

LARA TALITA SCHNEIDER

CASCA DE ARROZ COMO AGENTE ADSORVENTE NO
TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL

CASCAVEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2017

LARA TALITA SCHNEIDER

**CASCA DE ARROZ COMO AGENTE ADSORVENTE NO
TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo

COORIENTADOR: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S385c

Schneider, Lara Talita

Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual
Lara Talita Schneider. Cascavel, 2017.

81 f.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo

Coorientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura

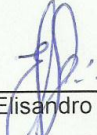
1. Biocombustíveis. 2. Adsorção. 3. Adsorvente alternativo. I. Frigo,
Elisandro Pires. II. Teleken, Joel Gustavo. III. Universidade Estadual do Oeste
do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 628.4
CIP-NBR 12899

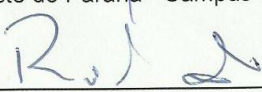
LARA TALITA SCHNEIDER

Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual

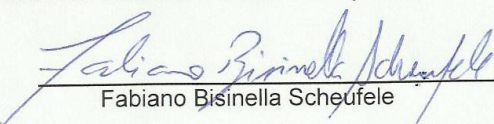
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Elisandro Pires Frigo

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Reginaldo Ferreira Santos

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Fabiano Bisinella Scheufele

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)

Cascavel, 17 de fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades concedidas, por proteger a mim e a minha família, guiar meus passos e me conduzir sempre em direção ao caminho do bem;

Agradeço a CAPES e a Fundação Araucária pelo fornecimento de bolsa de estudos, o que possibilitou minha dedicação exclusiva à pós-graduação;

Agradeço em especial a minha mãe, Salete Maria Muller, por ser a minha base e referência em todos os sentidos. Por todo o amor, esforço, luta e dedicação para que nada me faltasse em nenhum momento da vida. Meu motivo de querer seguir em frente nas situações mais difíceis; e ao meu irmão Jean Michel, que mesmo longe fisicamente, se faz presente nos momentos de decisões;

A toda a minha família, que nunca mediu esforços para colaborar com a minha formação;

A minha grande amiga e irmão de coração, Gabriela Bonassa. Faltam palavras que demonstrem a nossa amizade e cumplicidade. Só tenho a agradecer por todo o aprendizado, batalhas, conquistas, vitórias e derrotas que essa longa caminhada nos proporcionou, o que com certeza nos tornou mais fortes e preparadas para continuar a jornada. “Ao infinito e além” é o que espera os que têm o dom da coragem, então lá nos encontraremos; A minha amiga Késia Frigo, pela amizade, cumplicidade, momentos de trabalho, aprendizagens e conquistas compartilhados. Espero tê-las sempre por perto.

Aos meus orientadores, e, além disso, amigos, Joel Gustavo Teleken e Elisandro Pires Frigo, sem o apoio, incentivo e suporte de vocês essa conquista não seria possível;

A todos os professores, colegas e equipe do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel, pelos conhecimentos transmitidos em aulas, conversas e eventos;

Aos professores da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina por todo apoio, espaço cedido para a realização da pesquisa, disponibilidade e auxílio quando preciso e conhecimentos repassados; e aos membros da banca de

qualificação e dissertação que com seus conhecimentos e experiência contribuíram para que o trabalho ficasse mais completo;

A todos os alunos e técnicos de laboratório da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, que de alguma forma contribuíram para a realização do trabalho auxiliando no que fosse possível; em especial aos meus amigos e colegas Paulo Cremonez, Anderson Heydt, Carlos de Oliveira, Carine Aline e Thompson Meier.

A todos vocês, meus mais sinceros agradecimentos!

*Não é sobre chegar ao topo do mundo e saber que venceu,
É sobre escalar e saber que o caminho lhe fortaleceu.*
(Ana Vilela)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de isotermas de fissisorção de N ₂ segundo a classificação da IUPAC.	10
Figura 2 - Classificação da IUPAC para histereses observadas em isotermas.....	11
Figura 3 – Fluxograma das etapas de tratamento do óleo residual a partir de adsorção.....	16
Figura 4 - Isoterma de fisissorção de N ₂ do carvão ativado.	29
Figura 5 - Isoterma de fisissorção de N ₂ da casca de arroz.	30
Figura 6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado em aumento de 200x.	31
Figura 7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado em aumento de 1000x.	32
Figura 8 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz em aumento de 200x.....	34
Figura 9 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz em aumento de 500x.....	35
Figura 10 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de acidez utilizando carvão ativado.....	38
Figura 11 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da temperatura e agitação utilizando carvão ativado.	40
Figura 12 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da massa de adsorvente e agitação utilizando carvão ativado.....	41
Figura 13 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da massa de adsorvente e temperatura utilizando carvão ativado.	42
Figura 14 - Gráfico de Pareto para a redução de índice de peróxido utilizando carvão ativado.....	43
Figura 15 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e agitação utilizando carvão ativado.	45
Figura 16 - Gráficos de desejabilidade do tratamento de óleo residual com carvão ativado.....	46
Figura 17 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de acidez utilizando casca de arroz.	49

Figura 18 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da agitação e massa de adsorvente utilizando casca de arroz.	51
Figura 19 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da temperatura e massa de adsorvente utilizando casca de arroz.	52
Figura 20 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de peróxido utilizando casca de arroz.	53
Figura 21 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e temperatura utilizando casca de arroz.	55
Figura 22 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e agitação utilizando casca de arroz.	56
Figura 23 - Gráficos de desejabilidade do tratamento de óleo residual com casca de arroz.	57
Figura 24 - Cinética do tratamento de óleo residual utilizando carvão ativado.	59
Figura 25 - Cinética do tratamento de óleo residual utilizando casca de arroz.	61
Figura 26 - Estrutura da sílica amorfa hidratada.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar da casca de arroz	14
Tabela 2 – Composição química da casca de arroz.....	14
Tabela 3 – Especificação dos níveis do planejamento experimental DCCR	19
Tabela 4 - Delineamento experimental composto rotacional empregando as três variáveis independentes em cinco níveis	21
Tabela 5 – Parâmetros morfológicos do carvão ativado e da casca de arroz	26
Tabela 6 - Espectrometria de energia dispersiva do carvão ativado	33
Tabela 7 - Espectroscopia de energia dispersiva da casca de arroz	36
Tabela 8 - Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e resultados obtidos para redução de acidez e peróxido utilizando diferentes massas de adsorvente, temperatura e agitação com o carvão ativado.....	37
Tabela 9 – Análise de variância da redução de acidez utilizando carvão ativado	39
Tabela 10 - Análise de variância da redução de peróxido utilizando carvão ativado	44
Tabela 11 - Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e resultados obtidos para redução de acidez e peróxido utilizando diferentes massas de adsorvente, temperatura e agitação com a casca de arroz.....	48
Tabela 12 - Análise de variância da redução de acidez utilizando casca de arroz.....	50
Tabela 13 - Análise de variância da redução de peróxido utilizando casca de arroz	54

