

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JAQUELINE ZANOVELLI NALEVAIKO

PURIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL UTILIZANDO CASCA DE COCO COMO
ADSORVENTE

PALOTINA

2021

JAQUELINE ZANOVELLI NALEVAIKO

PURIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL UTILIZANDO CASCA DE COCO COMO
ADSORVENTE

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em biocombustíveis, da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

PALOTINA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N169 Nalevaiko, Jaqueline Zanovelli
Purificação de óleo residual utilizando casca de coco como
adsorvente / Jaqueline Zanovelli Nalevaiko – Palotina,
2021.
72f.

Orientador: Joel Gustavo Teleken
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Biodiesel. 2. Adsorção. 3. Adsorvente alternativo. I. Teleken,
Joel Gustavo. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDU 620.91



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -
UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR -
40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de JAQUELINE ZANOVELLI NALEVAIKO intitulada: **Purificação de óleo residual utilizando casca de coco como adsorvente**, sob orientação do Prof. Dr. JOEL GUSTAVO TELEKEN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 15 de Setembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

16/09/2021 07:21:47.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

16/09/2021 11:01:27.0

FERNANDA BATISTA DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

16/09/2021 12:21:55.0

PAULO ANDRE CREMONEZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 109696

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 109696

*“Aqueles que passam por nós não vão sós,
não nos deixam sós. Deixam um pouco de si,
levam um pouco de nós”*

(Antoine de Saint-Exupéry)

Em memória de Elzira Lopes Nalevaiko e
Mário Marcial da Costa

AGRADECIMENTOS

Meu eterno agradecimento a Deus, pela bondade de ter me dado a vida, por ser meu guia e meu ajudador nos momentos difíceis, o motivo que me permite continuar a cada dia.

Aos meus pais, Jorge Nalevaiko e Ivanete Zanovelli Nalevaiko, os mais profundos agradecimentos por tudo o que fizeram e fazem por mim, pela formação que me deram e por todo o incentivo em buscar conhecimento.

Ao meu marido, Vinícius Martins Furtado, meu companheiro e meu apoio emocional neste período, agradeço pelo seu amor, pela paciência e dedicação a nós.

Agradeço ao professor Dr. Joel Gustavo Teleken pela orientação, pelo tempo e ensinamentos que me foram disponibilizados, e pela confiança em mim depositada na realização desse projeto.

Ao meu irmão, Jeferson Zanovelli Nalevaiko, por sempre estar presente nas minhas batalhas e conquistas, e ao meu sobrinho Lucas Wagner Nalevaiko por ser a parte leve do meu dia, mesmo que à longa distância.

Às minhas amigas, Daniele da Costa, Natielle Lopes, Larissa Wagner e Dhuly Fabúla, por longos anos de amizade e cumplicidade.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPG-BIO) por me concederem a oportunidade de realizar meus estudos de pós-graduação, e ao técnico do LPB Thompson Weiser pela ajuda nos experimentos.

E a todos aqueles que, embora não nomeados, me apoiaram em distintos momentos, o meu reconhecido muito obrigada!

“Os sonhos não determinam o lugar onde vamos chegar, mas produzem a força necessária para tirar-nos do lugar onde estamos”

(Augusto Cury)

RESUMO

A grande demanda por energia abre um cenário de buscas por utilização de energias renováveis, dentre elas, o biodiesel. A principal matéria-prima utilizada nessa produção é o óleo vegetal, que representa cerca de 85% do custo de produção. O óleo residual advindo da cocção de alimentos e produzido em grandes volumes representa uma alternativa do ponto de vista ambiental e econômico, pois o mesmo pode ser utilizado como matéria-prima na síntese de biodiesel. Uma das principais dificuldades nessa utilização é a baixa e inconstante qualidade do óleo residual, o que torna necessária a aplicação de processos de pré-tratamento do material. Um dos processos utilizados no tratamento é o de adsorção, porém o alto custo de adsorventes comerciais abre caminho para estudos de subprodutos agroindustriais utilizados como agentes adsorventes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de redução do índice de acidez do óleo residual de fritura utilizando o processo de adsorção com casca de coco seco. Esse material é gerado em grande volume, e sua principal destinação é a queima em caldeiras para geração de energia. A utilização desse material como adsorvente mostra-se como forma de agregar valor a este produto. O material foi caracterizado por Fisissorção de N₂ e Espectroscopia de Energia Dispersiva. A partir de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional buscou-se uma melhor relação entre as condições experimentais, avaliando a influência das variáveis temperatura, agitação e massa de adsorvente na redução do índice de acidez. Foram testadas as faixas de temperatura de 15 a 25°C, agitação entre 50 e 200 rpm e massa de adsorvente entre 3 e 6 g. O tempo de estabilização do processo foi definido pelo teste de cinética. Atingiu-se a redução máxima de 18,01% do índice de acidez utilizando casca de coco seco. De acordo com a função desejabilidade as condições ótimas de processo são 20°C, 125 rpm e 5,25 g de adsorvente. O teste de cinética resultou em uma estabilização da adsorção após 2,5 horas, sendo que depois desse tempo os resultados não demonstraram diferença estatística. Tendo em vista a redução de custos do processo e o aproveitamento de materiais residuais, a utilização da casca de coco como adsorvente no tratamento de óleo residual proporciona vantagens, visto que proporcionou bons resultados na redução do índice de acidez.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, adsorção, adsorvente alternativo.

ABSTRACT

The great demand for energy currently opens a scenario of search for the use of renewable energies, among them, biodiesel. The main raw material used in this production is vegetable oil, which represents about 85% of the production cost. The residual oil from food cooking and produced in large volumes represents an alternative from the environmental and economic point of view, because it can be used as a raw material for biodiesel synthesis. One of the main difficulties in this use is the low and inconstant quality of the residual oil, which makes necessary the application of pre-treatment of the material. One of the processes used in the treatment is adsorption, but the high cost of commercial adsorbents opens the way for studies of agroindustrial by-products used as adsorbents. In this context, the objective of this work was to evaluate the ability to reduce the acidity index of waste frying oil using the adsorption process with coconut shell. This material is generated in large volume, and its main destination is the burning in boilers to generate energy. The use of this material as an adsorbent is shown as a way to add value to this product. The material was characterized by N₂ physisorption and Energy Dispersive Spectroscopy. From an experimental design of the rotational central compound design, a better relationship between the experimental conditions was sought, evaluating the influence of variables temperature, agitation and mass of adsorbent in reducing the acidity index. The temperature range was from 15 to 25°C, agitation between 50 and 200 rpm and adsorbent mass between 3 and 6 g. The stabilization time of the process was defined by the kinetics test. The maximum reduction of 18.01% of acidity index was achieved by using coconut shell. According to the desirability function the optimum process conditions are 20°C, 125 rpm and 5.25 g of adsorbent. The kinetics test resulted in a stabilization of the adsorption after 2.5 hours, and after that time the results showed no statistical difference. In view of the cost reduction of the process and the use of waste materials, the use of coconut shell as an adsorbent in the treatment of residual oil provides advantages, since it provided good results in reducing the acidity index.

KEYWORDS: biodiesel, adsorption, alternative adsorbent

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	20
Figura 2 - Fluxograma de processo de obtenção do biodiesel.	21
Figura 3 - Reação de transesterificação.	21
Figura 4 - Partes do coco.	31
Figura 5 - Casca de coco em aumento de 100x e 1000x respectivamente.	33
Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para casca de coco.	47
Figura 10 - Teste inicial para definição do tempo de contato dos ensaios de adsorção.	49
Figura 11 - Gráfico de Pareto para redução do índice de acidez utilizando casca de coco.	51
Figura 12 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da temperatura e da agitação.	53
Figura 13 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da massa de adsorvente e da agitação.	54
Figura 14 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da temperatura e da massa de adsorvente.	55
Figura 15 - Gráfico de dispersão de resíduos.	57
Figura 16 - Gráfico de dispersão de dados.	57
Figura 17 - Gráfico da desejabilidade do tratamento de óleo residual por adsorção com casca de coco.	58
Figura 18 - Cinética da adsorção utilizando casca de coco.	59
Figura 19 - Redução do índice de acidez utilizando diferentes massas.	61
Figura 20 - Ajuste de dados à isoterma de Freundlich.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do óleo residual, biodiesel de óleo residual e diesel fóssil.	23
Tabela 2 - Comparação entre biodiesel de óleo residual, diesel de petróleo e parâmetros internacionais.	24
Tabela 3 - Comparativo entre adsorção física e adsorção química.....	27
Tabela 4 - Composição Mineralógica da casca do coco seco.....	32
Tabela 5 - Análise elementar da casca de coco seco.	32
Tabela 6 - Análise imediata da casca de coco e da fibra de coco.....	32
Tabela 7 - Análises utilizadas na caracterização do adsorvente.....	37
Tabela 8 - Especificação dos níveis do planejamento experimental DCCR.....	39
Tabela 9 - Delineamento experimental composto rotacional empregando as três variáveis independentes em cinco níveis.	40
Tabela 10 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros da casca de coco.....	45
Tabela 11 - Análise semiquantitativa da casca de coco por EDS.	48
Tabela 12 - Resultados obtidos para o DCCR nos diferentes níveis adotados.	50
Tabela 13 - ANOVA da redução da acidez utilizando casca de coco.....	52
Tabela 14 - Coeficientes de regressão da ANOVA.	56
Tabela 15 - ANOVA para os resultados do teste de cinética.	60
Tabela 16 - Teste de Tukey para os resultados do teste de cinética.	60
Tabela 17 - ANOVA para os resultados do teste de massas.	61
Tabela 18 - Teste de Tukey para os resultados do teste de massas.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise de Variância

ANP - Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

IA - Índice de Acidez (mg KOHg-1)

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MAPA - Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento

MME - Ministério do Meio Ambiente

pH - Potencial Hidrogeniônico

p/p₀ - Pressão Relativa

RA - Redução da Acidez (%)

R² - Coeficiente de Determinação

RPM - Rotações por Minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.1.1	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	BIODIESEL.....	19
3.2	ÓLEO RESIDUAL.....	22
3.2.1	Métodos de pré-tratamento de óleo residual	24
3.3	ADSORÇÃO	25
3.3.1	Tipos de adsorção	26
3.3.2	Fatores que influenciam na adsorção	27
3.3.3	Adsorventes	30
3.3.4	Isotermas de adsorção	34
3.3.5	Cinética da adsorção	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL E CASCA DE COCO.....	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – ÓLEO RESIDUAL E CASCA DE COCO	37
4.2.1	Fisissorção de N₂	38
4.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	38
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	38
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	41
4.5	ANÁLISE DE ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL	41
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
4.6.1	Função desejabilidade	43
4.7	CINÉTICA DA ADSORÇÃO	43
4.8	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ADSORVENTE	45
5.1.1	Fisissorção de N₂ da casca de coco	45
5.1.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da casca de coco	48
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL COM CASCA DE COCO	48

5.2.1	Efeito das variáveis independentes sobre a redução do índice de acidez do óleo residual.....	50
5.2.2	Função desejabilidade para redução do índice de acidez.....	57
5.2.3	Cinética da adsorção de óleo residual com casca de coco.....	59
5.2.4	Equilíbrio de adsorção	61
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A grande demanda por energia, devido ao crescimento da população e avanços tecnológicos, abre cenário para utilização de fontes energéticas renováveis, que vem trazendo o desenvolvimento de maneira sustentável de modo a preservar o planeta. Seja pelo crescente preço do petróleo ou pelos impactos ambientais trazidos pelos combustíveis fósseis, as fontes de energia renováveis se tornaram extremamente importantes (CESTARI, 2021).

Dentre as alternativas para produção de energia renovável, no Brasil destaca-se o potencial de produção de biodiesel utilizando biomassa como matéria-prima. O biodiesel possui características químicas e físicas semelhantes às do petróleo, apresentando vantagens como ser livre de enxofre e de compostos aromáticos e emitir menor índice de particulados, além de ser produzido a partir de matéria-prima renovável (AMBAT et al., 2018, MANTOVANI et al., 2018).

Uma ampla gama de matérias-primas pode ser utilizada para produção de biodiesel, incluindo óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais. No Brasil, o óleo vegetal mais utilizado na produção de biodiesel é o óleo de soja, devido ao grande cultivo no país (AGUIAR et al., 2020).

No último ano, devido ao impulso da indústria de biocombustível nos Estados Unidos, o óleo de soja apresentou aumento de preço de aproximadamente 70%, o que resultou no aumento do custo de produção do biodiesel (UDOP, 2021).

Efeitos de degradação ambiental provenientes de atividades industriais e urbanas vem atingindo índices absurdamente grandes por conta da quantidade de resíduos não biodegradáveis descartados no meio ambiente. Entre esses resíduos, o óleo residual tem destaque por conta da grande quantidade gerada e pouca reutilização. Além disso, o descarte inadequado do mesmo nas redes de esgoto causa grande impacto ambiental e sua decomposição emite metano na atmosfera, um dos principais causadores do efeito estufa (ROSSI et al., 2018).

A grande quantidade de óleo residual gerada anualmente no Brasil, somada aos prejuízos ambientais causados pelo descarte inadequado do mesmo, motiva o estudo de reaproveitamento desse material. Este óleo pode ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel pelo método de transesterificação, transformando o que seria descartado em fonte de energia, resultando em uma minimização dos problemas de descarte, no aumento da produção de biodiesel e na

diversificação das matérias primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel.

A porcentagem de utilização de óleo residual na produção de biodiesel ainda é muito baixa, pois apresenta problemas de qualidade devido a sua exposição a elevadas temperaturas, contato com oxigênio e água provenientes de alimentos, o que resulta na alteração das propriedades químicas e físicas do mesmo e influência na etapa de transesterificação, dessa forma o biodiesel produzido pode apresentar desvios de especificação (CAMARGO et al., 2016; CASTRO et al., 2016).

Para que o óleo residual possa ser utilizado na reação de transesterificação ele deve passar por um processo de purificação, para a obtenção de características físico-químicas desejáveis, de forma que o biodiesel produzido seja de boa qualidade. Alguns dos métodos utilizados no pré-tratamento são reações de esterificação, destilação simples, filtração ou utilização de adsorventes (CASTRO et al., 2016).

A purificação por adsorção é considerada um método simples, porém a utilização de adsorventes comerciais pode não ser vantajosa economicamente, e ao mesmo passo é essencial a escolha do material correto para obtenção de bons resultados. O processo é feito por meio de adsorventes que apresentam a capacidade de reter moléculas em sua superfície, removendo os contaminantes (NASCIMENTO et al., 2020).

Alguns materiais são utilizados como adsorventes comerciais, como silicatos de magnésio, carvão ativado, sílica fel, carbonatos, bicarbonatos, entre outros. Para purificação de biodiesel atualmente são comercializados adsorventes específicos, como Magnesol®, e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry, porém a utilização dos mesmos eleva o custo de produção do biodiesel, não sendo atrativo em escala industrial (SANTOS, 2015).

A utilização de adsorventes alternativos pode ser uma saída para a desvantagem econômica do processo. Dentre as fontes alternativas, os resíduos agrícolas e agroindustriais têm se mostrado atrativos, visto que podem ser vantajosos economicamente e ambientalmente.

Diante dos danos ambientais causados pelo descarte incorreto de óleos residuais e da disponibilidade de resíduos agroindustriais, o presente projeto visa estudar o potencial de reaproveitamento da casca de coco seco (*Cocos nucifera*) – resíduo da indústria de coco - no processo de adsorção de óleo residual para posterior

utilização na produção de biodiesel. Devem ser estudadas ainda as melhores condições de aplicação do método de adsorção com tal resíduo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto visa estudar a empregabilidade de casca de coco seco como agente adsorvente no tratamento de óleo residual de fritura destinado à produção de biodiesel, avaliando o desempenho dele na redução do índice de acidez do óleo residual.

2.1.1 Objetivos específicos

- a) Caracterizar fisicamente o material adsorvente;
- b) Avaliar a influência de diferentes parâmetros no processo de adsorção: temperatura, agitação e massa de adsorvente, sobre a redução do índice de acidez;
- c) Determinar a melhor condição para o processo de adsorção;
- d) Avaliar o equilíbrio da adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre conceitos relacionados ao processo de adsorção para tratamento do óleo residual, assim como informações sobre os materiais utilizados e a produção de biodiesel.

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres de ácidos graxos carboxílicos de cadeias longas, derivados de fontes lipídicas como óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais. É um biocombustível que tem utilização em motores de combustão interna com ignição por compressão ou em motores utilizados para geração de energia elétrica. Ele pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo, porém o custo de produção elevado, sendo que aproximadamente 85% desse custo vem da obtenção da matéria-prima (CESAR et al., 2018).

Quando comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel é considerado vantajoso ambientalmente, pois é um combustível não tóxico, não possui enxofre e compostos aromáticos em sua composição, podendo reduzir em cerca de 78% as emissões de gás carbônico, em 90% as emissões de fumaça, além de praticamente eliminar emissões de óxido de enxofre (VECCHI et al., 2005).

Gomes (2008) afirma que o mesmo pode ser utilizado puro ou em mistura com óleo diesel, sendo nomeado de acordo com a porcentagem de biodiesel na mistura. No mercado, a sua utilização se dá em quatro níveis de concentração: Puro (B100), Misturas (B20 – B30), Aditivo (B5) e Aditivo de lubricidade (B2).

