas diferentes, sendo elas a extração líquido-líquido, floculação e a cisão ácida.

Na extração líquido-líquido, o solvente apresentou interação com o sistema somente após a evaporação do metanol. Ainda assim, as fases formadas apresentaram teores de cinzas similares, e a análise de H-RMN evidenciou a presença de glicerol em grande quantidade nas duas fases.

O tratamento por floculação mostrou bom desempenho na remoção dos contaminantes do GB, provando que a quitina é um biopolímero capaz de interagir com as impurezas do glicerol e desestabilizar a mistura. A utilização de água bem como a utilização de ácido sulfúrico no ajuste do pH, favoreceram a remoção de cinzas, atingindo uma remoção de 70% deste contaminante no tratamento C. A clarificação removeu cerca de 96% dos pigmentos, semelhante à remoção alcançada para GIPT, e os seus teores em % (m/m) foram de glicerol final 94%, de cinzas 2,7% de cinzas e de umidade 1,6%.

Os estudos de cisão ácida propiciaram o mais baixo valor de cinzas para este trabalho. Utilizando ácido sulfúrico se obteve uma redução em 90% deste contaminante, atingindo um valor final de 1% (m/m). Além disso, este tratamento separou ácidos graxos na forma molecular. O teor de glicerol no produto final foi semelhante àquele obtido pelo tratamento com floculação, entretanto, a umidade final do tratamento de cisão foi maior. Assim, pode se dizer que o tratamento de cisão utilizando ácido sulfúrico, seguido de clarificação utilizando carvão ativado, foi o tratamento responsável pelo glicerol de melhor qualidade, obtido neste trabalho, com teores em %m/m de glicerol de 98,7% em base seca, de cinzas de 1% e de outros contaminantes de 0,3%.

Assim, conclui-se que o tratamento do glicerol por cisão ácida utilizado ácido sulfúrico possibilitou a obtenção de um produto com maior grau de pureza e que a utilização da adsorção se mostrou fundamental para remoção do MONG remanescente, principalmente os compostos responsáveis pela cor do glicerol. Além disso, o bom desempenho da floculação utilizando biopolímeros (quitina) na remoção do MONG e cinzas do GB, mostra que esta operação pode ser aplicada.

Devido ao exposto, pode-se dizer que o desenvolvimento de pesquisas técnicas científicas no desenvolvimento de novos processo, além da elucidação das técnicas convencionais utilizados para o tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel ainda é um campo em expansão e o presente trabalho contribui favoravelmente para o reaproveitamento dos recursos agropecuários.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y. Dynamic aspects of coagulation and flocculation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 56, p. 1-31, 1995.

AKSU, Z; EGRETLI, G; KUTSAL, T. A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. **Process Biochemistry**, v.33, n. 4, p. 393-400, 1998.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf

AOAC. **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemistry, Ed. 17, Maryland: USA, 2000.

ARDI M. S.; AROUA M. K.; AWANIS HASHIM N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. Ed. 9, São Paulo. Editora: LTC, 2012.

BARROS, T. D. **Glicerol**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html>

BARROS, T. D.; JADINE, J. G. **Transesterificação**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>

BAYRAK, Y. Adsorption isotherms in bleaching hazelnut oil. **American Oil Chemistry Society**, v. 80, n. 11, p. 1143-1146, 2003.

BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 127-132, 2007.

BERGAMASCO, R.; BOUCHARD, C.; SILVA, F. V.; REIS, M. H. M.; KLEN, M. R. F. An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 205-213, 2009.

BIODIESELBR. Revista digital disponível em: https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil

BLIECK, J.; AFFOUARD, F.; BORDAT, P.; LERBRET, A.; DESCAMPS, M. Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. **Chemical Physics**, v. 317, p. 253-257, 2005.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 3 Ed. Londres: IWA Publishing, 2016.

BUSBY, G. W.; GROSVENOR, D. E. The purification of glycerin by ion-exchange **American Oil Chemistry Society**, v. 29, p. 318-20, 1952.

CATALDO, S.; IANNÌ, A.; LODDO, V.; MIRENDA, E.; PALMISANO, L.; PARRINO, F.; PIAZZESE, D. Combination of advanced oxidation processes and active carbons adsorption for the treatment of simulated saline wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 101-111, 2016.

CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 99-104, 2015.

CRC - Produção de Biocombustíveis para a agricultura Familiar. Disponível em: <http://www.biomercado.com.br/>

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

ÇEÇEN, F.; AKTA, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment. Integration of adsorption and biological treatment**. 1 Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

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

DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, p. 517-528, 2003.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; 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 termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FARIAS, B. S.; VIDAL, E. M.; RIBEIRO, N. T.; SILVEIRA JR., VAZ, B. S.; KUNTZLER, S. G.; MORAIS, M. G.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibers applied for the removal of glycerol impurities from biodiesel production by biosorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 365-370, 2018.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; LUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das operações unitárias**. 2 Ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, 1982.

FRANTZ, T. S.; SILVEIRA JR, N.; QUADRO, M. S.; ANDREAZZA, R.; BARCELOS, A.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Cu(II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 6, p. 5908-5917, 2017.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3 Ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc, 1993.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear. Fundamentos, métodos e aplicação**. 12 Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HÁJEK M.; SKOPAL F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3242-3245, 2010.

HO, Y. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HUANGA, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKIC, M.; Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2223-2253, 2003.

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

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 4 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

INDOK, N. H. M. A.; MOHAMMAD, A.W.; MARKOM, M. Influence of triglycerides on fouling of glycerol-water with ultrafiltration membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 7520-7526, 2011.

JAVANI, A.; HASHEMINEJAD, M.; TAHVILDARI, K.; TABATABAEI, M. High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: A strategy to economize biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 788-790, 2012.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REYE, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079-2098, 2010.

KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. **Journal American Water Works Association**, v. 83, n. 10, p. 88-91, 1991.

KONGJAO, S.; DAMRONGLERD, S.; HUNSOM, M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 944-949, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. 1 Ed. Illinois: AOCS Press, 2005.

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.

MARTIN F.; FRANTISEK S. **44th International Petroleum Conference**, Bratislava, Slovak Republic, p 21-22, 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.

MCKAY, G, Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, **CRC Press**, p. 137-139, 1996.

MENTEN, J. F. M.; MIYADA, V. S.; BERENCHTEIN, B. Glicerol na alimentação animal. **Agrolink**, 2009. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/downloads/glicerol_2009-03-13.pdf

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: Treatment and resource recovery**. 5 Ed. Nova York: McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2014.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, p. 1363-1367, 2007.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, p. 23-33, 2001.

MYER, A. L. **Thermodynamics of adsorption. Chemical thermodynamics for industry**. 1 Ed. New York: T.M. Letcher, 2004.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; POIRIER, M. A.; CHUNBAO, X. Purification of crude glycerol using acidification: effects of acid types and product characterization, **Austin Chemical Engineering**. v. 1, p. 1-7, 2014.

NG, M.; LIU, S.; CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M.; LIM, M. Understanding effects of water characteristics on natural organic matter treatability by PACl and a novel PACl-chitosan coagulants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 718-725, 2013.

OLIVEIRA, R. S.; BORGESA, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A.; RIBEIRO, E. A.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RUGGIERO, R. Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v. 41, p. 121-128, 2018.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol: New uses of a versatile raw material**. 1 Ed. UK: Editora RSC, Green Chemistry Book Series, 2008.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; DE NONI JR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171-178, 2014.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical engineers handbook**. 7 Ed. New York: McGraw-Hill Companies Inc, 1999.

PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B. O.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8935-8941, 2010.

POHNDORF, R.S.; CADAVAL JR., T.R.S.; PINTO, L.A.A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, v. 185, p. 9-16, 2016.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamic of fluid-phase equilibria**. 2 Ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc, 1986.
QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science**. v. 10, p. 716-724, 2009.

RAMAKRISHNA S.; FUJIHARA, K.; TEO W.E.; YONG, T.; MAA, Z. Electrospun nanofibers: solving global issues. **Materials Today**. v. 9, n. 3, p. 40-50, 2006.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – an eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 5, p. 1337-1348, 2009.

RIBEIRO, M. H. L.; LOURENÇO, P. A. S.; MONTEIRO, J. P.; FERREIRA-DIAS, S. Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetable oil in hexane to activated earths and carbons. **European Food Research Technology**. v. 213, p. 132-138, 2001.

ROBERTO, T.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different desacetylation degrees. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 37-41, 2013.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAIFUDDIN, N.; REFAL, H.; KUMARAN, P. Rapid purification of glycerol by-product from biodiesel production through combined process of microwave assisted acidification and adsorption via chitosan immobilized with yeast. **Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**. v. 7, n. 3, p. 593-602, 2014.

SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical and engineering thermodynamics**. 4 Ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

SDA. **Glycerine: an overview**. The Soap and Detergent Association, 1990. Disponível em: https://www.aciscience.org/docs/Glycerine_-_an_overview.pdf

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption of carotenes and phosphorous from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal Food Engineering**, v. 118, p. 341-349, 2013.

SILVEIRA JR, N.; FRANTZ, T. S.; LÜTKE, S. F.; ARABIDIAN, V. C.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: kinetics and thermodynamics analyses. **Chemical Engineering Communications**, doi: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1537267>

SILVERSTEIN M. R., WEBSTER X. F., KIEMLE J. D. **Spectrometric identification of organics compounds**. 7 Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor: Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOARES, N. M.; MOURA, C.; VASCONCELOS, S.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. **Revista UniVap**, v. 10, n. 18, p. 88-92, 2003.

TANGARÁ ALIMENTOS: disponível em: <http://www.tangaraalimentos.com.br/glicerina>

TAHERZADEH, M. J.; ADLER, L.; LIDÉN, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol—a review. **Microbial Technology**, v. 31, p. 53-56, 2002.

TAKAMURA, K.; FISCHER, H.; MORROW, N. R. Physical properties of aqueous glycerol solutions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98-99, p. 50-60, 2012.

WANG Z.; ZHUGE J.; FANG H.; PRIOR B. A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 201-223, 2001.

WERPY T., PETERSEN G. US DOE Report, vol. 1, 2004. Disponível em: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>

WILSON LEE, D. An overview of coagulation-flocculation technology. **Water Conditioning and Purification Magazine**. Disponível em: <http://www.wcponline.com/2014/04/17/overview-coagulation-flocculation-technology/>

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment**. 1 Ed. Berlim: De Gruyter, 2012.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

YI, D. K.; PAPAETHYMIU, G. C. *Nanobiomaterials: Development and Applications*, NW: Taylor & Francis Group, 2013, p. 231.

YONG, K. C.; OOI, T. L.; DZULKEFLY, K.; WAN YUNUS, W. M. Z.; HAZIMAH, A. H. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. **Journal of Oil Palm Research**, v. 13, p. 39-44, 2001.

ZHANG, K.; XU, J.; WANG, K. Y.; CHENG, L.; WANG, J.; LIU, B. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 2121-2127, 2009.

ZHU, H.; ZHANG, Y.; YANG, X.; SHAO, L.; ZHANG, X.; YAO, J. Polyacrylamide grafted cellulose as an eco-friendly flocculant: Key factors optimization of flocculation to surfactant effluent. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 145-152, 2016.