SCHNEIDER, Lara Talita. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Fevereiro, 2017.
Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual. Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias que reaproveitem resíduos oriundos das atividades agrícolas, industriais e urbanas é essencial, principalmente do ponto de vista ambiental, uma vez que elevadas quantidades de materiais tóxicos e poluentes são dispostos de maneira incorreta no meio ambiente, prática que tende a crescer concomitantemente à expansão industrial. O óleo residual é gerado em grandes volumes nos centros urbanos em virtude do elevado consumo de óleo refinado na cocção de alimentos. Este é considerado como uma alternativa promissora de matéria-prima para a síntese de biodiesel, um dos principais biocombustíveis do país. Porém, a baixa e inconstante qualidade deste resíduo é um dos entraves para sua utilização na transesterificação homogênea alcalina, rota comumente empregada na produção de biodiesel, fazendo-se necessário a aplicação de pré-tratamento do óleo residual. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o tratamento de óleo residual por meio do processo de adsorção, empregando a casca de arroz *in natura*, biomassa advinda do setor agrícola, e o carvão ativado como materiais adsorventes. A partir de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional, buscaram-se as melhores condições experimentais para o tratamento do óleo residual em relação à temperatura, massa de adsorvente e agitação, avaliando a influência desses parâmetros operacionais na redução do índice de acidez e índice de peróxido, objetivando a maximização simultânea das variáveis respostas analisadas, nos intervalos testados. Utilizando o carvão ativado (adsorvente comercial) atingiram-se reduções médias de acidez e peróxidos de 47 e 29 %, respectivamente. Já nos tratamentos com o emprego da casca de arroz, as reduções foram de 40 e 24 % para acidez e peróxidos, respectivamente. Tendo em vista a minimização de custos do processo, além do aproveitamento de materiais de cunho residual, a utilização da casca de arroz como adsorvente alternativo no tratamento residual mostra-se vantajosa, uma vez que é

um material de baixo custo, disponível em larga escala e que proporcionou resultados próximos aos obtidos com o carvão ativado.

PALAVRAS-CHAVE: biocombustíveis, adsorção, adsorvente alternativo

SCHNEIDER, Lara Talita. Western Paraná State University, February, 2017. **Rice husk as absorbent agent in waste cooking oil treatment.** Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

ABSTRACT

The development of technologies that reuse wastes from the agricultural, industrial and urban activities is essential, mainly at the environmental point of view, since high amounts of toxic materials and pollutants are incorrectly disposed on the environment, practice that tends to grow concurrently with the industrial expansion. The waste cooking oil is generated in large volumes in urban centers due to the high consumption of refined oils in food cooking. This is considered as a potential alternative feedstock for biodiesel synthesis, one of the country's mainly used biofuels. However, the low and inconstant quality of this residual feedstock is one of the barriers for its use at homogeneous alkaline transesterification, route commonly used in the biodiesel production thus requiring pretreatment steps of the waste cooking oil before this process. In this context, the objective of this work was the treatment of waste cooking oil by adsorption process, using the *in natura* rice husk, biomass from agricultural sector, and activated carbon as adsorbent materials. From an experimental planning of the rotational central composite design, it was searched the best experimental conditions for the waste cooking oil treatment in relation to the temperature, adsorbent mass and agitation speed, thus evaluating the influence of these operational parameters on the reduction of the acidity value and peroxide value, and aiming the simultaneous maximization of analyzed variables at the intervals tested. Using the activated carbon (commercial adsorbent) average reductions of acidity and peroxides of 47 and 29 %, respectively. Observed using the rice husk, the reductions was 40 and 24 % for acidity and peroxides, respectively. In order to minimize process costs, in addition to the use of residual materials, the use of rice husk as an alternative adsorbent in the residual treatment is advantageous, since it is a low cost material, available on a large scale and gave results close to those obtained with the activated carbon.

KEYWORDS: biofuels, adsorption, alternative adsorbent

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Óleo residual.....	3
2.1.1. Métodos de pré-tratamento de óleo residual	5
2.2. Adsorção.....	6
2.2.1. Adsorção física e química	7
2.2.2. Fatores que influenciam a adsorção	8
2.2.2.1. Temperatura.....	8
2.2.2.2. Velocidade de agitação.....	9
2.2.3. Materiais adsorventes.....	9
2.2.3.1. Carvão ativado.....	12
2.2.3.2. Casca de arroz	13
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1. Coleta do óleo residual.....	16
3.2. Pré-tratamento dos materiais adsorventes.....	17
3.2.1. Casca de arroz.....	17
3.2.2. Carvão ativado.....	17
3.3. Caracterização dos materiais adsorventes.....	17
3.3.1. Fisissorção de N₂	18
3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	18
3.4. Tratamento do óleo residual	18
3.4.1. Planejamento experimental	19
3.4.2. Ensaio de purificação do óleo residual	21
3.5. Análise do óleo.....	22
3.5.1. Determinação do índice de acidez do óleo	22
3.5.2. Determinação do índice de peróxido do óleo	23
3.6. Análise estatística.....	24
3.6.1. Função de desajustabilidade	24
3.6.2. Cinética de adsorção	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26