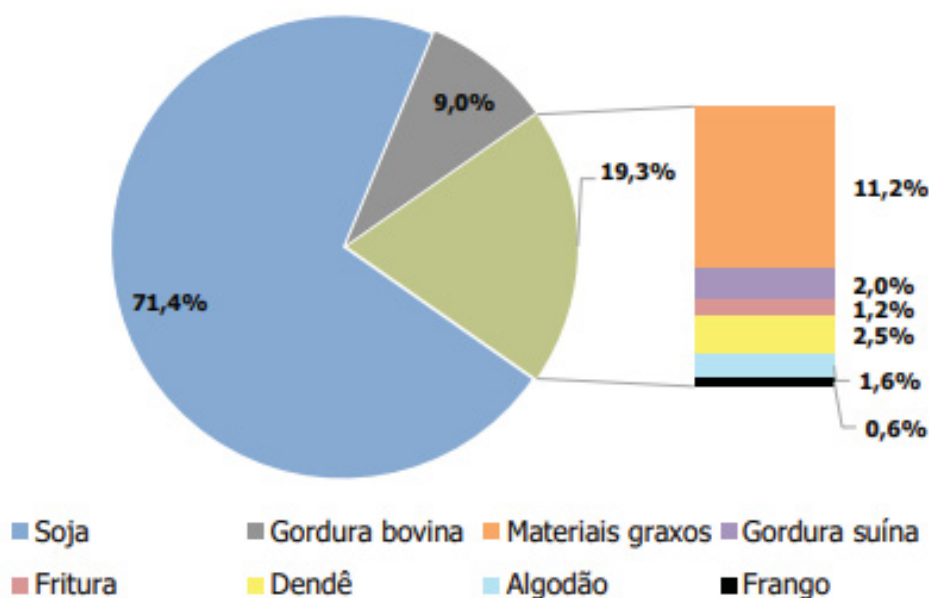
Atualmente, diversos órgãos são responsáveis por regulamentar o segmento do biodiesel, tais como o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o Ministério de Minas e Energia (MME), a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O produto deve atender às especificações da ANP, dadas pelo Regulamento Técnico nº 03/2014, parte da Resolução nº45 de 25 de agosto de 2014 (SANTANA, 2008; ANP, 2014).

A produção mundial de biodiesel mostra uma relevância maior a partir de 2005, quando começou a crescer expressivamente, tendo como maiores produtores os Estados Unidos, Brasil e União Europeia. No Brasil a produção tem um impacto

positivo gerado pela aprovação da medida que estabelece o aumento da mistura de biodiesel no diesel de petróleo para 13%. Contudo, em meio à escalada de preços do produto, influenciado pela alta no óleo de soja, o governo reduziu essa mistura para 10% (ANP, 2021; MACHADO, 2021).

De acordo com a ANP (2021) cerca de 71% do biodiesel produzido no Brasil utiliza óleo de soja como matéria prima, 11% são feitos a partir de gordura animal, 11% são produzidos a partir de outros materiais graxos, e o restante se divide entre outras fontes, como óleo de algodão, óleo de palma e óleo residual de fritura. Na Figura 1 são apresentadas as porcentagens relativas às matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Figura 1 - Percentual de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



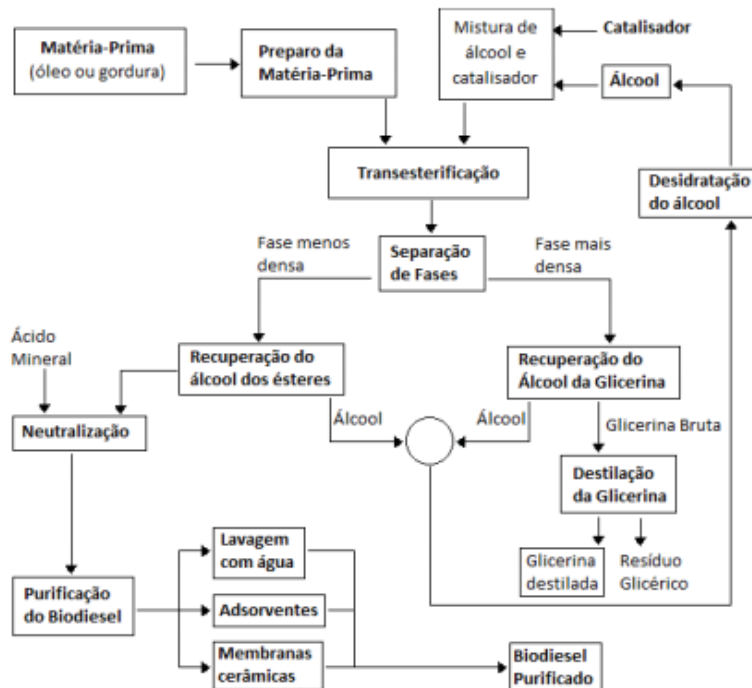
Fonte: EPE, 2021.

Os óleos residuais de fritura vêm sendo estudados e utilizados com êxito na produção do biodiesel, visto que seu uso pode resultar em benefícios ambientais e econômicos, já que emprega como matéria-prima um resíduo problemático ambientalmente e reduz os custos da produção do biocombustível (ZHANG et al., 2003).

Diferentes processos podem ser utilizados na produção de biodiesel, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. O método de obtenção mais utilizado no Brasil é o de transesterificação. O fluxograma desse processo é

apresentado na Figura 2. O processo de adsorção pode ser aplicado nas etapas de preparo da matéria-prima ou na etapa de purificação do biodiesel (CAVALLARI, 2012).

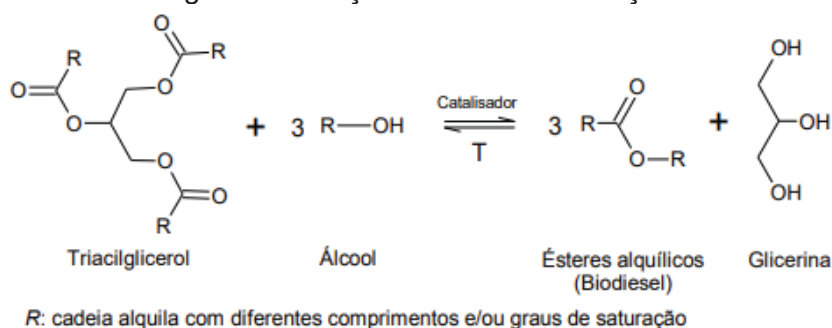
Figura 2 - Fluxograma de processo de obtenção do biodiesel.



Fonte: Cavallari, 2012.

Segundo Alves (2014) o processo consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. A reação de transesterificação é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Reação de transesterificação.



Fonte: Cavallari, 2012.

Silva & Freitas (2008) afirmam que no processo de transesterificação é gerada glicerina como subproduto. Esta pode ser purificada e vendida, de forma a aumentar a eficiência econômica do processo.

3.2 ÓLEO RESIDUAL

Simultaneamente ao crescimento populacional, vem crescendo a demanda alimentícia, e conseqüentemente os resíduos gerados e dispostos no meio ambiente. Grandes quantidades de óleo residual proveniente da cocção de alimentos são geradas diariamente em residências, restaurantes e indústrias alimentícias, sendo sua destinação ambientalmente adequada um grande desafio (HWANG et al., 2016; ORTNER et al., 2016).

A Lei 9.605/1998 dispõe sobre infrações e sanções administrativas quanto aos impactos que causam poluição e possam trazer riscos à saúde humana, provocar mortalidade ou destruição da biodiversidade. No artigo 54, item V, é previsto a pena de reclusão, para aqueles que causarem poluição pelo lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, detritos, óleos ou substâncias oleosas em desacordo com as exigências legais (BRASIL, 1998). De acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, para lançamento de efluentes de fontes poluidoras no corpo receptor, o mesmo deve obedecer um limite máximo de 50 mg.L⁻¹ de óleos vegetais e gorduras animais.

Apesar dos padrões estabelecidos em resolução e da penalidade existente, o processo de logística reversa desse resíduo ainda não é definido em legislação, sendo assim a destinação do óleo residual muitas vezes é feita de maneira inadequada, tendo como ambiente de descarte as redes de esgoto e trazendo consideráveis riscos ambientais, como poluição de solos e água, e problemas econômicos pelo encarecimento de tratamento de esgoto (SILVA e HECK, 2020).

Os problemas trazidos pelo descarte incorreto exigem alternativas para essa destinação. Dentre as possíveis aplicações encontram-se a produção de sabões, lubrificantes, surfactantes, detergentes e biodiesel. Além do ponto de vista ambiental, a utilização do óleo residual na produção de biodiesel é vantajosa economicamente, visto que quando comparado aos óleos vegetais virgens reduz de 2 a 3 vezes o custo de produção, e socialmente, por não utilizar matéria-prima de cadeia alimentícia (ZHANG et al., 2003; MOECKE et al., 2016).

A principal limitação da utilização do óleo residual na produção de biodiesel é a baixa qualidade dessa matéria prima, visto que tem influência direta nas propriedades do biocombustível. Durante o processo de fritura o óleo é submetido ao contato com luz, oxigênio e altas temperaturas, o que favorece reações de oxidação,

polimerização e hidrólise, formando compostos como triglicerídeos oxidados, polímeros e hidroperóxidos (QU et al., 2016; SHARMA et al., 2012).

Além disso, um dos principais problemas da utilização do óleo residual é o teor de ácidos graxos livres e o elevado índice de acidez, que influenciam negativamente na reação de transesterificação, pois quando em contato com o catalisador básico esses compostos desencadeiam reações de saponificação, o que resulta em menor rendimento da mistura de ésteres e dificulta a separação do glicerol (ULLAH et al., 2015; BHUIYA et al., 2016).

Na Tabela 1 são apresentadas propriedades do óleo residual, biodiesel obtido a partir de óleo residual e diesel de petróleo. Na Tabela 2 são comparadas algumas características do biodiesel produzido a partir de óleo residual e do diesel de petróleo com parâmetros da ANP e parâmetros internacionais.

Tabela 1 - Propriedades do óleo residual, biodiesel de óleo residual e diesel fóssil.

Propriedades	Óleo residual	Biodiesel de óleo residual	Diesel de petróleo
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, em 40 °C)	36,4	5,3	1,9 a 4,1
Densidade ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, em 25 °C)	0,924	0,897	0,75 a 0,840
Ponto de ignição (°C)	212	196	67 a 85
Ponto de fluidez (°C)	11	-11,15	-19,15 a -13,15
Número de cetanos	49	54	40 a 46
Teor de cinzas (%)	0,006	0,004	0,008 a 0,010
Teor de enxofre (%)	0,09	0,06	0,35 a 0,55
Resíduos de carbono (%)	0,46	0,33	0,35 a 0,40
Teor de água (%)	0,42	0,04	0,02 a 0,05
Poder calorífico superior ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	41,40	42,65	45,62 a 46,48
Ácidos graxos livres ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	1,32	0,10	-
Índice de saponificação	188,2	-	-
Índice de iodo	141,5	-	-

Fonte: Adaptado de Demirbas, 2009.

Tabela 2 - Comparação entre biodiesel de óleo residual, diesel de petróleo e parâmetros internacionais.

Propriedades	Biodiesel de óleo residual	Diesel de petróleo	ANP	IS 15607	ASTM	EN 14214
Número de cetanos	50,56	51	-	48	47	>51
Massa específica (kg.L ⁻¹)	0,87	0,83-0,84	0,85-0,9	0,86-0,9	0,86-0,9	0,86-0,9
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	39,55	45,9	-	-	-	-
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹)	3,9	1,2-3,5	3-6	2,5-6	1,9-6	3,5-5,2

Fonte: Adaptado de Bhatia et al., 2020.

O biodiesel produzido a partir do óleo residual, possui algumas características que se distanciam do diesel de petróleo, viscosidade por exemplo, e outras muito próximas, como massa específica, teor de água e poder calorífico superior. As características observadas para biodiesel devem respeitar a legislação vigente, no Brasil os parâmetros da ANP devem ser atendidos. Os parâmetros exigidos pela ANP são muito similares aos parâmetros internacionais (BHATIA et al., 2020; ANP 2014).

Para uma boa conversão de triglicerídeos em biodiesel utilizando catalisadores básicos, é necessário que o teor de ácidos graxos livres esteja abaixo de 3% (YAAKOB et al., 2013). De acordo com Sahar et al. (2018) em reações utilizando diferentes catalisadores a conversão de óleos residuais em biodiesel giram em torno de 85%, sendo que ele obteve 94% de conversão utilizando KOH como catalisador.

Para minimizar os efeitos negativos da qualidade do óleo residual podem ser realizados pré-tratamentos ou purificações, visando redução de acidez, umidade, viscosidade, compostos oxidados e hidrocarbonetos (AHMAD et al., 2016).

3.2.1 Métodos de pré-tratamento de óleo residual

A qualidade do produto obtido na transesterificação depende das características da matéria-prima utilizada. Para obtenção de um produto dentro das especificações requeridas a partir de óleo residual, técnicas de purificação podem ser utilizadas para melhorar a qualidade desse material (CASTRO et al., 2016).

Impurezas sólidas, alto teor de ácidos graxos livres e água são algumas características indesejáveis encontradas no óleo residual, o que dificulta a utilização do mesmo na síntese do biodiesel (YAAKOB et al., 2013).

Dentre as principais técnicas de purificação propostas para o óleo residual, a literatura destaca esterificação, centrifugação, filtração a vácuo, neutralização, lavagem com água quente e adsorção (ASRI et al., 2015; CAI et al., 2015).

A esterificação, feita anteriormente a transesterificação com catalisador básico, consiste utilização de um catalisador ácido, que converte os ácidos graxos em ésteres e resulta na redução do índice de acidez do óleo. Essa técnica apresenta elevados tempos reacionais, gera grandes volumes de efluentes e os reatores utilizados têm alto custo (CAI et al., 2015; CARDOSO et al., 2008).

O método de lavagem com água quente tem como objetivo a remoção da água presente no óleo. Nesse processo, a mistura de óleo e água é aquecida acima de 100°C por 24 horas (DEMIRBAS, 2009).

A neutralização dos ácidos graxos livres pode ser feita a partir da utilização de óxido de cálcio (CaO) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), método eficiente e com baixo custo de reagentes, porém o processo é lento e os reatores utilizados devem ser resistentes à corrosão (ZHANG et al., 2003).

O processo de adsorção destaca-se no ponto de vista ambiental e econômico, variando em eficiência a depender do agente utilizado. O processo tem ganhado relevância frente a outras formas de pré-tratamento pois nos últimos anos materiais residuais vêm sendo apontados como potenciais adsorventes (IAKOVLEVA et al., 2016).

3.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), acumulando-se uma substância na interface. O fenômeno ocorre devido à presença de forças intermoleculares e a concentração das substâncias que são colocadas em contato (NASCIMENTO et al., 2020).

O adsorvente é colocado em contato com o fluido a ser tratado até que não ocorra mais transferência de massa. Quanto maior a superfície do adsorvente maior será a eficiência da adsorção, dado que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente (VIDAL et al., 2012).

De acordo com Zanon (2013), o processo de adsorção ocorre até o momento da saturação do adsorvente, que ocorre quando a fase sólida é completamente

coberta de moléculas. A grande utilização do processo se dá pela eficiência e por ser economicamente viável na maioria dos casos.

A adsorção pode ocorrer por três condições distintas. No modo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, permitindo a entrada de determinadas moléculas e excluindo outras; no modo de equilíbrio diferentes sólidos têm capacidade de acomodar certos adsorvatos em preferência a outros; no modo cinético são as diferentes difusividades das espécies que são responsáveis por essa separação (NASCIMENTO et al., 2020).

O controle de alguns parâmetros pode trazer uma maior eficiência ao processo, assim como a correta escolha de materiais com elevada capacidade de adsorção. Alguns parâmetros que influenciam na eficiência são: temperatura, pH, velocidade de agitação, concentração inicial do adsorvato, polaridade, tamanho e forma das partículas, presença de espécies que disputem os sítios de adsorção e de contaminantes na superfície do adsorvente (AWUAL, 2016).

3.3.1 Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada como química (quimissorção) ou física (fisissorção) a depender das características do adsorvente e do adsorbato e da intensidade das forças envolvidas (VIDAL et al., 2012).

Na fisissorção o contato entre o adsorvente e o adsorbato ocorre por uma interação relativamente fraca, atribuída às forças de Van der Waals, e interação eletrostáticas que podem ser facilmente revertidas. Essas interações são de longo alcance, porém fracas, originadas pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem a sobreposição de orbitais atômicos (RIBEIRO, 2012; GOMIDE et al., 1980).

A adsorção física ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo chamada de não localizada. Como nesse tipo de adsorção não ocorre formação ou quebra de ligações a natureza química do adsorbato não é alterada, e há a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (FOUST et al., 1982; NASCIMENTO, 2020).

Na quimissorção ocorre efetivamente a troca ou compartilhamento de elétrons, resultando em uma reação química e numa nova ligação química, portanto bem mais forte do que no caso da fisissorção. Nesse caso há sobreposição e rearranjo de orbitais moleculares entre adsorvente e adsorbato (MASEL, 1996; SÁ, 2016).

A adsorção química é específica, ou seja, não ocorre atração do adsorvato em todos os pontos do adsorvente, somente em sítios ativos capazes de adsorvê-lo quimicamente. O processo de quimissorção ocorre em uma única camada de moléculas, mas pode haver a formação de outras camadas por fisissorção (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO, 2014; BAVARESCO, 2021).

Na Tabela 3 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Tabela 3 - Comparativo entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção <20 kJ/mol	Calor de adsorção >20 kJ/mol
Espécie adsorvida conserva sua natureza	Espécie adsorvida sofre transformação
Especificidade baixa	Especificidade alta
Pode ocorrer em multicamadas	Ocorre apenas em monocamadas
Significativa somente a temperatura relativamente baixa	Pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura
Não ocorre transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1984; Nascimento, 2020.

3.3.2 Fatores que influenciam na adsorção

Diversos fatores influenciam diretamente o processo de adsorção, pois o mesmo depende de interações físicas e químicas na interface sólido-líquido. Tais interações estão relacionadas às condições iniciais do processo e características do adsorvato e adsorvente (SOTO et al., 2011).