4.1 Caracterização dos adsorventes	26
4.1.1. Fisissorção de N ₂	26
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	30
4.1.2.1. Carvão ativado.....	31
4.1.2.2. Casca de arroz.....	33
4.2. Resultados da adsorção	36
4.2.1. Carvão ativado.....	36
4.2.1.1. Influência das variáveis independentes na redução do índice de acidez	38
4.2.1.2. Influência das variáveis independentes na redução do índice de peróxido	43
4.2.1.3. Desejabilidade do tratamento de óleo residual utilizando carvão ativado	45
4.2.2. Casca de arroz.....	47
4.2.2.1. Influência das variáveis independentes na redução índice de acidez...	49
4.2.2.2. Influência das variáveis independentes na redução índice de peróxido	53
4.2.2.3. Desejabilidade do tratamento de óleo residual utilizando casca de arroz	57
4.3. Cinética da adsorção	58
4.3.1. Cinética do tratamento de óleo residual com carvão ativado	58
4.3.2. Cinética do tratamento de óleo residual com casca de arroz	60
4.4. Comparação do potencial adsorvente dos materiais.....	62
5. CONCLUSÕES	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

O crescimento econômico e a melhoria na qualidade de vida populacional resultam na expansão do consumo energético e na crescente geração de resíduos urbanos, agrícolas e agroindustriais. A possibilidade de reaproveitamento desses resíduos para a produção de energia é de interesse tanto econômico quanto ambiental, agregando valor às cadeias produtivas e diversificando a matriz energética (HOSSAIN et al., 2016).

Neste cenário, os biocombustíveis têm sido conceituados como uma alternativa viável para a substituição de energia proveniente de fontes não renováveis, e dentre eles o biodiesel é um dos que se destaca (VALENCIA; CARDONA, 2014).

O biodiesel pode ser sintetizado a partir da transesterificação de triglicerídeos e ácidos graxos presentes em óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais e a utilização do óleo residual proveniente da cocção de alimentos apresenta-se como uma alternativa tendo em vista a redução de custos do processo (CALDEIRA et al., 2016; ARAÚJO et al., 2013).

De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel divulgado pela ANP, no mês de Outubro de 2016 a porcentagem de óleo residual utilizada para a produção do biodiesel no Brasil foi de 0,59 %, porcentagem inferior à utilizada em Novembro de 2016, que foi de 0,75 %, verificando-se que há a tendência do crescente emprego dessa matéria-prima na síntese de biodiesel.

A utilização de baixas porcentagens do óleo residual frente às demais matérias-primas está atrelada a sua baixa e inconstante qualidade, advinda da exposição a elevadas temperaturas durante a cocção, contato com oxigênio e com a água proveniente dos alimentos. Com isso, o óleo sofre reações térmicas, oxidativas e hidrolíticas que resultam na alteração de propriedades químicas e físicas do mesmo e formação de compostos não desejáveis, influenciando na etapa de transesterificação e causando a minimização da conversão dos triglicerídeos em meio alcalino, fazendo-se necessário o pré-tratamento do óleo residual anterior à síntese de biodiesel (MANEERUNG et al., 2016).

A adsorção é considerada um método simples, o qual geralmente apresenta baixo custo quando comparado às demais técnicas de purificação, porém, o processo é atrelado a condições que incluem temperatura, velocidade de agitação,

concentração inicial do adsorvato e características do adsorvente, e a escolha do material adequado é essencial para a obtenção de maiores eficiências (JIA et al., 2016; SOTO et al., 2011).

Fontes alternativas de materiais adsorventes têm sido estudadas com o intuito de atenuação de custos do método de tratamento, e a aplicação de resíduos advindos de atividades agrícolas e agroindustriais têm se destacado assim como a aplicação da casca de arroz para este fim, que devido a características de composição e de composição se tornou atraente como possível material adsorvente (SOLTANI et al., 2015; ZHU et al., 2012).

Diante disso, o objetivo do trabalho foi à avaliação do potencial adsorvente da casca de arroz *in natura* e do carvão ativado a partir de um planejamento experimental buscando-se as melhores condições operacionais referentes à temperatura, massa de adsorvente e agitação por meio da otimização do número de ensaios, avaliando a redução do índice de acidez e índice de peróxido de óleos residuais e o aumento da qualidade do mesmo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O crescimento populacional, a industrialização e a globalização trazem como consequência a maior demanda energética global, o que aliado à instabilidade de preços dos combustíveis fósseis, escassez dos mesmos e impactos ambientais, faz com que haja a contínua necessidade de investimento em alternativas renováveis de energia (JI; LONG, 2016).

Tendo em vista o incentivo de processos de produção que causem menores impactos ao meio ambiente e a utilização de uma maior porcentagem de fontes de energias mais limpas e sustentáveis, os biocombustíveis são considerados como alternativa promissora, satisfazendo principalmente os aspectos relacionados a questões ambientais e sociais (JUNG, et al., 2016).

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel, 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, pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. No entanto, muitas vezes não é considerado economicamente competitivo no mercado dos combustíveis devido ao fato de até 85 % do seu custo de produção estar atrelado à obtenção da matéria-prima (QU et al., 2016; SHEIK et al., 2014).

O óleo residual tem ganhado crescente destaque na produção de biodiesel em virtude do potencial de redução de custos frente às matérias-primas alimentícias e da minimização de impactos ambientais, visto que esta iniciativa evita o descarte incorreto de grandes volumes deste resíduo (CALDEIRA et al., 2016; MOECKE et al., 2016).

2.1. Óleo residual

Com a crescente demanda alimentícia há consequentemente o aumento dos resíduos gerados, e a eliminação destes sem causar danos ao meio ambiente é um dos principais desafios da atualidade (HWANG et al., 2016).

O óleo residual, proveniente dos processos de cocção de alimentos é gerado em grandes volumes principalmente em estabelecimentos comerciais em virtude do elevado consumo de óleos vegetais refinados. Por já não ser mais adequado ao consumo humano parte significativa é destinada aos sistemas de esgoto,

representando consideráveis riscos ambientais e econômicos, como poluição de solos, contaminação de cursos d'água e encarecimento dos sistemas de tratamentos (NANOU; ROUKAS, 2016).

A proibição do seu descarte em sistemas de drenagem exige que alternativas sejam desenvolvidas para o uso deste vasto volume. Segundo Kulkarni e Dalai (2006), dentre as aplicações mais conhecidas tem-se a produção de sabões, lubrificantes, surfactantes, cosméticos, detergentes sintéticos e na indústria de biodiesel, área que desde então recebe maior enfoque.

Frente aos combustíveis fósseis o biodiesel apresenta vantagens em relação ao seu perfil renovável, como a menor emissão de gases tóxicos, biodegradabilidade e ampla fonte de matérias-primas, como por exemplo, o próprio óleo residual (ORTNER et al., 2016).

Um dos pontos mais atrativos da utilização desse resíduo para este fim é a disponibilidade em diversas regiões e a expectativa de redução de custos, uma vez que possui valor cerca de 2 a 3 vezes mais baixo que o óleo vegetal. O elevado e instável valor do óleo vegetal acarreta o aumento dos custos de produção do biodiesel, tornando-o aproximadamente 1,5 vezes maior do que o do diesel (SINGH; PATEL, 2015).

De acordo com a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos carboxílicos de cadeia longa, sintetizado a partir dos processos denominados de transesterificação ou esterificação de matérias graxas. Durante a transesterificação, ocorrem reações entre os triglicerídeos e álcoois de cadeia curta, adicionados na mistura reacional, formando metil ou etil ésteres, e glicerina, subproduto do processo (BERGMANN et al., 2013).

A reação de transesterificação é o método mais empregado para a síntese de biodiesel, podendo ser realizada em meio ácido, alcalino ou enzimático, conforme as características da própria matéria-prima. Comumente os catalisadores alcalinos são os mais aplicados quando comparado à catálise ácida devido ao menor tempo reacional, menores custos e problemas com corrosão de equipamentos e levar ao mesmo rendimento de transesterificação (SCHUCHARDT et al., 1998).

No entanto o emprego do óleo residual como matéria-prima, em muitos casos, é um entrave para a transesterificação alcalina, pois durante a fritura, o óleo é submetido ao contato com luz, oxigênio e temperatura que atinge até 190 °C, essas

condições favorecem reações químicas de polimerização, hidrólise e oxidação, responsáveis pela formação de compostos indesejáveis como polímeros, triglicerídeos oxidados e hidroperóxidos, além da alteração de cor e viscosidade (MOECKE et al., 2016; NAIR et al., 2012; SHARMA et al., 2012).

Além disso, a presença de água advinda dos próprios alimentos também contribui para as reações de hidrólise dos triglicerídeos, o que causa a liberação de ácidos graxos para o meio e o aumento da acidez. Tanto o teor de ácidos graxos livres quanto à presença de água influenciam de forma negativa na reação de transesterificação, uma vez que esses compostos em contato com o catalisador básico propiciam as reações de saponificação, resultando em um menor rendimento da mistura de ésteres e dificultando a separação do glicerol (ULLAB et al., 2015).

Segundo Boz et al. (2015), o óleo deve conter um percentual de ácidos graxos livres menor do que 1 %, o que corresponde a um índice de acidez de 2 mg KOH/g. Quantidades superiores a isso, sob condições de catálise homogênea alcalina, favorecem a formação de sabão (CHONGKHONG et al., 2009; LIU, 1994).

Neste contexto, segundo Ahmad et al. (2016) e Felizardo et al. (2006), uma das alternativas é a realização de pré-tratamento do óleo residual, com o objetivo de retirar ou reduzir determinados compostos para a obtenção de maiores rendimentos na síntese, uma vez que a qualidade do biodiesel está diretamente relacionada às características da matéria-prima.

2.1.1. Métodos de pré-tratamento de óleo residual

A presença de impurezas sólidas e teores indesejáveis de ácidos graxos livres e água são os principais obstáculos para a consolidação do óleo residual como matéria-prima na síntese de biodiesel (YAAKOB et al., 2013).

Em busca da melhoria de qualidade do mesmo, algumas técnicas de purificação têm sido propostas, tais como esterificação, neutralização com bases, centrifugação, filtração a vácuo, ácido fosfórico, injeção de vapor, lavagem com água quente e adsorção (KIAKALAIEH, 2013; BALASUBRAMANIAM et al., 2012).

A esterificação baseia-se na conversão dos ácidos graxos em ésteres a partir do contato com um catalisador ácido, visando à redução de ácidos graxos livres no meio e consequentemente do índice acidez do óleo. É mais lenta do que a técnica de neutralização, por exemplo, apresentado elevados tempos reacionais,

porém mais eficaz quanto à recuperação do biodiesel em razão da menor perda de matéria-prima em reações secundárias (CAI et al., 2015; FELIZARDO et al., 2006).

Em estudos realizados por Canakc e Gerpen (2001), os autores conduziram a esterificação do óleo residual utilizando solução de ácido sulfúrico a 5 % e metanol, em agitação e aquecimento contínuo entre 55-60 °C, método seguido também por Zhang et al. (2003), sendo que ambos obtiveram valor de acidez final inferior à 2 mg KOH/g.

Outro método também encontrado na literatura é a lavagem com água quente, que tem como objetivo a remoção de toda a água presente no óleo. Sendo assim, após filtração, o óleo é encaminhado a um tanque juntamente com a água, no qual a mistura é aquecida durante 24 horas acima de 100 °C (TAN et al., 2015; DEMIRBAS, 2009).

Em meio às técnicas citadas, a adsorção destaca-se como um processo de grande interesse econômico e até mesmo ambiental, em que sua eficiência depende de alguns critérios, dentre eles o agente adsorvente escolhido (SYED et al., 2011).

Segundo Adebajo et al. (2003) e Miyagi e Nakajima (2003) os principais materiais aplicados no tratamento de óleo residual são: carvão ativado, zeólitas, magnesol, sílica gel, argila, óxido de magnésio e hidróxido de alumínio, materiais comerciais normalmente utilizados no derramamento de óleo devido à suas características hidrofóbicas.

2.2. Adsorção

A adsorção é uma tecnologia promissora e amplamente adotada em diversos sistemas de tratamento de água e efluentes industriais, responsável pela remoção de uma série de poluentes como materiais tóxicos e corantes. Além disso, em comparação com outras tecnologias geralmente é mais vantajosa do ponto de vista econômico pelo seu baixo custo de funcionamento, flexibilidade e facilidade de operação (ANASTOPOULOS; KYZASB, 2016).

É um fenômeno físico ou químico baseado no princípio de que uma superfície quando em contato com um fluido, tende a reter e acumular uma camada superficial de moléculas de soluto, fato que ocorre devido à presença de forças intermoleculares e concentração das substâncias que são colocadas em contato,

fases estas que podem ser líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido (NOLL et.al., 1992).