Sendo assim, para alcançar uma maior eficiência se faz necessário o controle de alguns parâmetros no processo de adsorção. Para a escolha do adsorvente, deve ser levado em conta a capacidade de adsorção do material, e o mesmo deve ser de baixo custo. As principais propriedades do adsorvente que influenciam no processo são porosidade, área superficial, tamanho e forma das partículas e sítios ativos (YANG et al., 2013; SOTO et al., 2011).

Quanto às características do adsorvato são importantes sua estrutura, peso molecular, solubilidade em água, polaridade, grupos funcionais e pKa. As condições

do processo que devem ser levadas em conta são temperatura, pH e velocidade de agitação (DEMIRBAS, 2008; AWAL, 2016).

3.3.2.1 Temperatura

No processo de adsorção, a temperatura tem impacto principalmente na constante de velocidade de adsorção. Quando se aumenta a temperatura a energia cinética pode ser aumentada, assim como a mobilidade das espécies do adsorvato, podendo também provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (WEBER e SMITH, 1987; JIMENEZ et al., 2004).

Este parâmetro influencia ainda na capacidade de adsorção de determinado material, devido a solubilização do líquido/gás no sólido e na interação entre as moléculas. O tipo de adsorvato e adsorvente é o que determina a temperatura ótima de cada processo (WISNIEWSKA et al., 2016).

A temperatura também interfere na viscosidade do óleo residual, e a depender da temperatura utilizada a viscosidade pode ser reduzida, o que favorece a transferência de massa e a difusão das moléculas (DEMIRBAS, 2008).

3.3.2.2 Velocidade de agitação

O papel da agitação na adsorção é o de proporcionar uma dispersão homogênea das partículas e um maior contato entre elas, conseqüentemente aumentando a taxa de transferência de massa. De acordo com essa ideia, maiores velocidades de agitação resultam em maiores velocidades de adsorção, respeitando-se o limite para que não se perca o contato entre adsorvato e adsorvente (AL-QODAH, 2000; LI et al., 2016).

O aumento da velocidade de adsorção pelo aumento da agitação se dá pela melhor colisão entre os sítios do adsorvente e o soluto, simultaneamente à diminuição da resistência do material a ser tratado. A agitação pode também desobstruir os poros do adsorvente, facilitando a penetração de moléculas do adsorvato (RAJAMONHAN et al., 2014; DOGAN et al., 2006)

3.3.2.3 pH

O controle do pH é importante no processo de adsorção pois é ele quem determina a carga da superfície do adsorvente, controlando as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. O pH abaixo do ponto de carga zero é chamado positivo, e acima é negativo. O ponto de carga zero é o valor de pH onde a carga líquida do adsorvente é nula, de maneira que valores de pH acima desse ponto favorecem a adsorção de cátions e valores de pH abaixo desse ponto favorecem a adsorção de ânions (TOLEDO et al., 2005).

3.3.2.4 Superfície do adsorvente

A adsorção ocorre na superfície do agente adsorvente, logo a área superficial tem interferência direta no processo de adsorção, sendo que superfícies maiores implicam em uma maior capacidade adsorptiva, enquanto superfícies menores apresentam menor capacidade adsorptiva (NASCIMENTO, 2020).

As superfícies podem ser classificadas em três tipos. Nas superfícies não polares e hidrofóbicas, o processo de adsorção ocorre por interações de força de dispersão. Nas superfícies polares e sem cargas superficiais significativas a orientação da molécula depende de um balanço de muitas forças (dispersão, dipolo-dipolo, ponte de hidrogênio). Nas superfícies que possuem locais fortemente carregados a adsorção é mais complexa e sensível às condições externas, e ocorrem ligações com troca iônica, formação de par iônico e forças de dispersão (NASCIMENTO, 2020; BAVARESCO, 2021).

3.3.2.5 Poros do adsorvente

Os poros do agente adsorvente também influenciam na capacidade de adsorção, podendo ser micro, meso ou macroporos. Grandes volumes de microporos possibilitam a adsorção de partículas menores, já os mesoporos e macroporos acomodam partículas maiores. A distribuição de micro, meso ou macroporos no adsorvente estabelece uma seletividade de partículas do adsorvato, que conseguirão acessar apenas determinados poros de acordo com seu tamanho (YANG et al., 2013).

Os materiais adsorventes são classificados de acordo com a IUPAC (International Union of pure and Applied Chemistry) em microporosos (poros inferiores

a 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros superiores a 50 nm). O tamanho do poro determina a capacidade das moléculas de soluto o acessarem, e o mesmo adsorvente pode conter poros de diferentes dimensões (WEBB & ORR, 1997).

3.3.2.6 Polaridade do adsorvato

A polaridade define a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Os grupos polares (hidroxilas, aminas, carboxílicos) são comuns em materiais lignocelulósicos, e tem afinidade por metais, o que promove uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (DOMINGUES, 2005)

3.3.3 Adsorventes

Os materiais adsorventes são substâncias que possuem uma superfície interna de poros seletivamente acessível a uma determinada combinação de moléculas. Dentre as propriedades que afetam as interações e a eficiência tem-se: natureza física, carga superficial, equilíbrio entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, grupos químicos presentes na superfície, área superficial, estabilidade térmica, densidade, seletividade, distribuição de poros, tamanho de poros e capacidade de adsorção ao longo do processo (DOERFER, 1992).

Os adsorventes comerciais mais utilizados atualmente são carvão ativado, óxidos e hidróxidos de ferro, zeólitas, alumina, magnesol e argila. As maiores aplicações são em tratamento de efluentes, águas e remoção de compostos orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas e na redução de acidez do óleo residual (IAKOVLEVA et al., 2016).

Em busca de opções de baixo custo diversos materiais vêm sendo estudados, sendo que as características desejadas são alta capacidade de adsorção, elevada biodegradabilidade e possível reutilização. Os resíduos de processos agrícolas e agroindustriais têm se mostrado uma possível fonte, além de terem grande disponibilidade por conta do grande volume gerado (GISI et al., 2016).

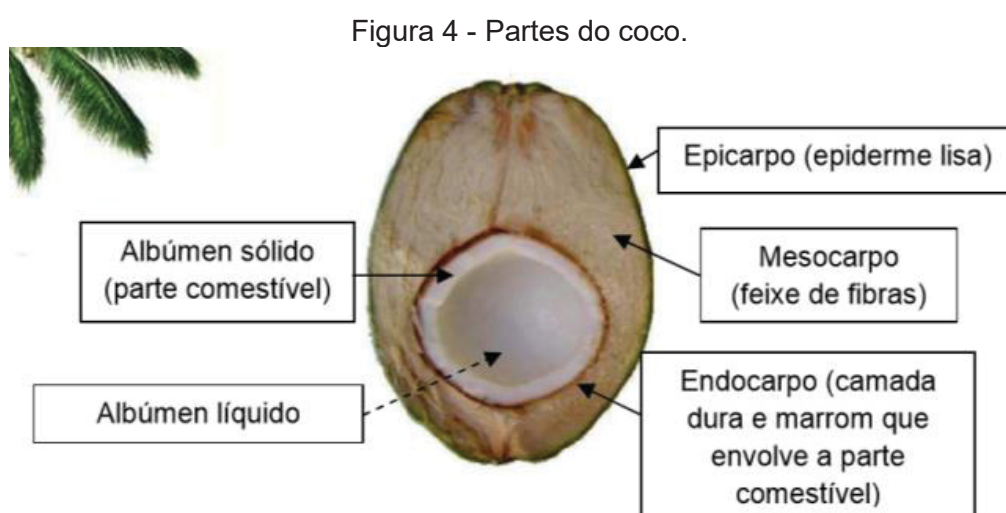
3.3.3.1 Casca de coco

O Brasil é um dos maiores produtores de coco do mundo, sendo que em 2019 produziu 1,5 bilhões de frutos em 188,1 mil hectares. A região Nordeste destaca-se nessa produção, sendo os estados da Bahia e Ceará os principais produtores. É válido destacar que há 5 usinas de biodiesel no Nordeste, sendo duas na Bahia, duas no Ceará de uma no Piauí, o que facilita a logística de utilização da casca de coco na indústria de biodiesel (IBGE, 2019; BIODIESELBR, 2021).

O consumo *in natura* do coco e do líquido do fruto é o principal destino do coco, porém existem muitos modos de aproveitamento industrial. Dentre as destinações na indústria o coco é utilizado na produção de leite de coco, coco ralado, ou destinado para extração e envasamento da água-de-coco (FONTENELE, 2005).

O processamento desse material em grandes indústrias tem como consequência a geração de resíduos sólidos, advindos principalmente da casca e da fibra do coco (FERREIRA NETO et al., 2002).

O coco nucifera (Figura 4) é constituído por albúmen líquido (água-de-coco), albúmen sólido ou amêndoa, endocarpo e casca, sendo que esta representa cerca de 60% do fruto, composta por mesocarpo (fibra e pó) e epicarpo (camada mais externa) (MARCELINO et al., 2017).



Fonte: Benassi, 2006.

Marcelino et al. (2017) realizaram a caracterização da casca do coco seco, tendo em vista a obtenção de energia. A composição mineralógica e a porcentagem mássica encontrada pela análise elementar são apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Composição Mineralógica da casca do coco seco.

Elemento	%
K	60,19
Ca	18,95
Al	4,92
Fe	4,53
Si	3,08
Zn	2,88
Ti	2,27
Cu	1,31
S	1,21
P	0,66

Fonte: Marcelino et al., 2017.

Tabela 5 - Análise elementar da casca de coco seco.

	%
C	44,03
H	4,85
N	0,51
O	50,61
S	0

Fonte: Marcelino et al., 2017.

Tal composição pode ser estudado para relacionar os efeitos de adsorção aos elementos presentes no material adsorvente. Grandes quantidades de carbono por exemplo são características presentes em bons adsorventes (RAMÍREZ et al., 2012). Na Tabela 6 é apresentada uma comparação entre a análise imediata da casca de coco e da fibra de coco, assim como seu poder calorífico.

Tabela 6 - Análise imediata da casca de coco e da fibra de coco.

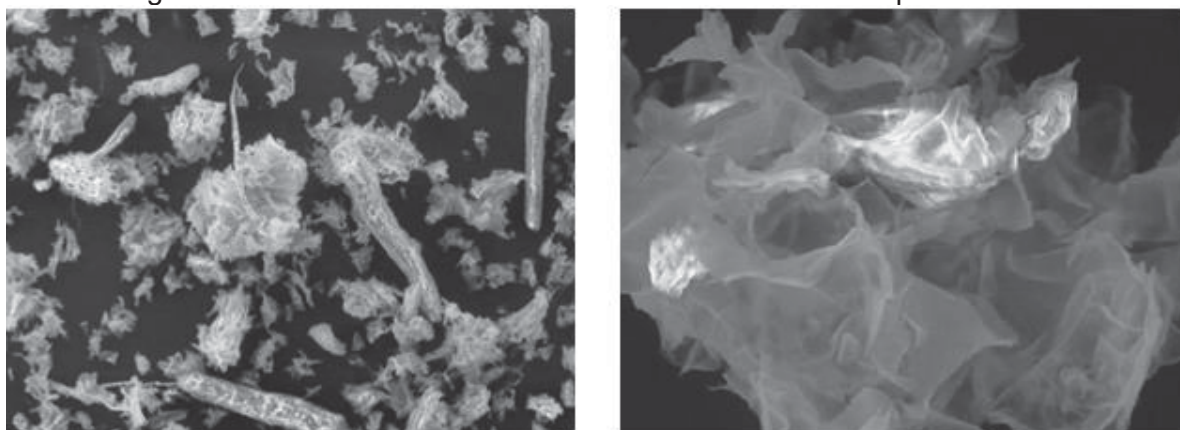
	Casca de coco	Fibra de coco
Umidade (%)	9,87	12,08
Cinzas (%)	13,24	8,58
Voláteis (%)	68,49	62,48
Carbono fixo (%)	8,78	28,92

Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2016; Marcelino et al., 2017.

Para utilização como adsorvente é importante que o material não apresente grande porcentagem de umidade, visto que os poros do material devem estar livres para serem preenchidos pelo adsorvato. O teor de cinzas desse material é relativamente baixo, portanto, não deve atuar negativamente no processo de adsorção (NOGUEIRA e LORA, 2003; BAVARESCO, 2021).

Análises microscópicas (Figura 5) feitas por Antunes e Araújo (2017) mostram uma característica heterogênea nesse material, o que contribui para o aumento de remoção de contaminantes devido à presença de interstícios (SCAGLIONI e FURLONG, 2016).

Figura 5 - Casca de coco em aumento de 100x e 1000x respectivamente.



Fonte: Antunes e Araújo, 2017.

Tendo em vista os grandes problemas ambientais trazidos pelo elevado volume de resíduos gerados na indústria de coco, diversos estudos são realizados para criar destinações a esses materiais. Além disso, o descarte desses resíduos representa um custo adicional para as indústrias, que são responsabilizadas pela coleta desse material (ROSA et al., 2001)

Algumas das aplicações já encontradas são a queima em caldeira dos resíduos de coco seco, beneficiamento de fibras, fabricação de tapetes, estofamentos e capachos a partir das fibras. Resíduos de coco carbonizado também são estudados para fabricação de briquetes (PIMENTA et al., 2015).

Marcelino et al. (2017) procurou estudar a viabilidade de utilização das cascas do coco seco para obtenção de gás combustível via gaseificação e encontrou resultados positivos.

A literatura relata ainda a utilização de diversos materiais agroindustriais como possíveis agentes adsorventes. Sousa et al. (2007) e Silva (2013) estudaram a

utilização da casca de coco verde como adsorvente para remover metais tóxicos no tratamento de efluentes.

Ferreira et al. (2015) utilizou fibras de coco para a produção de briquetes com fim de aproveitamento energético obtendo bons resultados e briquetes com boa resistência à compressão.

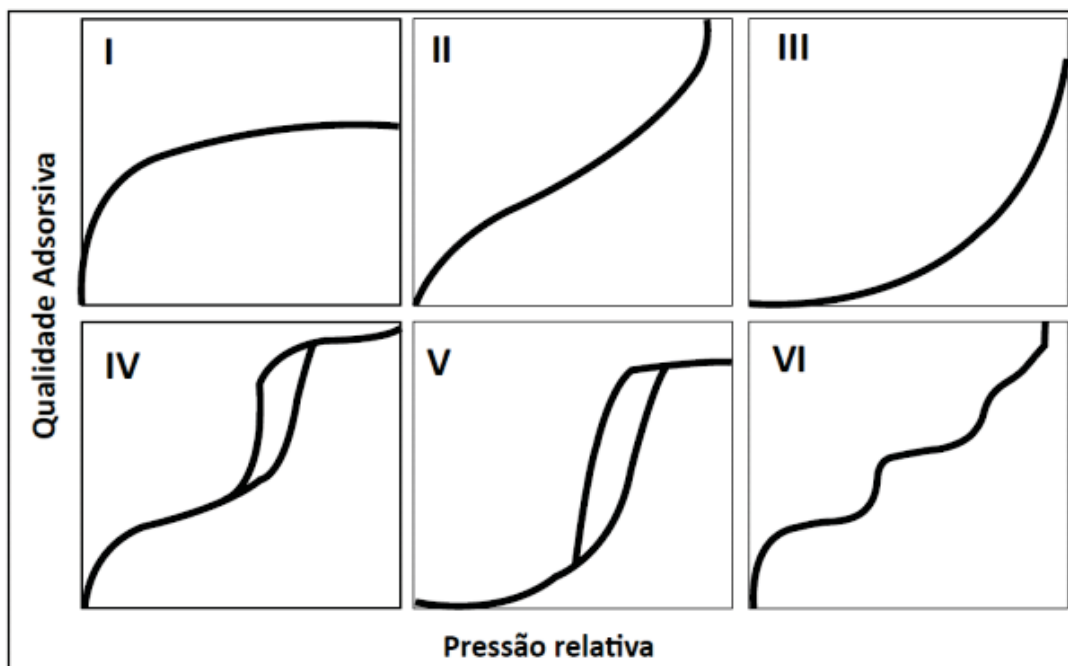
Almagro et al. (2015) encontraram resultados satisfatórios no tratamento de efluentes, utilizando cascas de coco como bioadsorventes na remoção de óleos e graxas. Silva (2013) aponta que as cascas do coco são eficazes no tratamento de efluentes contendo metais. Pino (2005) conseguiu remoções de 90%, 86% e 99% para cádmio, cromo (III) e cromo (IV) respectivamente, utilizando pó de casca de coco no tratamento de efluentes.

Outros resíduos agroindustriais como sabugo de milho, casca de arroz e cinza de bagaço de cana-de-açúcar encontraram bons resultados quanto à redução do índice de acidez em óleo residual (BONASSA et al., 2016; ALVES et al., 2016; BAVARESCO et al., 2021; SCHNEIDER et al., 2017).

3.3.4 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção de cada material é relacionada com a pressão e temperatura. Mantendo-se a temperatura constante, é possível verificar a mudança da capacidade de adsorção com a variação da pressão, obtendo-se as isotermas de adsorção/dessorção (RAVIKOVITCH et al., 2000).

Segundo a IUPAC as isotermas de adsorção/dessorção podem ser classificadas em 6 tipos, apresentados na Figura 6. A isoterma do tipo I é típica de sólidos com microporos. A isoterma do tipo II é encontrada em materiais não porosos. As isotermas III e V são encontradas em sistemas onde o adsorvato tem maior interação com ele mesmo do que interação adsorvato/adsorvente. A isoterma IV é característica de adsorventes mesoporosos, e a isoterma VI é relativa à materiais não porosos e uniformes.

Figura 6 - Tipos de isotermas de fisissorção de N₂ segundo a classificação da IUPAC.

Nascimento et al., 2020.

3.3.5 Cinética da adsorção

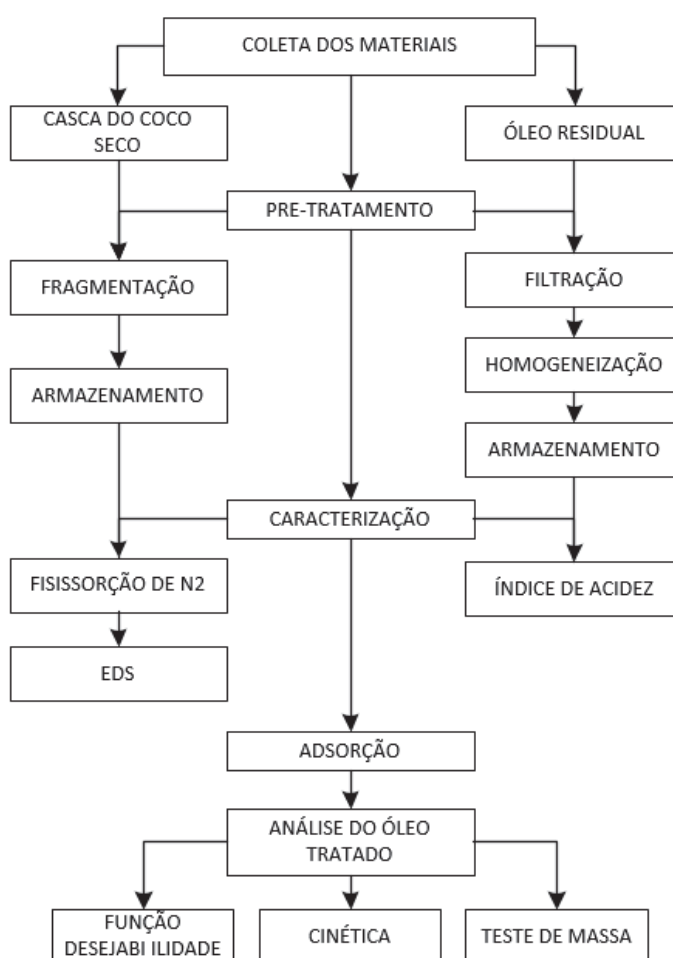
A cinética de adsorção é fundamental no entendimento do processo de adsorção, representando a velocidade em que as moléculas de adsorvato são adsorvidas, o que possibilita o estabelecimento do tempo de equilíbrio do processo. O ponto de equilíbrio depende das características dos materiais utilizados, e de condições operacionais como temperatura, agitação e massa de adsorvente (MANEECHARK, 2017).

O estudo cinético de um processo de adsorção é de suma importância para avaliar sua possível aplicação em escala piloto, visto que determina o período necessário para que o processo tenha máxima adsorção, quando os sítios ativos do material sólido estão repletos de adsorvato (QIU et al., 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os testes de redução do índice de acidez do óleo residual utilizando casca de coco no processo de adsorção foram adotadas as seguintes etapas: coleta dos materiais (casca de coco e óleo residual), pré-tratamento do óleo residual, pré-tratamento do adsorvente, caracterização da matéria-prima, purificação do óleo por adsorção e análise do óleo tratado. O fluxograma das etapas seguidas é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma das etapas de tratamento do óleo residual a partir de adsorção.



Fonte: A autora, 2021.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL E CASCA DE COCO

Para uma melhor eficiência no processo de purificação, matéria-prima e adsorvente foram submetidos a pré-tratamento de acordo com necessidades próprias.

O óleo residual de fritura foi obtido por doação de lanchonetes da cidade de Terra Roxa. O material foi filtrado para que os resíduos sólidos (restos de alimentos) fossem removidos e o conteúdo dos frascos foram homogeneizados, para então serem armazenados ao abrigo da luz, em temperatura ambiente.

A casca de coco coletada estava armazenada em caixas de papelão em pedaços grandes (tamanho do coco). Inicialmente foi feita uma quebra desses pedaços em pedaços menores para viabilizar o processo seguinte, de fragmentação em moinho de facas tipo Willey. Esse processo foi realizado com objetivo de reduzir a granulometria e aumentar a área superficial, visto que o aumento da superfície de contato melhora o processo de adsorção.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – ÓLEO RESIDUAL E CASCA DE COCO

O óleo residual de fritura utilizado no estudo foi caracterizado quanto ao seu índice de acidez pelo método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz - 325/IV (2008) antes e após o experimento de adsorção. As análises foram realizadas no Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB) da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina-PR.

Na caracterização do material adsorvente foram feitas as análises constantes na Tabela 7. Elas foram realizadas no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina-PR.

Tabela 7 - Análises utilizadas na caracterização do adsorvente.

Análise	Objetivo
Fisissorção de N ₂	Caracterização textural para obtenção da área específica, volume e diâmetro de poros e identificação do tipo de estrutura porosa predominante por meio de isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio.
Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)	Caracterização semiquantitativa dos teores dos elementos químicos contidos no material analisado.

Fonte: Gregg e Sing, 1982; Moruzzi et al., 2014.

4.2.1 Fisissorção de N₂

A caracterização textural da casca de coco se deu pela análise de fisissorção de N₂, onde são determinados os valores da área superficial específica (método BET), e a distribuição de volume e diâmetro de poros (método BJH). Nesse procedimento analisa-se a quantidade de N₂ adsorvido pelo material, e a partir das isotermas de adsorção/dessorção obtém-se a caracterização (EDREIS e YAO, 2016).

Para a análise de fisissorção de N₂ a amostra de casca de coco foi previamente seca na mufla a 150°C durante 2 horas, sendo levada em sequência para a estufa, onde ficou por 24 sob temperatura de 100°C. Posteriormente, foram submetidas a um pré-tratamento à vácuo na temperatura de 120°C por 4 horas, com o objetivo de retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. As isotermas de adsorção e dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome.

4.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para análise semiquantitativa da casca do coco utilizou-se a Espectroscopia de Energia Dispersiva, onde a amostra é irradiada por um feixe de raios X que fazem com que os átomos gerem e emitam raios com comprimento de onda característicos de cada elemento constituinte. Dessa forma é possível realizar uma análise semiquantitativa através da quantidade de raios e da determinação do comprimento de onda (MARCELINO et al., 2017).

Nessa análise foi utilizado o equipamento Vega, da Marca Tescan, onde os materiais foram colocados em porta amostra sobre uma fita de carbono, passaram por secagem e metalização com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). O Espectrômetro de Energia Dispersiva Penta FET Precision, da *Oxford Instruments* foi acoplado ao microscópio.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Dada a grande quantidade de combinações possíveis, propõe-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2³, o que resulta em um total de 17 ensaios. Esse delineamento permite uma interferência estatística do experimento, sendo possível uma otimização das variáveis analisadas utilizando análise de

variância (ANOVA) para verificação do ajuste do modelo, superfícies de resposta e função deseabilidade (GHAEDI et al., 2016).

No DCCR foram avaliadas três variáveis independentes sobre o processo de adsorção: temperatura, agitação e massa de adsorvente, para avaliar a influência destes fatores na variável resposta do processo de adsorção, a redução do índice de acidez do óleo residual.

O DCCR utilizado faz a combinação das três variáveis citadas em cinco níveis (-1,68; -1; 0; +1; +1,68), com um fatorial completo 2^3 e três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos. A especificação dos níveis do planejamento é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Especificação dos níveis do planejamento experimental DCCR.

Fatores	-1,68	-1	0	1	1,68
Quantidade de adsorvente (g)	3	3,6	4,5	5,4	6
Temperatura (°C)	15	17	20	23	25
Agitação (rpm)	50	80	125	170	200

Fonte: A autora, 2021.

Os níveis testados foram definidos de acordo com condições encontradas na literatura em ensaios semelhantes de adsorção, e foi levado em conta as capacidades técnicas dos equipamentos utilizados no processo.

As massas de adsorvente utilizadas variaram entre 3 (nível -1,68) e 6 g (nível 1,68). A massa de óleo utilizada em cada ensaio foi de 33 g, então a variação mássica de adsorvente foi entre 9% e 18%. Em estudo de remoção de ácido oleico de óleo com zeólita, Ilgen e Dulger (2016) utilizaram 9% de massa de adsorvente em relação à massa de óleo. Asri et al. (2015) utilizou 15% de massa de adsorvente no tratamento de óleo residual utilizando carvão ativado. Schneider et al. (2017) utilizou níveis de 1% a 15% de massa de adsorvente na purificação de óleo residual utilizando casca de arroz.

Para o parâmetro temperatura adotou-se valores variando entre 15°C e 25°C. Bavaresco (2021) também utilizou os mesmos valores do presente trabalho na adsorção de óleo residual com sabugo de milho carbonizado. Zanon (2013) utilizou temperaturas entre 18°C e 32°C na adsorção de óleo residual utilizando bagaço de cana-de-açúcar e argila bentonita.

Em relação aos níveis de agitação, eles foram definidos entre 50 rpm (nível -1,68) e 200 rpm (nível 1,68). Alves et al. (2016) utilizou bagaço de cana na purificação de biodiesel e utilizou uma agitação de 125 rpm. Bonassa et al. (2016), na purificação de óleo residual utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar adotou os mesmos níveis adotados no presente estudo.

Com os limites inferior e superior definidos, os demais níveis foram calculados por interpolação. As quinze combinações formadas entre as três variáveis e os cinco níveis são apresentadas na Tabela 9, bem como as repetições no ponto central.

Tabela 9 - Delineamento experimental composto rotacional empregando as três variáveis independentes em cinco níveis.

Testes	Valores Codificados			Valores Reais		
	T (°C)	A (rpm)	M (g)	T (°C)	A (rpm)	M (g)
1	-1	-1	-1	17	80	3,6
2	1	-1	-1	23	80	3,6
3	-1	1	-1	17	170	3,6
4	1	1	-1	23	170	3,6
5	-1	1	1	17	170	5,4
6	1	-1	1	23	80	5,4
7	-1	1	1	17	170	5,4
8	1	1	1	23	170	5,4
9	-1,68	0	0	15	125	4,5
10	1,68	0	0	25	125	4,5
11	0	-1,68	0	20	50	4,5
12	0	1,68	0	20	200	4,5
13	0	0	-1,68	20	125	3
14	0	0	1,68	20	125	6
15	0	0	0	20	125	4,5
16	0	0	0	20	125	4,5
17	0	0	0	20	125	4,5

T (°C): temperatura; A (rpm): agitação; M (g): massa de adsorvente
 Fonte: A autora, 2021.

Para determinação do tempo de contato entre o óleo residual e o adsorvente realizou-se um teste preliminar de adsorção em condições baseadas em trabalhos similares que utilizaram resíduos agroindustriais como adsorvente. Foi utilizada temperatura de 20°C, agitação de 175 e 5 g de adsorvente. O tempo de contato adotado foi de 3 horas pois os testes iniciais mostraram que a partir desse tempo esse processo de adsorção é estável. Para todos os testes adotou-se massa de 33 gramas de óleo residual de fritura.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nos ensaios de adsorção, a massa de óleo (33 g) e a casca de coco relativa a cada experimento foram medidas em balança analítica (AY-200 Shimadzu) e colocados em contato direto em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Os frascos foram tampados e colocados em banho-maria Dubnoff (NI-1232 Nova Instruments). No banho Dubnoff são controladas as condições de agitação e de temperatura com o auxílio do Banho Ultratermostático (SL-152 da marca Solab).

Após o período de contato de 3 horas cada amostra foi filtrada à vácuo, com o objetivo de separar o óleo tratado e o agente adsorvente.

4.5 ANÁLISE DE ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO RESIDUAL

Para a caracterização do óleo residual, antes e após o processo de adsorção, analisou-se o índice de acidez, para verificação de sua porcentagem de redução. A acidez do óleo residual é um dos principais parâmetros que devem ser avaliados, visto que a presença de grande quantidade de ácidos graxos livres (que refletem na acidez) podem levar a uma formação de sabão, prejudicando a obtenção de ésteres e, portanto, a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação homogênea básica (DIB, 2010).

O índice de acidez foi verificado de acordo com a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz 325/IV (2008), utilizando hidróxido de sódio como titulante e fenolftaleína como indicador. No processo pesou-se 2 g da amostra de óleo em erlenmeyer de 125 mL, e adicionou-se 25 mL de solução éter de petróleo/álcool etílico absoluto (2:1) e duas gotas de fenolftaleína alcóolica 1% utilizada como indicador.

A amostra foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol.L⁻¹ - padronizada anteriormente - até o aparecimento de coloração rósea persistente por 30 segundos.

Utilizando-se o volume gasto na titulação, o índice de acidez das amostras foi calculado a partir da Equação 1. Todas as titulações foram realizadas em triplicata.

$$IA = \frac{V.C_{NaOH}.M}{m} \quad (1)$$

Onde:

IA = Índice de acidez (mg NaOH.g⁻¹);

V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL);

C = Concentração da solução de NaOH (mol.L⁻¹);

M = Massa molar do NaOH (g.mol⁻¹);

m = Massa de óleo (g).

Para a determinação da porcentagem de redução do índice de acidez levou-se em conta os índices de acidez da amostra sem tratamento (branco) e após tratamento, de acordo com a Equação 2.

$$RA = \frac{IA_{inicial} - IA_{final}}{IA_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

RA = Porcentagem de redução do índice de acidez (%);

IA_{inicial} = Índice de acidez da amostra sem tratamento (mg KOH.g⁻¹);

IA_{final} = Índice de acidez da amostra após tratamento (mg KOH.g⁻¹).

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos para redução do índice de acidez do óleo residual foram analisados estatisticamente com o objetivo de identificar o efeito das variáveis independentes sobre a variável resposta. A análise foi realizada no software Statistica 8.0, onde as significâncias das variáveis independentes foram avaliadas por meio de Análise de Variância (ANOVA), gráfico de pareto, superfícies resposta e função

desejabilidade. Todas as análises foram feitas utilizando intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Obteve-se ainda nessa etapa a equação de ajuste do modelo proposto, calculada de acordo com a Equação 3 (CECON e SILVA, 2011).

$$RA = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_3 X_3 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (3)$$

Onde:

RA = Porcentagem de redução do índice de acidez;

β_0 = Coeficientes de regressão do fator independente;

β_1 = Coeficientes de regressão da variável Temperatura;

β_2 = Coeficientes de regressão da variável Agitação;

β_3 = Coeficientes de regressão da variável Massa.

4.6.1 Função desejabilidade

A função desejabilidade é um modelo matemático utilizado para combinação das múltiplas variáveis de modo que se obtenha o resultado desejado. No caso desse estudo, o objetivo da função desejabilidade é maximizar a redução do índice de acidez do óleo residual (KUMAR e GOINDI; MOURABET et al., 2014).

A partir da determinação dos níveis das variáveis independentes que resultem simultaneamente nas melhores respostas (variáveis dependentes) a maximização da desejabilidade é obtida. Com o uso dessa função há redução de esforço experimental, tempo e custos de processo (HERRERO et al., 2014).

4.7 CINÉTICA DA ADSORÇÃO

O estudo da cinética da adsorção foi realizado utilizando as condições de processo fornecidas pela função desejabilidade. O objetivo desse teste é verificar o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente necessário para que se obtenha uma estabilização do processo de adsorção com as melhores condições experimentais de temperatura, agitação e massa dentro dos limites avaliados conforme descrito no planejamento experimental.

Foram preparadas 11 amostras, e os valores de temperatura, agitação e massa de adsorvente foram mantidos fixos (20°C, 125 rpm e 5,25 g), valores esses obtidos pela função desejabilidade. Foram utilizados tempos de 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h, 3 h, 3,5 h, 4 h, 4,5 h e 5 h.

Os experimentos foram conduzidos em banho Dubnoff, e todos os testes foram realizados em triplicata. Nos determinados períodos as amostras foram analisadas quanto ao índice de acidez, também em triplicata.

4.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Após a definição do tempo de estabilização por meio do estudo da cinética de adsorção, foi realizado o estudo de equilíbrio de adsorção, verificando a influência da massa de adsorvente no processo. O objetivo dessa análise é verificar qual quantidade mássica de adsorvente traria melhores respostas na redução do índice de acidez, e se ocorreria uma estabilização no processo a partir de um certo ponto.

Os experimentos também foram realizados no banho Dubnoff, mantendo-se fixos os valores de temperatura e agitação encontrados na função desejabilidade (20°C e 125 rpm), e mantendo-se fixo o tempo de adsorção de 3 horas. Foram testadas 8 massas diferentes, sendo os valores de 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, 6 g, 7 g e 8 g. Os testes foram realizados em triplicata, assim como a verificação do índice de acidez. O equilíbrio de adsorção foi ajustado à isoterma de Freundlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O adsorvente utilizado foi caracterizado quanto às suas características físico-químicas, e sua capacidade adsorptiva avaliada de acordo com a redução do índice de acidez no óleo residual de fritura. A influência das variáveis independentes temperatura, agitação e massa de adsorvente no processo foi analisada pelos resultados de redução do índice de acidez, a cinética de adsorção e os testes com diferentes massas para o mesmo adsorvente foram realizados experimentalmente. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nessa seção.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ADSORVENTE

A casca de coco utilizada no tratamento do óleo residual por adsorção foi caracterizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A área superficial específica foi obtida através do método BET e a distribuição de volume e diâmetro de poros pelo método BJH. Foram geradas isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

5.1.1 Fisissorção de N₂ da casca de coco

A área superficial, distribuição de volume e diâmetro de poros (BJH) são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros da casca de coco.

S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{TP} (cm ³ .g ⁻¹)	\varnothing_P (Å)
1,472	0,004	32,52

Área superficial específica (S_{BET}); Volume total de poros (V_{TP}); Diâmetro médio de poro (\varnothing_P).