Segundo Ruthven (1984), define-se adsorção como a transferência de um ou mais componentes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Isso ocorre em consequência da presença de forças atrativas não balanceadas na superfície do material sólido, e a tendência à neutralização dessas forças gera uma energia livre superficial, responsável pela atração de moléculas em direção à zona interfacial do adsorvente (CIOLA, 1981). Quanto à energia livre superficial (ΔG), as mudanças que ocorrem quando um composto é adsorvido podem servir como medida das forças envolvidas em determinada reação (SINGH, 1971).

2.2.1. Adsorção física e química

Conforme as forças atrativas existentes e as características do adsorvato e adsorvente, o processo de adsorção pode se diferenciar quanto à sua intensidade em adsorção física, também chamada de fisissorção, e adsorção química, denominada quimissorção (HASSAN; MOHAMADA, 2012).

A adsorção química possui alta especificidade e depende da presença de sítios ativos na superfície do adsorvente. Nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente no material, apenas as capazes de se ligar nos sítios ativos, por isso o processo é considerado mais específico e seletivo (NASCIMENTO et al., 2014).

As interações entre adsorvato e adsorvente podem envolver a partilha ou troca de elétrons, resultando na formação de compostos complexos na superfície do material. As ligações químicas são mais fortes do que as forças envolvidas na fisissorção, e neste tipo de adsorção a fase adsorvida é unimolecular, ou seja, apenas uma camada de moléculas do adsorvato pode reagir e se acumular na superfície (TRAN et al., 2016).

Já na adsorção física, as moléculas são atraídas para a superfície do adsorvente por interações relativamente fracas, atribuídas às forças de Van der Waals. Sendo assim, não há a alteração das forças de interação e da composição química dos materiais, e o adsorvato é mantido intacto, pois não ocorre formação ou quebra de ligações (SANFELD et al., 2015).

Ao contrário da quimissorção, neste tipo de processo, as moléculas são atraídas por todos os pontos da superfície do adsorvente, podendo haver a

formação de camadas sobrepostas. É considerado rápido e facilmente reversível em decorrência da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre adsorvato e adsorvente (FOUST et al., 1982).

O fenômeno de adsorção quando em temperatura constante pode ser descrito a partir das chamadas isotermas de adsorção, que descrevem a relação de equilíbrio entre a quantidade de determinado composto adsorvido e o restante no fluido. A obtenção das isotermas é essencial para a análise da máxima capacidade de adsorção, propriedades da superfície do material e compreensão dos mecanismos do processo. Dentre os modelos encontrados na literatura para análise de processos de adsorção líquidos-sólidos, têm-se as teorias de Langmuir, BET, etc. (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016; FUNGARO; IZIDORO, 2006; DIAS et al., 2001).

2.2.2. Fatores que influenciam a adsorção

Uma maior eficiência do processo de adsorção pode ser alcançada a partir do controle de alguns parâmetros. Quanto ao adsorvente, à escolha de materiais com elevada capacidade de adsorção, que estejam disponíveis em larga escala e possuam baixo custo, e em relação aos fatores que influenciam diretamente na eficiência do processo tem-se 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; WIŚNIEWSKA, 2010; ANNADURAI, 2008).

2.2.2.1. Temperatura

A variação da temperatura atua na viscosidade do fluido, na difusividade e solubilidade das moléculas e na taxa de transporte do adsorvato para o interior do poro (XU et al., 2015).

Com alteração da solubilidade há a modificação das interações entre as cadeias poliméricas do adsorvato e da superfície sólida, o que determina conformações específicas das macromoléculas adsorvidas na camada superficial do adsorvente. Ainda, o aumento da temperatura tende a minimizar a ação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (WIŚNIEWSKA et al., 2016; WIŚNIEWSKA, 2010; GUILARDUCI et al., 2006).

2.2.2.2. Velocidade de agitação

A agitação é considerada um fator importante na adsorção por proporcionar por meio da dispersão homogênea das partículas e do maior contato íntimo entre elas o aumento da taxa de transferência de massa, sendo que maiores agitações facilitam o transporte do adsorvato e proporcionam uma maior difusão entre adsorvato/adsorvente (O'NEILL et al., 2007; AL-QODAH, 2000).

Liu et al. (2012) adotaram uma agitação de 150 rpm em estudo analisando o efeito da presença de surfactantes na solução de níquel (II) adsorvida com lodo ativado. Assim como Ali et al. (2016) que também fixaram a agitação em 150 rpm empregando casca de amendoim na remoção de metais pesados de soluções aquosas. Já Belal et al. (2012) realizaram a remoção de asfalto presente no óleo utilizando nanopartículas de NiO como adsorvente com agitação fixa de 200 rpm.

2.2.3. Materiais adsorventes

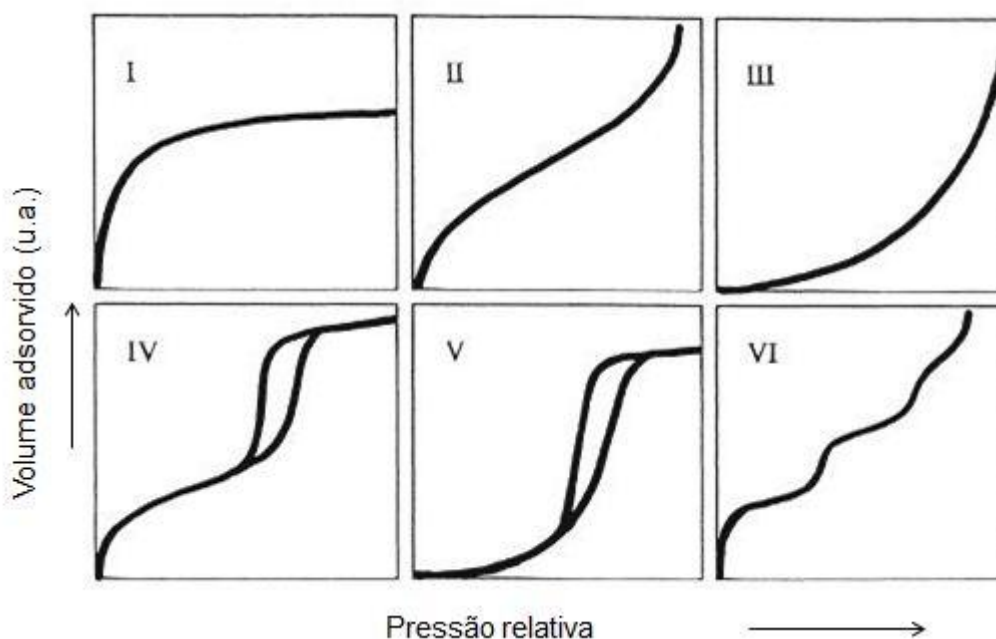
Os materiais adsorventes são definidos por Gregg e Sing (1982), como substâncias sintéticas ou naturais que possuem uma superfície interna de poros seletivamente acessível a uma determinada combinação de moléculas. A escolha do adsorvente adequando depende diretamente do tipo de adsorvato e é essencial para a garantia da efetividade do método (SAYILGAN et al., 2016).