Fonte: A autora, 2021.

A área superficial obtida pelo método BET se mostra pequena quando comparada à área de carvão ativado comercial. De acordo com Bansal e Goyal (2005) a área superficial do carvão ativado varia entre 800 a 1500 m².g⁻¹. O material precursor do carvão, suas condições de síntese e ativação são fatores determinantes para a estrutura de poros, área superficial e outras propriedades que impactam na capacidade de adsorção (BRITO et al., 2017).

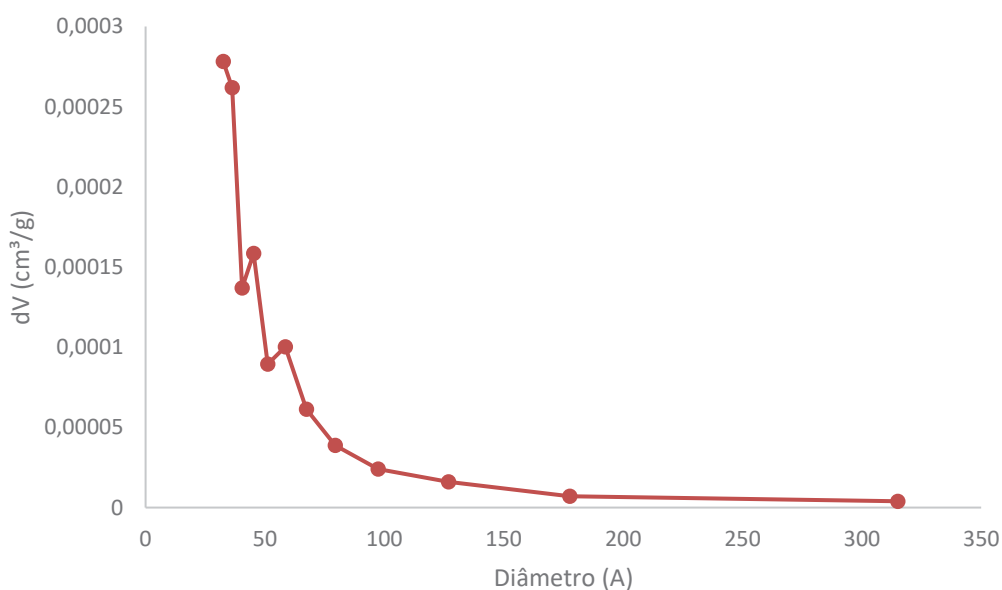
Uma maior área superficial implica geralmente em maior capacidade de adsorção, e a mesma pode ser aumentada em processos de ativação (BANSAL e

GOYAL, 2005). Comparando a área superficial aos valores de outros resíduos agroindustriais encontrados na literatura, Bavaresco (2021) encontrou uma área superficial específica de $2,662 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para sabugo de milho, e Schneider (2017) obteve $2,545 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para casca de arroz. Nemet et al. (2021) encontraram valores de área superficial de $1,92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para mesocarpo de baru, e $2,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para endocarpo de baru. A baixa área superficial encontrada indica uma baixa porosidade do material analisado.

De acordo com a IUPAC os poros podem ser classificados em micro, meso ou macroporos, de acordo com seu diâmetro. O diâmetro médio dos poros encontrados na casca de coco seco foi de $32,52 \text{ \AA}$ ($3,25 \text{ nm}$), o que classifica esse material como mesoporoso (McCUSKER et al., 2003).

O gráfico de distribuição do volume de poros é apresentado no Figura 8.

Figura 8 - Distribuição do volume de poros da casca de coco.



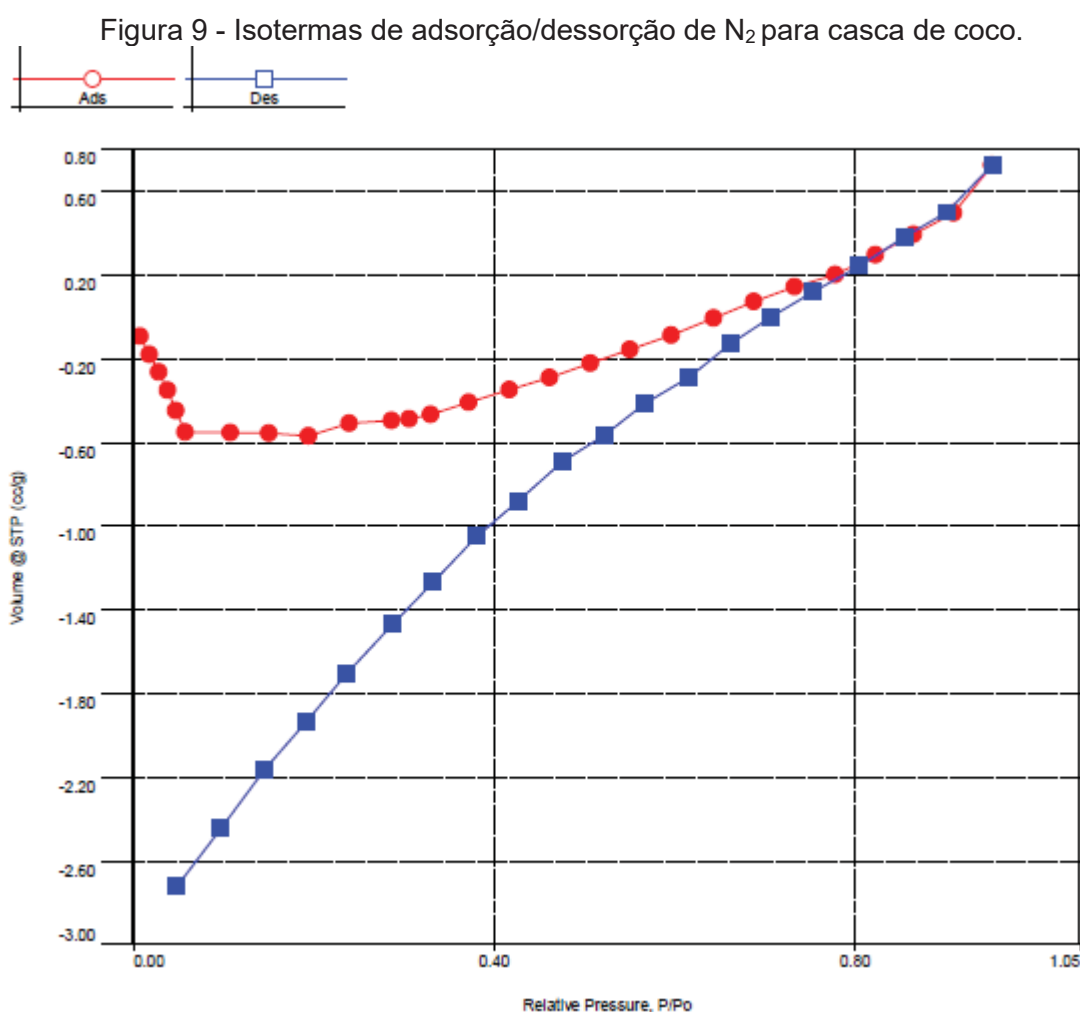
Fonte: A autora, 2021.

É possível perceber na Figura 8 que o material é formado por mesoporos (entre 2 nm e 50 nm), visto que a maior quantidade de poros está entre 3 e 5 nm. O material não apresenta microporos tampouco macroporos aparentes. Existe uma relação entre o diâmetro dos poros e o tamanho do adsorvato, o que resulta em uma suscetibilidade dos compostos serem adsorvidos em poros com tamanhos compatíveis (YANG et al., 2013).

De acordo com Wiśniewska et al. (2017) e Onat et al. (2017) adsorventes que possuem superfície mesoporosa, como é o caso da casca de coco, são apropriados

para adsorção de moléculas com diâmetros superiores, como proteínas, lipídios, corantes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. É vantajoso o uso de adsorventes com diâmetro de poros superior na purificação de óleo residual, já que ele é composto de ácidos graxos livres de cadeias longas. Utilizar materiais mesoporosos resulta em uma melhor dispersão do adsorvato na superfície, e numa maior transferência de massa (YAHYA et al., 2016).

O gráfico das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio para a casca de coco seco é apresentada na Figura 9.



Fonte: A autora, 2021.

Comparando a isoterma da casca de coco seco (Figura 9) e as classificações dada pela IUPAC (Figura 6) é possível perceber uma difícil comparação entre elas, visto que a isoterma da casca de coco não se adequa a nenhuma das classes pela irregularidade e distância das histereses.

Borsato (2018) obteve isoterma de tipo IV para amostra de carvão ativado de casca de coco babaçu, característica de materiais mesoporosos, na mesma faixa de

diâmetros encontrada no presente estudo. Kumagai et al. (2013) encontraram isoterma do tipo II para carvão de casca de coco, porém foi encontrado uma variedade de poros de todas as classificações.

5.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da casca de coco

Na análise por EDS foi possível identificar de maneira semiquantitativa os elementos presentes na superfície do material analisado. O resultado encontrado nessa caracterização é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise semiquantitativa da casca de coco por EDS.

Elementos	Massa (%)
C	61,02
O	38,19
Cl	0,10
K	0,69
Total	100

Fonte: A autora, 2021.

Conforme apresentado na Tabela 11, carbono e oxigênio são os elementos com maiores concentrações na casca de coco seco, assim como observado na análise elementar feita por Marcelino et al., (2017). Ainda foi detectada na análise a presença de Cl e K em poucas quantidades, diferentemente de Antunes e Araújo (2017) que além de C e O detectaram a presença de hidrogênio e elementos como Al, Si, Ca e S. A presença de potássio é vantajosa por proporcionar característica básica à casca de coco.

Jenkins (1990) encontrou teor de carbono de 50,22%, 43,40% de oxigênio e 5,7% de hidrogênio na casca de coco. A depender do modo como foi produzido e do solo onde foi cultivado a biomassa pode apresentar variações na composição química elementar.

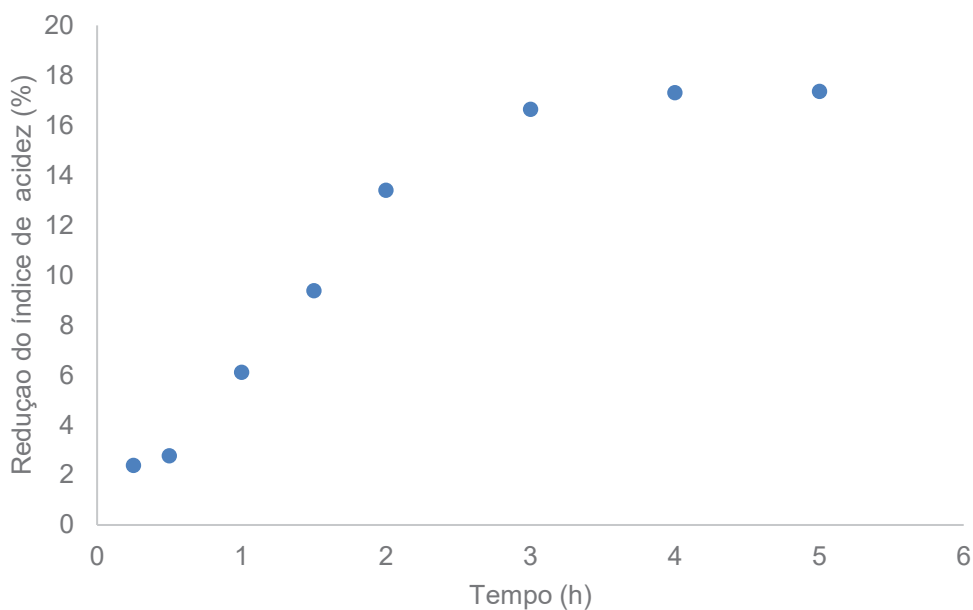
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL COM CASCA DE COCO

As melhores condições de processo no tratamento do óleo residual por adsorção foram avaliadas através de 17 experimentos propostos com a utilização a do DCCR, que a partir de análise estatística apresenta o melhor resultado teórico para

redução da acidez presente no óleo residual de fritura utilizando casca de coco seco como agente adsorvente.

O tempo de contato adotado para os ensaios de adsorção foi definido através de um teste de cinética experimental realizado em temperatura de 20°C, agitação de 175 rpm e utilizando 5 g de agente adsorvente. O gráfico gerado pelo teste inicial é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Teste inicial para definição do tempo de contato dos ensaios de adsorção.



Fonte: A autora, 2021.

Pelo teste inicial observa-se que houve estabilização no processo de adsorção a partir do tempo de 3 horas, então adotou-se esse tempo para os ensaios de adsorção do delineamento experimental. As variáveis analisadas no processo foram temperatura de adsorção, velocidade de agitação e massa de adsorvente, de acordo com o delineamento proposto na Tabela 9. Os resultados encontrados para a redução do índice de acidez nos ensaios são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados obtidos para o DCCR nos diferentes níveis adotados.

Teste	Valores reais			Redução do Índice de Acidez (%)
	T (°C)	A (rpm)	M (g)	
1	17	80	3,6	6,65 ± 2,77
2	23	80	3,6	9,93 ± 0,43
3	17	170	3,6	15,32 ± 0,60
4	23	170	3,6	12,65 ± 0,39
5	17	170	5,4	16,59 ± 1,64
6	23	80	5,4	13,33 ± 1,05
7	17	170	5,4	18,01 ± 1,03
8	23	170	5,4	13,14 ± 0,85
9	15	125	4,5	13,71 ± 0,76
10	25	125	4,5	14,27 ± 1,79
11	20	50	4,5	12,37 ± 0,83
12	20	200	4,5	14,58 ± 2,21
13	20	125	3	16,49 ± 2,09
14	20	125	6	17,50 ± 1,67
15	20	125	4,5	17,64 ± 1,31
16	20	125	4,5	16,92 ± 0,45
17	20	125	4,5	17,88 ± 0,30

T (°C): temperatura; A (rpm): agitação; M (g): massa de adsorvente
 Fonte: A autora, 2021.

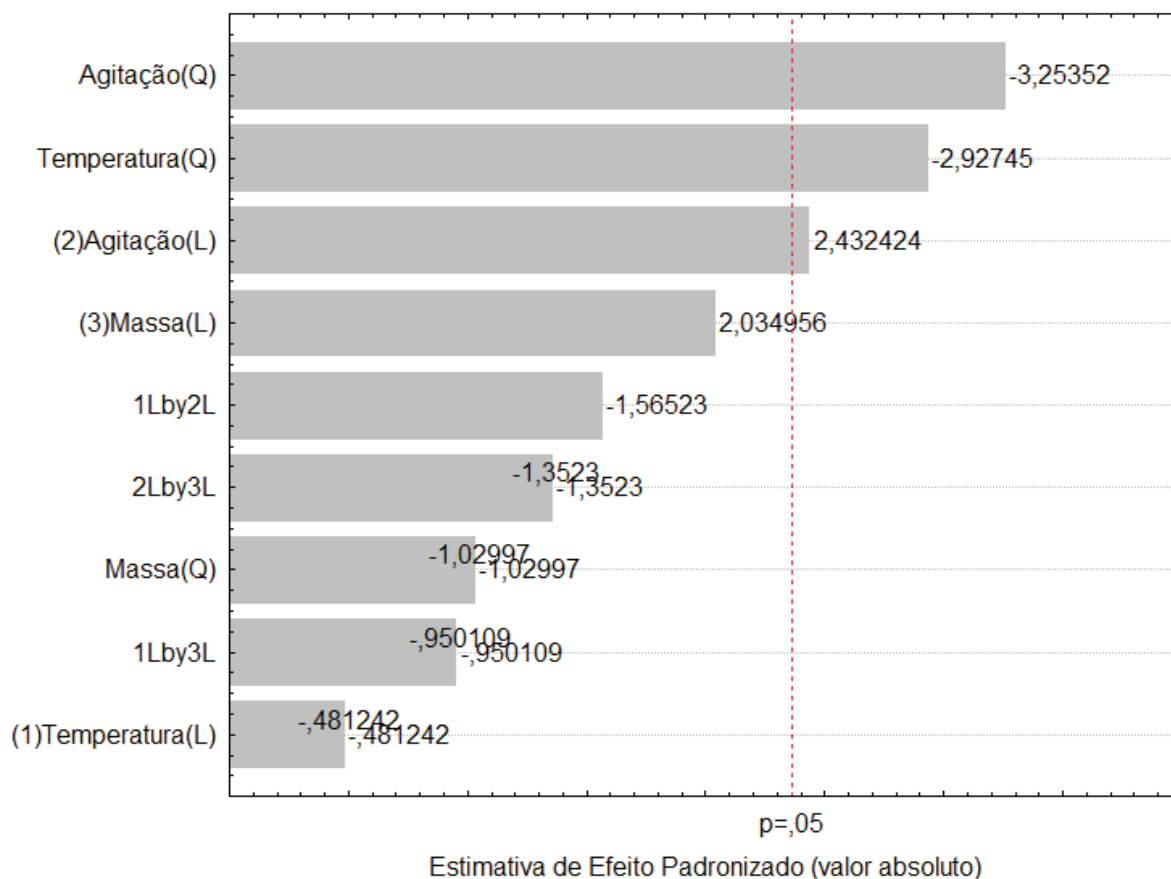
A análise estatística dos resultados utilizou-se o software *Statistica 8.0* para avaliar os fatores de forma independente e as interações entre eles. A validade do modelo proposto foi verificada pela ANOVA num intervalo de confiança de 95%.

5.2.1 Efeito das variáveis independentes sobre a redução do índice de acidez do óleo residual

Os dados obtidos nos ensaios utilizando casca de coco como adsorvente apresentaram as variáveis Velocidade de Agitação (termo quadrático), Temperatura (termo quadrático) e Velocidade de Agitação (termo linear) como significativos no processo de adsorção quanto à redução do índice de acidez do óleo residual. A

influência significativa pode ser observada na Figura 11, onde é apresentado o diagrama de Pareto com um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Figura 11 - Gráfico de Pareto para redução do índice de acidez utilizando casca de coco.