Dentre as propriedades do adsorvente que afetam nas interações e por consequência na eficiência de remoção, tem-se: natureza física do adsorvente, carga superficial, equilíbrio entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, grupos químicos específicos presentes na superfície, área superficial, estabilidade térmica, densidade, seletividade, distribuição e tamanho de poros e capacidade de adsorção ao longo do processo (XU et al., 2014; DOERFFER, 1992; BATES et al., 1988).

A área superficial do adsorvente pode ser obtida a partir da análise de fisissorção de N_2 (método B.E.T) que fornece também as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . Essas isotermas caracterizam os materiais em relação à quantidade de gás inerte adsorvido em sua superfície sólida na temperatura de -196°C (VANZANT et al., 1995).

As isotermas resultantes são classificadas em seis tipos, conforme a Figura

1.

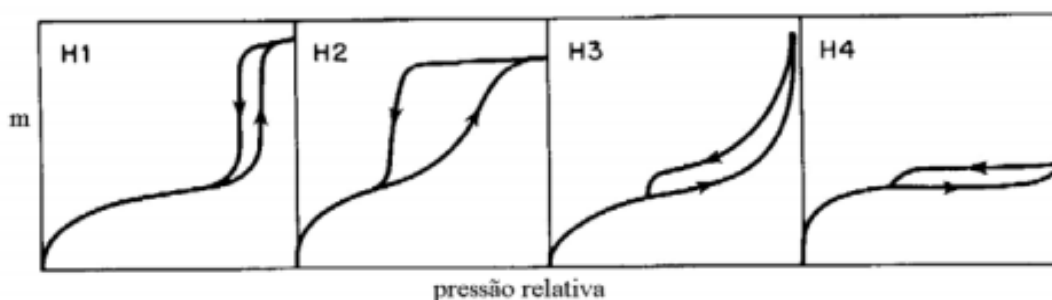


(Fonte: IUPAC, 1985)

Figura 1 – Tipos de isothermas de fissisorção de N_2 segundo a classificação da IUPAC.

Segundo Ruthven (1998) as isothermas do tipo I são típicas de materiais microporosos, possuindo superfícies externas relativamente pequenas onde uma vez que os poros encontram-se cheios do adsorbato deixam pouca ou nenhuma superfície livre para adsorção. Quanto aos que se enquadram na isoterma do tipo II, usualmente são típicos de sólidos não porosos ou que possuem macroporos. As isothermas do tipo III apresentam adsorção inicial mais lenta em virtude das fracas forças de adsorção, ocorrendo à formação de multicamadas na medida em que a área ocupada aumenta. Isothermas dos tipos IV e V ocorrem em materiais mesoporosos, enquanto a do tipo VI caracteriza-se pela dependência das interações superfície-adsorbato para que haja a adsorção, que ocorre em multicamada e é típica de adsorventes de superfícies não porosas e uniformes.

Além disso, há uma classificação da IUPAC referente aos possíveis tipos de histereses observadas nas isothermas, visualizadas na Figura 2.



(Fonte: Gregg E Sing, 1982).

Figura 2 - Classificação da IUPAC para histereses observadas em isotermas.

Histerese do tipo H1 indicam materiais que possuem partículas de tamanho e disposição completamente uniformes, enquanto histerese do tipo H2 correspondem a materiais com distribuição de tamanho e tipos de partículas não muito bem definidos. A histerese H3 condiz a materiais que possuem poros do tipo fenda, assim como a do tipo H4, que além de possuir poros de mesma característica, quando associada à isoterma do tipo I indica microporosidade (GREGG; SING, 1982).

De acordo com a IUPAC os materiais adsorventes podem ser classificados em três categorias conforme o diâmetro de poros, denominados microporosos (poros inferiores a 2 nm), mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm), e macroporosos (poros superiores a 50 nm) (WEBB; ORR, 1997).

O tamanho do poro determina a capacidade das moléculas de soluto o acessarem. O mesmo adsorvente pode conter poros de diferentes dimensões, se enquadrando em mais de uma das classificações citadas anteriormente. Isso ocorre devido à superfície heterogênea de alguns materiais, sendo que em alguns casos esta heterogeneidade pode ser uma característica vantajosa, resultando na afinidade com vários compostos (CHEN; WU, 1996).

Alguns dos adsorventes comerciais mais aplicados em escala industrial no tratamento de efluentes, águas e remoção de compostos orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas são carvão ativado, óxidos e hidróxidos de ferro, zeólitas, alumina, magnesol e argila. O carvão ativado, um dos materiais mais utilizados na técnica de adsorção, apresenta limitações relacionadas principalmente ao seu alto custo, o que induz a busca por materiais alternativos (IAKOVLEVA et al., 2016; BELMABKHOUT et al., 2016).

Diversos materiais têm sido estudados como possíveis adsorventes, buscando-se opções de baixo custo em comparação aos materiais tradicionais, alta capacidade de adsorção, elevada biodegradabilidade e possibilidade de reutilização. Com isso, uma maior atenção vem sendo dada a resíduos oriundos dos processos agrícolas e agroindustriais, disponíveis em larga escala e que devido ao grande volume gerado tornam-se um problema ambiental (GISI et al., 2016).