Fonte: A autora, 2021.

A variável agitação se mostrou significativa tanto no termo linear quanto no termo quadrático. A velocidade de agitação pode influenciar o processo de adsorção devido à redução da resistência existente na camada periférica ao redor da partícula de adsorvente, ao mesmo tempo que facilita o acesso do adsorvato aos poros do adsorvato e aumenta o contato entre eles (LI et al., 2016).

Percebe-se que a massa de adsorvente não se mostrou significativa nesse intervalo de confiança, tampouco as interações entre as variáveis. Os fatores agitação e temperatura quadráticos apresentaram valores negativos, então um aumento do nível desses fatores resulta em uma menor porcentagem de redução de acidez, e as melhores respostas ficam em valores centrais do experimento.

Possivelmente a agitação facilita o acesso dos ácidos graxos presentes no óleo residual aos sítios ativos do adsorvente, porém uma velocidade de agitação muito

elevada pode provocar o deslocamento das moléculas já adsorvidas. Da mesma maneira o aumento da temperatura pode aumentar as colisões entre as moléculas de adsorvato, deslocando as moléculas adsorvidas.

A análise de variância (ANOVA) gerada a partir dos dados experimentais é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - ANOVA da redução da acidez utilizando casca de coco.

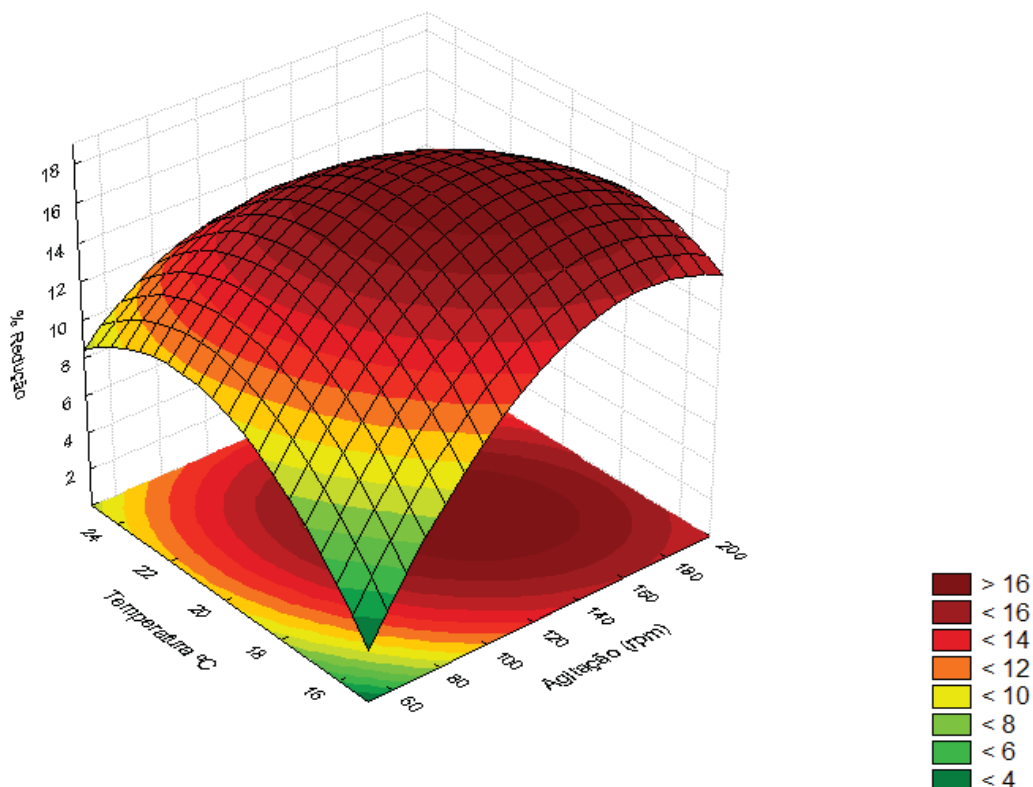
Fonte de variação	GL	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}
T (L)	1	0,8104	0,81038	0,23159	0,645023
T (Q)	1	29,9874	29,98738	8,56996	0,022104
A (L)	1	20,7072	20,70322	5,91669	0,045259
A (Q)	1	37,0396	37,03955	10,58537	0,013989
M (L)	1	14,4900	14,19004	4,14105	0,081316
M (Q)	1	3,7120	3,71201	1,06084	0,337292
T (L) x A (L)	1	8,5726	8,57263	2,44993	0,161509
T (L) x M (L)	1	3,1587	3,15868	2,44993	0,161509
A (L) x M (L)	1	6,3989	6,39895	1,82873	0,218335
Erro	7	24,4939	3,49913		
Total	16	151,8538			

Obs: Parâmetros significativos destacados em negrito para intervalo de confiança de 95%.
Fonte: A autora, 2021.

O valor de F calculado para a regressão (Tabela 13) é maior que o valor de F tabelado – para o intervalo de confiança de 95% $F_{tab}(7;16) = 2,66$ – logo o modelo proposto é adequado para esses dados experimentais e estatisticamente significativo. As variáveis com concordância significativa (agitação linear e quadrática e temperatura quadrática) apresentam $p_{valor} < 0,05$, e o coeficiente de regressão (R^2) é de 83,87%.

A superfície de resposta da redução do índice de acidez em função das variáveis Temperatura (°C) e Agitação (rpm) é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da temperatura e da agitação.

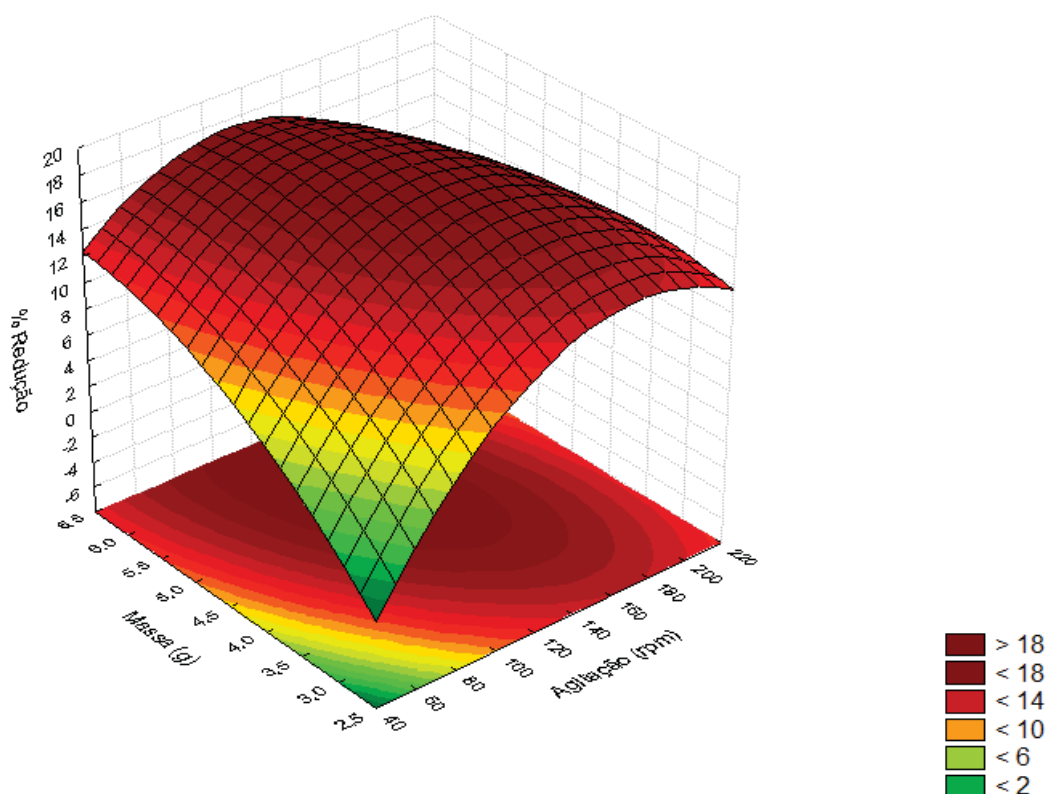


Fonte: A autora, 2021.

Quando se relaciona velocidade de agitação com a temperatura os melhores resultados de redução do índice de acidez são encontrados próximos ao ponto central, apresentando pouca porcentagem de redução em temperaturas próximas aos extremos testados, e grande declínio de eficiência na adsorção em baixa agitação.

Na Figura 13 é apresentada a superfície de resposta da redução do índice de acidez em função das variáveis Massa (g) e Agitação (rpm).

Figura 6 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da massa de adsorvente e da agitação.

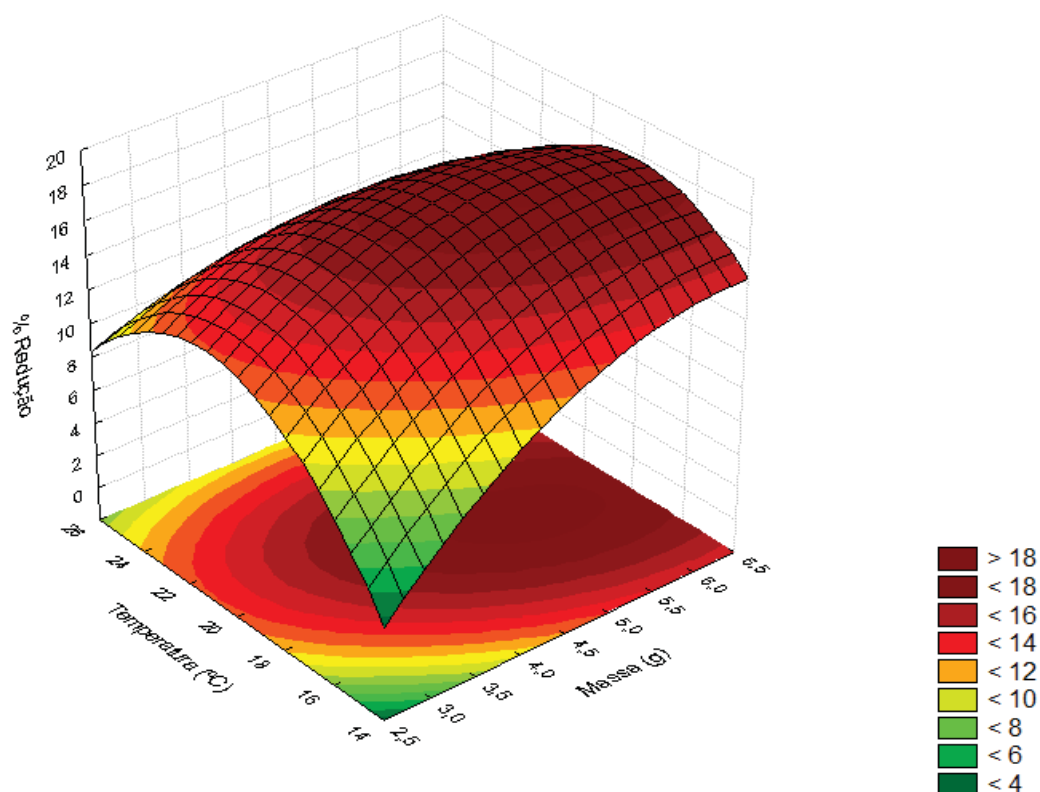


Fonte: A autora, 2021.

Na relação entre massa e velocidade de agitação valores maiores de massa apresentaram um melhor resultado, ao passo que a agitação deve ser mantida próxima ao ponto central. Combinações entre níveis baixos de massa e níveis baixos de agitação mostram uma baixa redução do índice de acidez, provavelmente porque a baixa agitação proporcionou baixa interação entre o pouco adsorvente e o adsorvato.

Na Figura 14 é apresentada a superfície de resposta da adsorção em função das variáveis Temperatura (°C) e Massa (g).

Figura 14 - Superfície resposta da redução do índice de acidez em função da temperatura e da massa de adsorvente.



Fonte: A autora, 2021.

Observando a relação entre temperatura e massa, valores centrais de temperatura e quantidades de massa maiores apresentaram melhores resultados. A temperatura deve ser afastada dos extremos de acordo com a superfície resposta, principalmente se utilizado pouca quantidade de massa.

Foram gerados os coeficientes de regressão da ANOVA para a redução do índice de acidez do óleo residual resultante do processo de adsorção. Os resultados são apresentados na Tabela 14, considerando-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 14 - Coeficientes de regressão da ANOVA.

Fatores	Coeficiente	P _{valor}
Intercepto	-145,338	0,024217
T (L)	8,797	0,033646
T (Q)	-0,160	0,071848
A (L)	0,609	0,009528
A (Q)	-0,001	0,008406
M (L)	15,087	0,198341
M (Q)	-0,438	0,616746
T (L) x A (L)	-0,009	0,241758
T (L) x M (L)	-0,326	0,358412
A (L) x M (L)	-0,026	0,278742

Obs.: Valores significativos destacados em negrito.

Fonte: A autora, 2021.

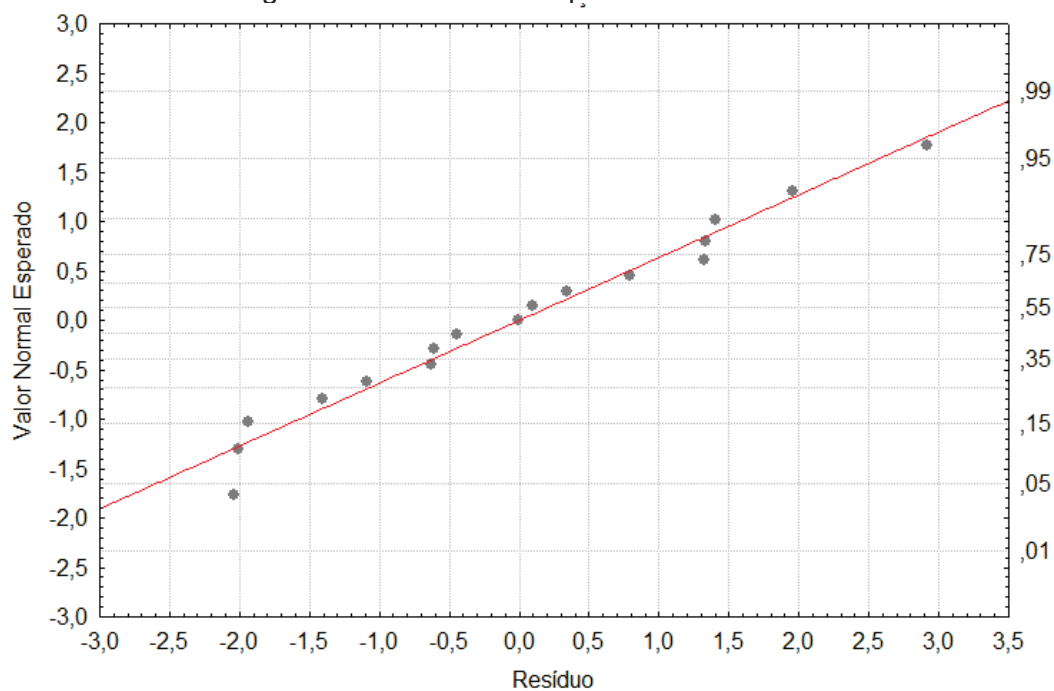
Com os dados da regressão é obtido o modelo matemático de segundo grau que representa a porcentagem de redução de acidez trazida por esse processo de adsorção. O modelo matemático é apresentado na Equação 4.

$$RA (\%) = -145,338 + 8,797T + (-0,160)T^2 + 0,609A + (-0,001)A^2 + 15,087M + (-0,438)M^2 + (-0,009)TA + (-0,326)TM + (-0,026)AM \quad (4)$$

O valor de R² encontrado nessa regressão foi de 0,79822, o que mostra um ajuste considerável do modelo aos resultados experimentais.

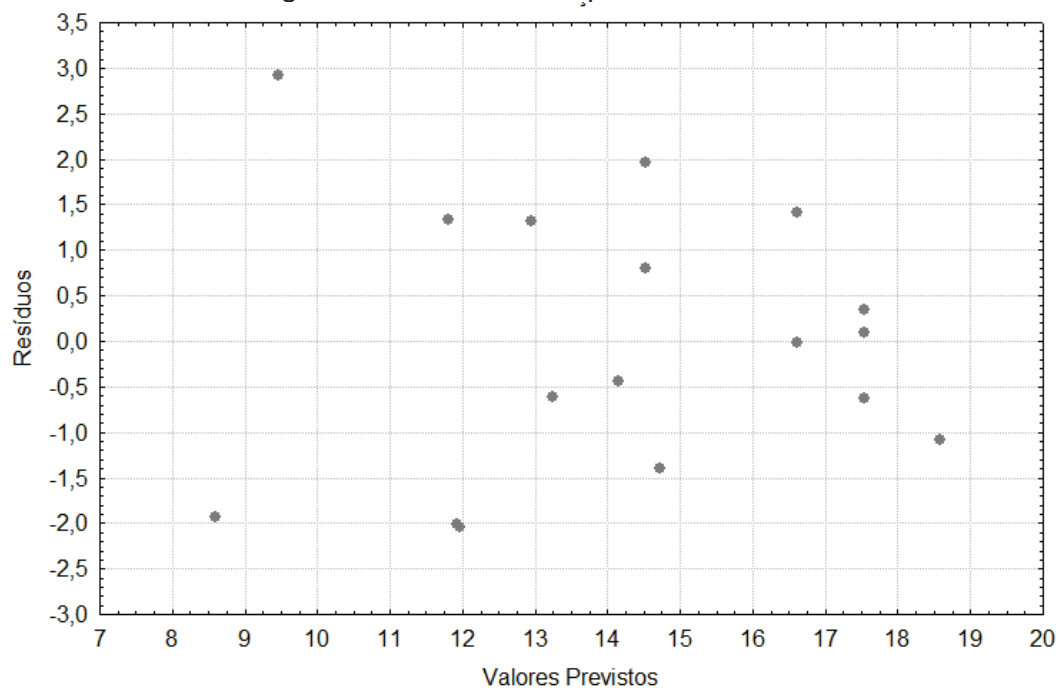
Foram plotados gráficos para dispersão dos resíduos em função dos valores obtidos experimentalmente (Figura 15) e para dispersão dos dados (Figura 16). A distribuição dos resíduos teve ajuste satisfatório ao longo de uma reta normal, e não apresentou valores atípicos e distantes da reta. A dispersão dos dados se mostrou aleatória, o que mostra ausência de tendências e de interferências no experimento.

Figura 15 - Gráfico de dispersão de resíduos.



Fonte: A autora, 2021.

Figura 16 - Gráfico de dispersão de dados.



Fonte: A autora, 2021.

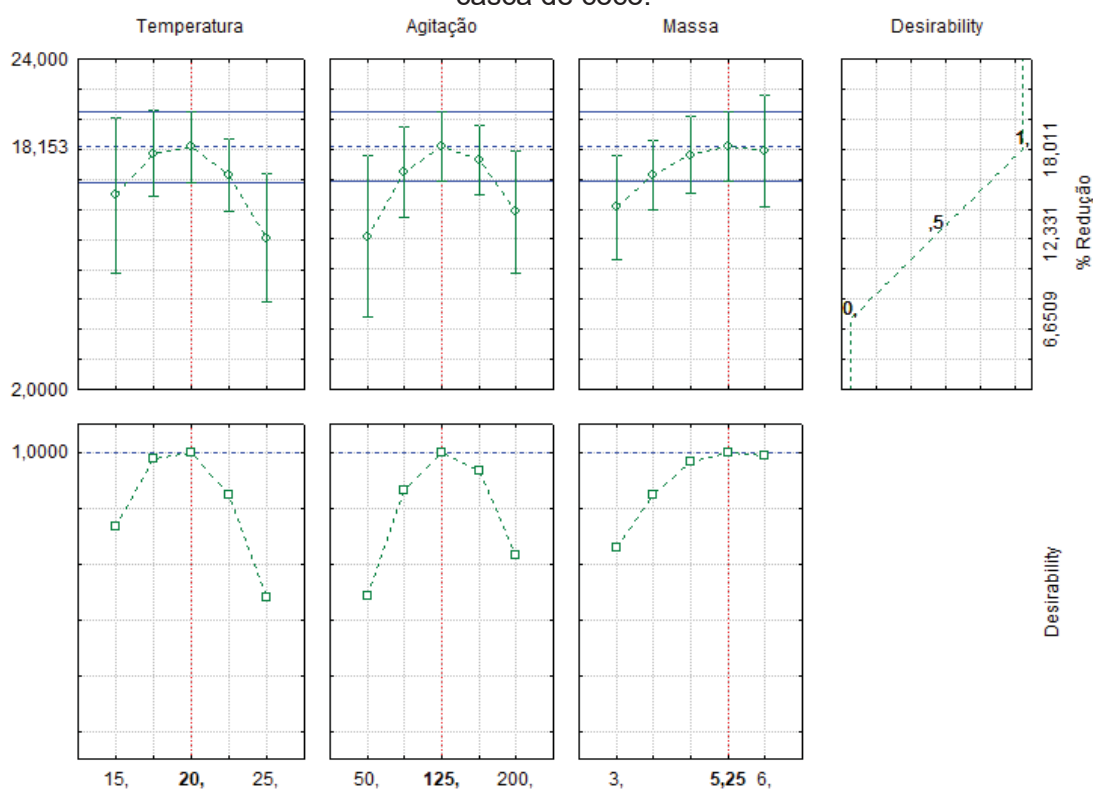
5.2.2 Função desejabilidade para redução do índice de acidez

Após a verificação de que algumas variáveis independentes tiveram efeito significativo na redução do índice de acidez do óleo residual nesse processo estudado, aplicou-se a função desejabilidade a fim de encontrar os valores dessas

variáveis que maximizem a variável resposta (porcentagem de redução). O objetivo dessa função é determinar os níveis dos fatores que induzam o melhor conjunto de respostas a partir de transformações matemáticas (VARALA et al., 2016; ASKARI et al., 2017).

Os gráficos da função desejabilidade para as variáveis temperatura, agitação e massa tendo como variável resposta a redução do índice de acidez utilizando casca de coco são apresentados na Figura 17.

Figura 177 - Gráfico da desejabilidade do tratamento de óleo residual por adsorção com casca de coco.



De acordo com os gráficos, para maximizar a variável resposta as melhores condições de processo nas variáveis temperatura, agitação e massa e dentro dos intervalos testados são de 20°C, 125 rpm e 5,25 g de adsorvente. Os resultados obtidos na função desejabilidade estão de acordo com o apresentado nas superfícies respostas, que mostraram melhores resultados em temperaturas e agitações próximas ao ponto central, e com maiores quantidades mássicas.

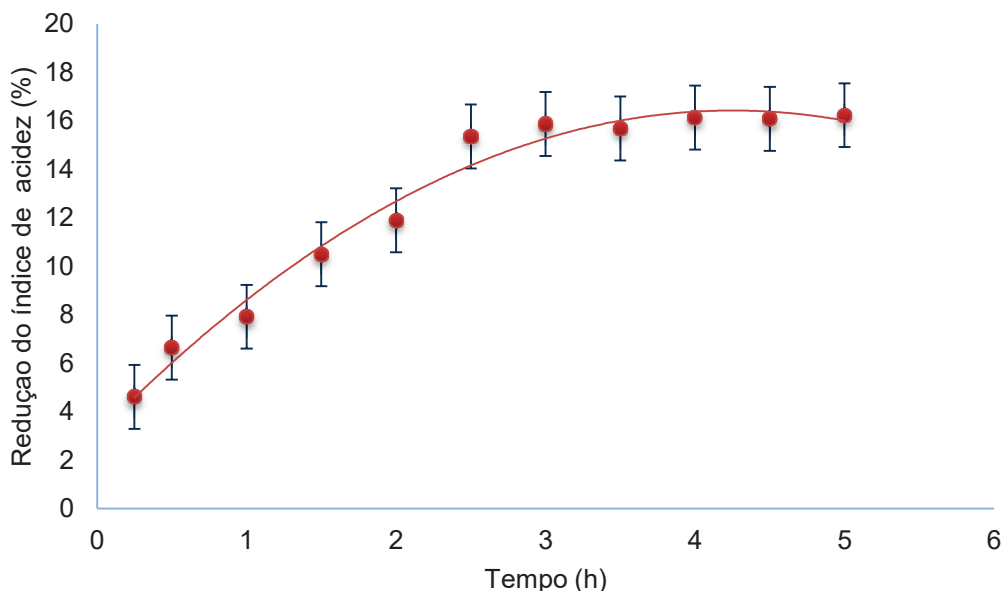
De acordo com a função desejabilidade, o resultado teoricamente obtido combinando esses níveis nas variáveis de processo seria de 18,153% de redução, valor esse maior do que todos os obtidos experimentalmente. Se calculado de acordo

com a Equação 4, o valor obtido pelo ajuste seria de 20,44% de redução. O índice de acidez inicial encontrado foi de 1,213 mg NaOH.g⁻¹, sendo que para o melhor resultado o índice de acidez obtido após a adsorção foi de 0,99 mg NaOH.g⁻¹.

5.2.3 Cinética da adsorção de óleo residual com casca de coco

Os testes de adsorção foram realizados nas condições indicadas pela função desejabilidade: agitação de 125 rpm, temperatura de 20°C e utilizando 5,25 g de agente adsorvente. Na Figura 18 observa-se a cinética do processo, relacionando a redução do índice de acidez a partir da adsorção com casca de coco em um tempo total de 5 horas. A redução máxima encontrada foi de 16,23% no tempo de 5 horas.

Figura 18 - Cinética da adsorção utilizando casca de coco.



Fonte: A autora, 2021.

O modelo matemático que descreve a cinética de adsorção é apresentado pela Equação 5, e o valor de $R^2 = 0,9808$, o que mostra que o modelo é adequado aos resultados obtidos e descreve bem a cinética da adsorção.

$$\%RA = -0,7403t^2 + 6,2932t + 3,0533 \quad (5)$$

Observa-se na Figura 18 que no início do processo há uma maior taxa de redução de acidez em função do tempo. Esse efeito é comum visto que no início do processo há um maior número de sítios ativos disponíveis e grande quantidade de poros que ainda não foram preenchidos pelo adsorvato. Quando as moléculas são

sorvidas, física ou quimicamente, essa taxa de adsorção diminui pois é iniciada a difusão no interior dos poros (WEBER e SMITH, 1987).

Para verificar se há diferença estatística entre as porcentagens de redução foi realizada uma análise de variância ANOVA, apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - ANOVA para os resultados do teste de cinética.

Fonte de variação	GL	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}
Intercepto	1	5112,668	5112,668	1263,980	0,000000
Tempo	10	574,802	57,480	14,211	0,000000
Erro	22	88,988	4,045		

Fonte: A autora, 2021.

De acordo com a Tabela 15 existe diferença significativa entre os resultados encontrados nos testes de cinética a um nível de significância de $p < 0,000001$. Para verificar onde houve estabilização dos resultados, ou seja, onde se tornam estatisticamente iguais, foi realizado um teste de Tukey a um nível de confiança de 95% ($p < 0,5$). Os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Teste de Tukey para os resultados do teste de cinética.

Tempo (h)	Redução do índice de acidez (%)	Tukey
0,25	4,60623	a
0,5	6,63979	ab
1	7,91557	ab
1,5	10,50019	bc
2	11,90019	bc
2,5	15,35006	c
3	15,69057	c
3,5	15,87364	c
4	16,07558	c
4,5	16,13269	c
5	16,23317	c

Fonte: A autora, 2021.

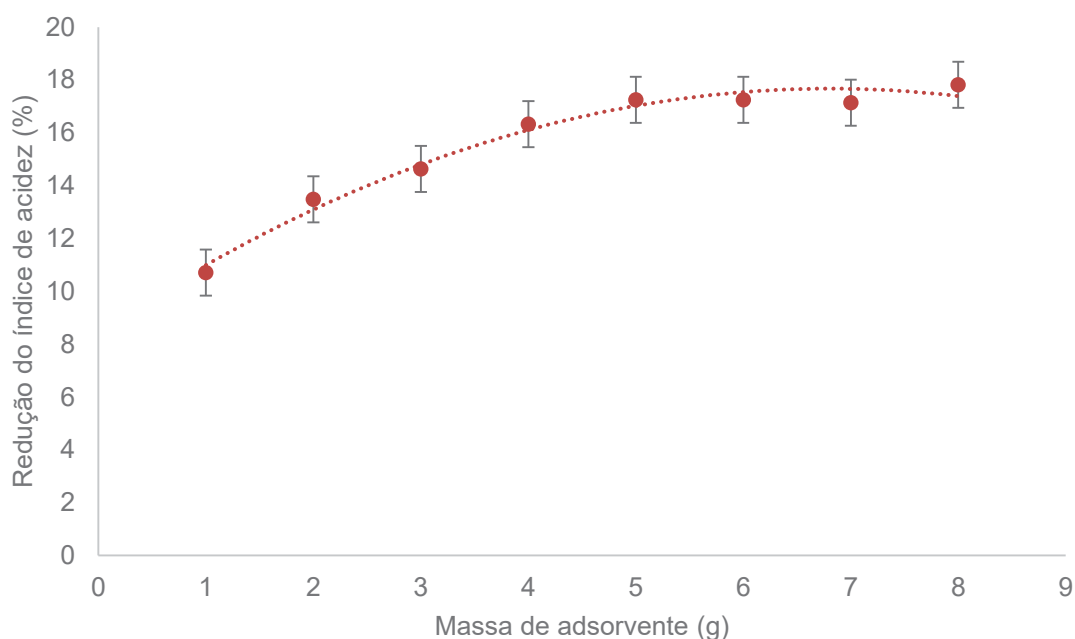
De acordo com o gráfico e com o teste de Tukey, nota-se que houve estabilização da redução de acidez nos testes de cinética com casca de coco a partir do tempo de 2,5 horas. Depois desse tempo não há diferença estatística nos resultados encontrados para índice de redução de acidez no óleo residual.

Essa estagnação do processo ocorreu pela provável ocupação dos sítios ativos na superfície do adsorvente, ou seja, o adsorvente chegou em sua saturação máxima e a superfície está preenchida de soluto (SOUZA et al., 2013).

5.2.4 Equilíbrio de adsorção

Para verificação do equilíbrio adsorção, as variáveis temperatura e agitação foram fixadas em seus valores ótimos segundo o teste de desejabilidade (20°C e 125 rpm respectivamente). O tempo de adsorção utilizado foi de 3 horas, visto que segundo o teste de cinética após 2,5 horas o processo é estabilizado. Foram utilizadas quantidades de massa de adsorvente variando entre 1 g a 8 g, totalizando 8 amostras. Os resultados desse teste são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Redução do índice de acidez utilizando diferentes massas.



Fonte: A autora, 2021.

Observa-se que desde 1 g de adsorvente a porcentagem de redução (10,71%) já é considerável, e que esse valor aumenta conforme o aumento da massa. Nesses testes, a maior porcentagem de redução obtida foi de 17,81% quando utilizado a quantidade de 8 g de adsorvente.

Para verificação da diferença estatística entre as médias de reduções obtidas foi realizada uma ANOVA, apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 - ANOVA para os resultados do teste de massas.

Fonte de variação	GL	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}
Intercepto	1	5821,884	5821,884	4986,735	0,000000
Massa	7	127,654	18,236	15,620	0,000005
Erro	16	18,680	1,167		

Fonte: A autora, 2021.

De acordo com a Tabela 17 existe diferença significativa entre os resultados encontrados nos testes de massa a um nível de significância de $p < 0,00001$. Para verificar quais resultados são estatisticamente iguais e quais são estatisticamente diferentes foi realizado um teste de Tukey a um nível de confiança de 95% ($p < 0,5$). Os resultados são apresentados na Tabela 18.

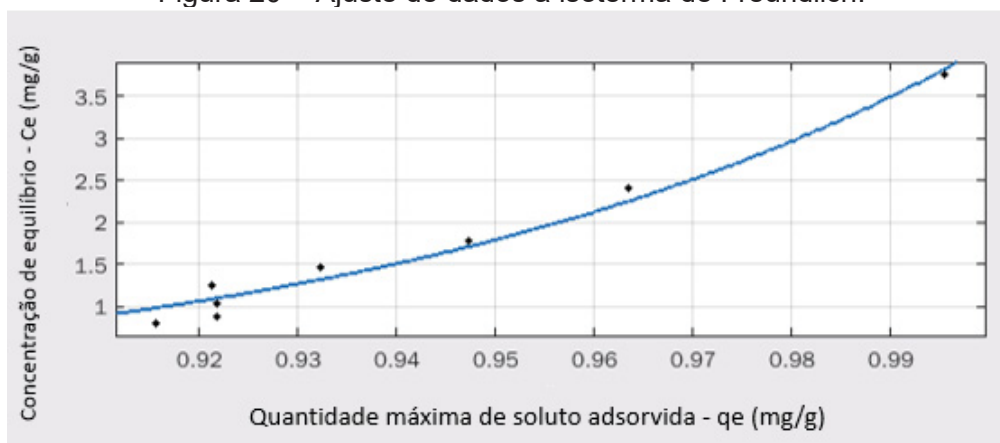
Tabela 18 - Teste de Tukey para os resultados do teste de massas.

Massa (g)	Redução do índice de acidez (%)	Tukey
1	10,70994	a
2	13,48480	ab
3	14,63006	bc
4	16,32364	cd
5	17,25087	cd
6	17,24489	cd
7	17,14368	cd
8	17,81156	cd

Fonte: A autora, 2021.

Apesar da maior redução ter sido no teste que utilizou maior quantidade de adsorvente nota-se que a partir do experimento onde utilizou-se 4 gramas as médias não apresentaram diferença estatística segundo o teste Tukey. O equilíbrio de adsorção foi ajustado à isoterma de Freundlich conforme a Figura 20.

Figura 20 - Ajuste de dados à isoterma de Freundlich.



Fonte: A autora, 2021.

A isoterma de Freundlich segue a Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde o valor encontrado para a constante de Freundlich (K_F) foi de 4,116 e o valor para o parâmetro n foi de 0,06192. O valor de R^2 encontrado para o ajuste ao modelo proposto por Freundlich foi de 0,9765, o que mostra uma boa adequação dos dados experimentais ao modelo. Os dados experimentais não se ajustaram de forma adequada à isoterma de Langmuir.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos a partir desse estudo comprovaram a possível utilização da casca de coco como material adsorvente no tratamento de óleo residual para redução do índice de acidez.

De acordo com a caracterização do material ele possui estrutura mesoporosa e superfície heterogênea, o que influenciou de maneira positiva no processo de adsorção devido ao tamanho das moléculas a serem adsorvidas.

Em relação às variáveis analisadas no processo, verificou-se que as variáveis temperatura e agitação tiveram influência no processo de adsorção, sendo os melhores resultados obtidos nos valores intermediários de temperatura (20°C) e agitação (125 rpm), e maiores níveis de massa (5,25 g).