2.2.3.1. Carvão ativado

O carvão ativado é utilizado em uma vasta gama de métodos industriais que incluem processos catalíticos e tecnologias de purificação e separação. Sua vasta área de aplicação se deve principalmente a características como reatividade de superfície, flexibilidade na modificação de propriedades químicas e desempenho nas técnicas de adsorção e filtração. Possui propriedades favoráveis para a purificação de água e tratamento de efluentes industriais através da remoção de gosto, odor, corantes, compostos fenólicos, metais, dentre outros, tanto em gases quanto em líquidos (RAKÍĆ et al., 2015; HARO et al., 2011).

É um material composto por um conjunto de camadas de carbono, de estrutura majoritariamente cristalina, que possui elevada área superficial, estrutura e distribuição porosa, estabilidade em meios ácidos e básicos, resistência mecânica e alta reatividade de superfície devido à presença de uma variedade de grupos funcionais (WINTER et al., 2016; SOMASUNDARAM et al., 2013; BÓTA et al., 1996).

Sua estrutura é constituída por uma base grafítica, que possui em sua superfície uma série de grupos funcionais como carboxilas, carbonilas e fenóis. Tais grupos influenciam na reatividade e propriedades do material, sendo que a adsorção de compostos orgânicos é controlada pelas interações químicas e físicas, e tanto as características ácido-base da superfície quanto à presença de microporos e macroporos são essenciais no mecanismo do processo de adsorção (MERYEMOGLU et al., 2016; SCHETTINO JR et al., 2007; GUILARDUCI et al., 2006).

O processo de produção envolve duas etapas, a carbonização do material em atmosfera inerte e posteriormente a ativação do carbonizado. A etapa de ativação influencia diretamente na estrutura porosa e área superficial, e pode ser realizada com a presença de agentes ativantes (ácido fosfórico, cloreto de zinco),

altas temperaturas ou contato com vapores (MERYEMOGLU et al., 2016; RAMOS et al., 2009).

Segundo Arena et al. (2016) o carvão ativado é sintetizado a partir de matérias-primas que possuam elevado teor de carbono. Subprodutos agrícolas e materiais lignocelulósicos em geral são alternativas promissoras, como por exemplo, casca de sementes de palmas, casca de coco, resíduos de oliva, casca de arroz, casca de nozes, caroços de frutos, resíduos de madeiras, dentre outros (BUAH; KUMAR, 2016).

Quanto ao emprego deste em processos de adsorção, encontra-se na literatura a utilização de carvão ativado derivado de serragem na remoção de corantes em efluentes têxteis (MALIK, 2004); carvão ativado sintetizado a partir de casca de nozes na remoção de cefalexina em solução aquosa (NAZARI et al., 2016); remoção de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa utilizando carvão ativado produzido a partir de casca de arroz (LI et al., 2016).

2.2.3.2. Casca de arroz

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de arroz, classificado como o maior da América Latina, com destaque para o estado do Rio Grande do Sul que representa 71,2 % da produção do país com um montante de aproximadamente 8.433.761 toneladas previstas para o ano de 2016 (IBGE, 2016; EPE, 2014).

A casca de arroz é um subproduto proveniente da etapa de beneficiamento do arroz, considerando que a nível global são produzidas cerca de 470 milhões de toneladas anualmente e que a casca corresponde a 20 % do peso dos grãos, gera-se em torno de 94 milhões de toneladas de casca de arroz a cada ano (KOOK et al. 2016).

Possui baixa densidade e peso específico, alto teor de silício, lenta biodegradação, difícil decomposição por bactérias, elevada dureza e fibrosidade, características que levam a obtenção de produtos de boa resistência ao desgaste e de baixa propriedade nutritiva, não indicando sua aplicação em rações animais, por exemplo. Assim, parte é reaproveitada na própria indústria de beneficiamento como biomassa para geração de calor a partir da combustão direta (MANE; DEO, 2007; DELLA et al., 2001).

De acordo com Chakraborty et al. (2011) a composição da casca de arroz corresponde, aproximadamente, a 32 % de celulose, principal constituinte do

material, 21 % de hemicelulose, 21 % de lignina, 20 % de sílica e 3 % de proteínas, sendo que há variação destes percentuais conforme a safra, condições climáticas, diversificação de solo e localização. Quanto às características físicas pode-se citar estrutura granular, insolubilidade em água, resistência mecânica e estabilidade química (SAHA et al., 2012).

Na Tabela 1, observam-se os principais constituintes elementares da casca de arroz de acordo com Soltani et al. (2015) e na Tabela 2, a composição química segundo Della et al. (2006).

Tabela 1 – Composição elementar da casca de arroz

C	H	O	N	Si
37,05 %	8,80 %	35,03 %	11,06 %	9,01 %

(Fonte: Soltani et al., 2015)

Tabela 2 – Composição química da casca de arroz

Óxidos	Massa (%)
SiO ₂	13,55
Al ₂ O ₃	0,04
Fe ₂ O ₃	0,01
CaO	0,10
MgO	0,05
K ₂ O	0,03
Na ₂ O	0,02
MnO	0,02
TiO ₂	0,01
P ₂ O ₅	0,05

(Fonte: Della et al., 2006).

O arroz é uma das culturas que consegue absorver a sílica do solo, acumulando-a em sua estrutura. Grande parte desta sílica concentra-se na casca, responsável por formar uma estrutura rígida e resistente às condições adversas do meio ambiente. A casca é constituída por quatro camadas estruturais, dentre elas:

parede de lignina, célula parênquima esponjosa, epiderme interna e epiderme externa, onde há a maior concentração de sílica (MANIQUE, 2011).

Uma das formas mais difundidas de aproveitamento desta biomassa na agroindústria é a geração de energia por meio de queima direta, porém apenas uma porção do montante deste resíduo é destinada a este fim devido a dificuldades com transporte e armazenamento, além de problemas operacionais e de instalações referentes ao elevado teor de silício que causa danos relacionados à incrustação e corrosão de equipamentos, e a adaptação das grelhas das caldeiras, necessária para receber esse tipo de material de menor granulometria e menor peso específico (PODE, 2016).

Em meio às demais aplicações pode-se citar a compostagem, enchimento de cimento, utilização como substrato em cama de aviário e adição em materiais de construção com o intuito de melhorar as características físico-mecânicas dos mesmos. Seu potencial para a produção de materiais de alto valor agregado tem atraído à atenção dos pesquisadores (WANG, 2010; KOOK et al., 2016). Tanto a utilização como material adsorvente quanto como matéria-prima para o preparo de materiais cerâmicos e a base de silício são processos em destaque como finalidade de aplicação deste resíduo (HU et al., 2016; SEMBIRING et al., 2016; CHUAH et al., 2005).