O ponto de maior redução do índice de acidez para os limites testados ocorre nas condições de 20°C, 125 rpm e 5,25 g de adsorvente. A maior redução do índice de acidez encontrada experimentalmente foi de 18,01% nas condições 17°C, 170 rpm e 5,4 g de adsorvente. Teoricamente de acordo com o modelo da função desejabilidade o valor nas condições ótimas seria de 18,153%. A cinética da adsorção para as melhores condições encontradas mostrou que o processo de adsorção estabiliza após 2,5 horas de contato direto. No melhor resultado experimental a acidez final encontrada foi de 0,99 mg NaOH.g⁻¹.

Frente a isso, considera-se que a utilização da casca de coco como adsorvente no tratamento do óleo residual é uma alternativa viável além de ser uma opção para reaproveitamento dessa biomassa para minimizar os custos do processo de tratamento e adequação do óleo residual.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros e complementares a este, sugere-se algumas melhorias, tais como:

- Testar a melhoria do processo com ativação do adsorvente;
- Utilizar uma faixa maior de condições operacionais (temperatura, agitação e massa de adsorvente) para verificar se há possibilidade de maior redução do índice de acidez;
- Realizar testes de adsorção em leito fixo.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. O.; SOARES, C. M. S.; IBIAPINA, A.; GUEDES, E. H. S.; ALMEIDA, L. J.; PELUZIO, J. M.; MARTINS, G. A. S. Otimização da desacidificação do óleo de soja utilizado para produção de biodiesel no Tocantins. **Research, Society and Development**, V. 9, n. 9, 2020.
- AHMAD, Z.; PATLE, D. S.; RANGAIAH, G. P. Operator training simulator for biodiesel synthesis from waste cooking oil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 55–68, 2016.
- ALMAGRO, A. S.; MENEGUELO, A. P.; MENDES, A. N. F.; ROCHA, S. M. S. Estudo do uso de casca de coco como bioadsorvente para a remoção de óleos e graxas de efluentes, **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP** p. 976-982. São Paulo: Blucher, 2015.
- AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. **Water Resources**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.
- ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. 2014. Disponível em: <<https://bit.ly/2yEMNFd>>. Acesso em: 24/04/2019.
- ALVES, M. J.; CAVALCANTI, I. V.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 119-127, 2016.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPAA, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 90, 2018. P 356-369.
- ANP. **Informações de mercado**. 2021. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em 02/07/2021.
- ANP. **Resolução ANP nº 45, de 25/08/2014 – DOU 26/08/2014**. Disponível em: <<https://bit.ly/2KoHqRI>>. Acesso em: 02/06/2019.
- ANTUNES, L. A.; ARAÚJO, C. S. T. Utilização de coco seco (cocos nucifera L.) “in natura” como adsorvente natural na remoção de íons metálicos em águas. **V congresso de pesquisa e extensão da UEG**. 2017.
- ASKARI, H.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; AZGHANDI, M. H. A. Rapid and high-capacity ultrasonic assisted adsorption of ternary toxic anionic dyes onto MOF-5-activated carbon: Artificial neural networks, partial least squares, desirability function and isotherm and kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 71-82, 2017.
- ASRI, N. P.; SARI, A. P. POEDJOJONO, B.; SUPRAPTO. Pre-Treatment of Waste Frying Oils for Biodiesel Production. **Modern Applied Science**, v. 9, n. 7, p. 99-106, 2015.

AWUAL, M. R. Ring size dependent crown ether based mesoporous adsorbent for high cesium adsorption from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 539-546, 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/31GpF5N>>. Acesso em: 17/06/2019.

BANSAL, R. B.; GOYAL, M. (2005). **Activated Carbon Adsorption** (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>.

BAVARESCO, A.; FONSECA, J. M.; SCHEUFELE, F. B.; SILVA, S.; TELEKEN, J. G. Use of carbonized corn cob biomass to reduce acidity of residual frying oil. **Acta Scientiarum**. Technology, 2021.

BENASSI, A. C. **Caracterizações biométrica, química e sensorial de frutos de coqueiro variedade anã verde**. 2006. xvii, 98 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2006.

BHUIYA, M. M. K.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; ASHWATH, N.; AZAD, A. K. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 1109-1128, 2016.

BIODIESELBR. **Nordeste: unidades de biodiesel em operação**. 2021. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil/regioes/nordeste>. Acesso em 18/07/2021.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; ALVES, H. J.; MEIER, T. R. W.; FRIGO, E. P.; TELEKEN, J. G. Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p 4091-4099, 2016.

BORSATO, F. P. Avaliação do mecanismo de adsorção do metronidazol em carvão ativado da casca do coco babaçu. 2018. 102 F. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018.

BRASIL. **Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 1998.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. DA. C. I.; SANTOS, L. C.; MONTEIRO, L. A. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 421–428, 2017.

CAI, Z-Z.; WANG, Y.; TENG, Y-L.; CHONG, K-M.; WANG, J-W.; ZHANG, J-W.; YANG, D-P. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 186–193, 2015.

CAMARGO, R. P. L.; OLIVEIRA, I. C.; PEREIRA, J.; SIQUEIRA, A. J.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Produção de biodiesel etílico a partir de ácidos graxos livres obtidos de óleos residuais de fritura**. Natal, 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/2XCly7V>>. Acesso em: 03/05/2019.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. **Energies**, v. 1, p. 79-92, 2008.

CASTRO, M. D. G.; MORENO, I. L.; GIMENES, M. A.; BISPO, A. C. M.; GORDONO, F. S. **Análise do processo de transesterificação e esterificação do óleo residual de fritura para produção de biodiesel: proposta de adequação à requisitos regulamentares técnico ANP nº 3/2014**. 2016. Disponível em: <http://www.inovarse.org/sites/default/files/T16_119.pdf>. Acesso em: 03/05/2019.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca**. USP, 2012. Disponível em: <<https://bit.ly/2OdSpzJ>>. Acesso em: 24/04/2019.

CECON, P. R.; DA SILVA, A. R. **Introdução à metodologia de superfície de resposta**. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Estatística, 35 p, 2011.

CESTARI, A. Síntese de biogás com o uso de glicerina residual da produção de biodiesel. **RQI – Revista de química industrial**, v. 770, p. 66-74, 2021.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução de nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy conversion and management**, v 50, 2009, pages 14-34.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Ilha Solteira, 2010. Disponível em: <<https://bit.ly/2Han9y3>>. Acesso em: 02/06/2019.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. Chemical Engineering Journal, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

EDREIS, E. M. A.; YAO, H. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. **Journal of Materials Research and Technology**, Available online, 2016.

EPE. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis – ano 2020**. 2021. Disponível em: <<https://bit.ly/3hKX1uw>> Acesso em: 17/07/2021.

FERREIRA, A. F. B.; COSTA, A. D. F.; FLORES, L. B. P.; BAIA, R. T.; MORENO, S. O.; MORAIS, M. R. C. Caracterização energética da fibra da casca do coco com

posterior produção de briquete. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza, 2016.

FERREIRA NETO, M.; GHEYI, H. R.; HOLANDA, J. S.; MEDEIROS, J. F.; FERNANDES, P. D. **R. Bras. Eng. Agric. Ambiental** 2002, 6, 69.

FONTENELE, R. E. S. Cultura do coco no brasil: caracterização do mercado atual e perspectivas futuras. **XLIII Congresso da Sober**, Ribeirão Preto, 2005.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GHAEDI, M.; AZAD, F. N.; DASHTIAN, K.; HAJATI, S.; GOUDARZI, A.; OYLAK, M. Central composite design and genetic algorithm applied for the optimization of ultrasonic-assisted removal of malachite green by ZnO nanorod-loaded activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 167, p. 157-164, 2016.

GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. **Sustainable Materials and Technologies**, In Press, Accepted Manuscript, 2016. Disponível em: <<https://cyberleninka.org/article/n/638974.pdf>>. Acesso em: 17/06/2019.

GOMES, S. V.; LIMA, A. A. T.; REZENDE, J. **Biodiesel: uma nova fonte em potencial produtivo e econômico**. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<https://bit.ly/2GAzvwe>>. Acesso em: 15/05/2019.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**, v. 4, 1ª ed. São Paulo: Edição do Autor, 1988. 444p

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption, Surface area and Porosity**. 2 ed. 1982, Academic Press: London. 303.

HERRERO, A.; REQUERA, C.; ORTIZ, M. C.; SARABIA, L. A. Determination of dichlobenil and its major metabolite (BAM) in onions by PTV–GC–MS using PARAFAC2 and experimental design methodology. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 133, p. 92–108, 2014.

HWANG, J. BAE, C.; GUPTA, T. Application of waste cooking oil (WCO) biodiesel in a compression ignition engine. **Fuel**, v. 176, p. 20–31, 2016.

IAKOVLEVA, E.; MAYDANNIK, P.; IVANOVA, T. V.; SILLANPÄÄ, M.; TANG, W. Z.; MÄKILÄ, E.; SALONEN, J.; GUBAL, A.; GANEEV, A. A.; KAMWILAISAK, K.; WANG, S. Modified and unmodified low-cost iron-containing solid wastes as adsorbents for efficient removal of As(III) and As(V) from mine water. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 1095–1104, 2016. Disponível em: <<https://bit.ly/2x9qjel>>. Acesso em: 17/06/2019.

IBGE. **Produção agrícola – lavoura permanente**. 2019. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/0>>. Acesso em 17/10/2020.

ILGEN, O.; DULGER, H. S. Removal of oleic acid from sunflower oil on zeolite 13X: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 66–71, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. Disponível em: <<https://bit.ly/2E1qJsm>>. Acesso em: 12/06/2019.

IUPAC. Recommendations: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 603, 1985.

JENKINS, B. M. Fuel properties for biomassa materials. In: **international symposium on application an management of energy in agriculture: the role biomass fuels**, 1, 1990, New Delhi. Anais Ludhiana: Punjab Agricultural University, 1990. p. 21-23.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

KUMAGAI, S.; SATO, M.; TASHIMA, D. Electrical double-layer capacitance of micro- and mesoporous activated carbon prepared from rice husk and beet sugar. **Electrochimica Acta**, v. 114, n. 30, p. 617–626, 2013.

KUMAR, N.; GOINDI, S. Statistically designed nonionic surfactant vesicles for dermal delivery of itraconazole: Characterization and in vivo evaluation using a standardized Tinea pedis infection model. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 472, p. 224-240, 2014.

LI, Z.; TANG, H.; XIAO, Y.; ZHAO, H.; LI, Q.; JI, F. Factors influencing phosphorus adsorption onto sediment in a dynamic environment. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 10, p. 1-11, 2016.

MACHADO, N. **CNPE oficializa redução da mistura de biodiesel**. EPBR, 2021. Disponível em: < <https://epbr.com.br/cnpe-formaliza-reducao-da-mistura-de-biodiesel/>>. Acesso em: 14/05/2021.

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

MANTOVANI, A. C. G.; CHENDYNSKI, L. T.; SALVIATO, A.; BORSATO, D.; SANTANA, V. T.; DIMAURO, E. Monitoring free radicalsformation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, 224, 255-260.

MARCELINO, M. M.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Caracterização da biomassa da casca de coco para obtenção de energia. **Bahia anál. dados**, Salvador, v. 27 n.1, p. 336-355, 2017.

MASEL, R. I.; **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. Vol. 3. John Wiley & Sons, 1996.

McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: (IUPAC recommendations 2001). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 1, p. 3–13, 2003.

MOECKE, E. H. S.; FELLER, R.; SANTOS, H. A.; MACHADO, M. M.; CUBAS, A. L. V.; DUTRA, A. R. A.; SANTOS, L. L. V.; SOARES, S. R. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: Integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

MORUZZI, R. B.; LIMA, V. B.; COLOMBO, R.; CONCEIÇÃO, F. T.; LANZA, M. R. V. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.

MOURABET, M.; RHILASSI, A. E.; BOUJAADY, H. E.; ZIATNI, M. B.; HANRI, R. E.; TAITAJ, A. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 10, p. 4402–4410, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 256 p.

NEMET, Y. K. S.; NEMET, F. E.; GREGÓRIO, S. R.; RAMBO, M. K. D. Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de barú (*Dipteryx alata* Vog) e sua aplicação como adsorventes. **Desafios** - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins, 8(1), 130-136. Disponível em: <<https://doi.org/10.20873/uftv8-9984>>. Acesso em: 13/06/2021.

NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. **Dendroenergia: Fundamentos e aplicações**, 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ONAT, M. D.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 583-590, 2017.

ORTNER, M. E.; MÜLLER W.; SCHNEIDER, I.; BOCKREIS, A. Environmental assessment of three different utilization paths of waste cooking oil from households. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 106, p. 58-67, 2016.

PIMENTA, A. S.; SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O. Utilização de resíduos de coco (*Cocos nucifera*) carbonizado para a produção de briquetes. **Ciênc. Florest.** v.25, n.1 Santa Maria Jan/Mar, 2015.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de Mestrado PUC-Rio. Rio de Janeiro, f. 113, 2005.

QU, L.; WANG, Z.; ZHANG, J. Influence of waste cooking oil biodiesel on oxidation reactivity and nanostructure of particulate matter from diesel engine. **Fuel**, v. 181, p. 389-395, 2016.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

RAMÍREZ, R. A.; GARCÍA, P. M.; REYES, J. M.; JUÁREZ, D. C. A.; PONCE, Y. G. The use of sugarcane bagasse ash and lime to improve the durability and mechanical properties of compacted soil blocks. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 296–305, 2012.

RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A. V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. **Langmuir**, v. 16, p. 2311-2320, 2000.

RIBEIRO, T. S.; SASAKI, J. M.; VASCONCELOS, I. F. Structural disorder of ball-milled, nanosized, Fe-doped SnO₂:X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy characterization. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2630-2636, 2012.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NORÕES, E. R. V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Embrapa**, N. 54, maio/2001, p.1-6.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**, V. 4, n. 1, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. USA: Wiley Interscience, 1984.

SÁ, I. C. **Quantificação do corante carmin de índigo em bala industrializada através da análise de imagens digitais**. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

SAHAR; SADAF, S.; IQBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; REHMAN, H.; NISAR, J.; IQBAL, M. Biodiesel production from waste cooking oil: an efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable cities and society**, v.41, 2020. P 220-226.

SANTANA, A. **Biodiesel**. Sebrae, 2008. Disponível em: <<https://bit.ly/2JXMugo>>. Acesso em: 04/04/2019.

SANTOS, F. D. **Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta**. USP, 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/2Zzbb67>>. Acesso em: 17/06/2019.

SCAGLIONI, P. T.; FURLONG, E. B. Rice husk as an adsorbent: A new analytical approach to determine aflatoxins in milk. **Talanta**, v. 152, p. 423–431, 2016.

SCHNEIDER, L. T.; BONASSA, G.; ALVES, H. J.; MEIER, T. P. W.; FRIGO, E. P.; TELEKEN, J. G. Use of rice husk in waste cooking oil pretreatment. **Environmental Technology**. V. 40, p. 594-604, 2017.

SHARMA, Y. C.; AGRAWAL, S.; SINGH, B.; FRÓMETA, A. E. N. Synthesis of economically viable biodiesel from waste frying oils (WFO). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 483–488, 2012.

SILVA, J.; HECK, M. Panorama da logística reversa do óleo residual de fritura no brasil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, 9, 720-739, 2020.

SILVA, K. M. D; REZENDE, L. C. S. H; SILVA, C. A; BERGAMASCO, R; GONÇALVES, D.S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v.15, n.1, p. 43-50, 2013.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.3, p.843-851, mai-jun, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.org/pdf/cr/v38n3/a44v38n3.pdf>>. Acesso em: 24/05/2019.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAIÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**. v. 105, p. 1-27, 2011.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M, F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Quím. Nova**, São Paulo, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorption of Reactive Blue 19 dye in aqueous solution by red mud chemically treated with hydrogen peroxide. **Química Nova**, v.36, n.5, 2013.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

UDOP (UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA). **Óleo de soja: preços sobem em 70% em 2021 com demanda da indústria de biodiesel**. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2021/06/08/oleo-de-soja-cbot-precos-sobem-70-em-2021-com-demanda-da-industria-de-biodiesel.html>. Acesso em 20/06/2021.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**, v. 77, p. 521–526, 2015.

VARALA, S.; DHARANIJA, B.; SATYAVATHI, B.; RAO, V. V. B.; PARTHASARATHY, R. New biosorbent based on deoiled karanja seed cake in biosorption studies of Zr(IV): Optimization using Box–Behnken method in response surface methodology with desirability approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 786-800, 2016.

VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B. **Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja**. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

VIDAL, C. B et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 178-185, 2012.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical in methods in fine particle technology**. Micromeritics instrument corporation. USA: Norcross, 1997.

WEBER, W. J. JR.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environ. Sci. Technol.** The University of Michigan Ann Arbor, Mich. Vol. 21. No. 11, 1987.

WIŚNIEWSKA, M.; CHIBOWSKI, S.; URBAN, T. Influence of temperature on adsorption mechanism of anionic polyacrylamide in the Al₂O₃ –aqueous solution system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 205-211, 2016.

WIŚNIEWSKA, M.; NOWICKI, P.; WIERCINSKA, A. N.; PIETRZAK, R.; KARPISZ, K. S.; OSTOLSKA, I.; STERNIK, D. Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 514, p. 137–145, 2017.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p.184–193, 2013.

YAHYA, N. Y.; NGADI, N.; JUSOH, M.; HALIM, N. A. A. Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 129, p. 275-283, 2016.

YANG, Y.; NAKADA, N.; TANAKA, H. Adsorption of fullerene nC₆₀ on activated sludge: Kinetics, equilibrium and influencing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 365–371, 2013.

ZANON, E. **Estudo de agentes adsorventes para a redução do índice de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel**. UFPR, 2013. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/35149>>. Acesso em: 15/04/2019.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Elsevier: Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1-16, 2003.

ZHANG, Y; DUB, M. A.; McLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Elsevier : Bioresource Technology**, v.90, p. 229–240, maio 2003. Disponível em <www.sciencedirect.com>.