A casca de arroz tem se destacado por proporcionar resultados positivos na remoção de uma variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e poluentes presentes em soluções aquosas, demonstrando potencial adsorvente devido a sua estrutura porosa e granular, baixo custo, facilidade de obtenção e insolubilidade em água, fazendo com que pesquisas sejam direcionadas a formas de aplicação deste resíduo (AGRAFIOTI et al., 2014; RAHMAN et al., 2005).

Em estudo executado por McKay et al. (1986) referente à adsorção de corantes, a casca de arroz não se mostrou uma boa opção para o tratamento de corantes com caráter básico. Portanto, possivelmente esse material adsorvente possui em sua superfície sítios ativos de características básicas, favorecendo a adsorção de compostos ácidos devido à interação entre as diferentes cargas das superfícies das duas substâncias.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O tratamento do óleo residual a partir do processo de adsorção foi realizado baseando-se nas seguintes etapas: coleta do óleo residual proveniente dos estabelecimentos comerciais do município de Palotina; pré-tratamento dos materiais adsorventes, adequando-os quanto à secagem, granulometria e uniformidade; caracterização dos mesmos; tratamento do óleo residual a partir do contato entre óleo/adsorvente em diferentes condições conforme o planejamento experimental; e ao final, realização de análise do óleo para a verificação da variação do índice de acidez e índice de peróxido antes e após o período de tratamento.

Na Figura 3, observa-se o fluxograma do procedimento adotado.



Figura 3 – Fluxograma das etapas de tratamento do óleo residual a partir de adsorção.

3.1. Coleta do óleo residual

A primeira etapa do procedimento foi a coleta do óleo residual nos estabelecimentos comerciais do município de Palotina/PR. Todo o volume coletado foi homogeneizado em tanque misturador e armazenado sob refrigeração (6-10 °C), objetivando a mínima alteração em suas propriedades durante todo o período do experimento.

3.2. Pré-tratamento dos materiais adsorventes

Anteriormente à aplicação dos materiais no processo de adsorção para tratamento do óleo residual, cada um dos adsorventes passou por uma etapa de pré-tratamento para a obtenção de uniformidade dentre as partículas de ambos os materiais.

3.2.1. Casca de arroz

A casca de arroz utilizada no presente trabalho foi obtida no Moinho Gabi, localizado no município de Marechal Cândido Rondon-PR. Por ser um resíduo proveniente da agroindústria, possuía restos de grãos, outros particulados sólidos, impurezas e terra, exigindo uma etapa de separação e seleção para sua utilização.

Inicialmente a casca de arroz passou por lavagem com água e secagem em estufa a 110 °C durante 24 horas para a evaporação da água e de resíduos voláteis, de acordo com a metodologia proposta por Mehdinia et al. (2013). Em seguida moeu-se o material em um moinho de facas tipo Willye (Modelo SL 31 - Marca Solab), para a redução da granulometria e aumento da área superficial. Posteriormente o mesmo foi peneirado em peneiras granulométricas de 212 µm objetivando a seleção das partículas e obtenção de um material mais homogêneo, conforme realizado por Omofuma et al. (2011).

3.2.2. Carvão ativado

O carvão ativado em pó comercial P.A. (padrão analítico), assim como a casca de arroz, anterior a aplicação nos testes de adsorção passou pela etapa de secagem em estufa a 110 °C durante 24 horas (EL-WAKIL et al., 2014) para retirada de umidade adquirida durante seu manuseio e armazenagem.

3.3. Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização dos materiais foi realizada a partir da análise de fisissorção de N₂ (método B.E.T) e análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada.

3.3.1. Fisissorção de N₂

Os valores de área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume e diâmetro de poros e isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidos a partir da análise de fisissorção de N₂ em equipamento NOVA 2000e (Marca Quantachrome), no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

Para a realização da análise a amostra de carvão ativado foi submetida a um pré-tratamento de 250 °C durante 4 horas e a casca de arroz a 150 °C por 4 horas, ambas sob vácuo para a retirada de umidade e impurezas presentes na superfície dos materiais. A casca de arroz permaneceu sob preparo em menor temperatura por ser menos higroscópica que o carvão ativado e para que não houvesse a degradação térmica do material, o que poderia influenciar na análise do mesmo.

Posteriormente, foram caracterizadas a partir de isothermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), e de acordo com a quantia de N₂ adsorvido pelos materiais plotou-se as isothermas que serviram como base para a determinação do volume poroso das amostras e obtenção das áreas específicas (VALENTE et al., 2005).

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica e semi-elementar da casca de arroz e do carvão ativado foi realizada em equipamento VEGA3 (Marca Tescan), a partir de microscopia eletrônica de varredura com sistema de espectroscopia de energia dispersiva acoplado (EDS Penta FET Precision - Marca Oxford Instruments) no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

No preparo das amostras estas foram espalhadas nos porta amostras sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente secas e metalizadas (35 mA) com uma fina camada de ouro de 5 nm de espessura na superfície ("sputtering"), obtendo-se micrografias de diferentes aumentos para cada material.

3.4. Tratamento do óleo residual

3.4.1. Planejamento experimental

Visando a redução do número de ensaios de adsorção e a obtenção de condições ideais de tratamento do óleo residual a partir de um conjunto de combinações experimentais, propôs-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

O planejamento contém três variáveis sendo estas, temperatura, agitação e massa de adsorvente, para avaliar a influência destes fatores sobre a capacidade de redução das variáveis resposta utilizando carvão ativado e casca de arroz como agentes adsorventes, em determinado tempo de contato entre óleo/adsorvente.

O DCCR proposto contempla uma combinação dos ensaios com as três variáveis citadas anteriormente em quatro níveis (-1,68, -1, 1, +1,68) e um ponto central, com um fatorial completo 2^3 , seis pontos axiais e três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos (Tabela 3).

Tabela 3 – Especificação dos níveis do planejamento experimental DCCR

Fatores (n)	-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura (°C)	15,00	17,00	20,00	23,00	25,00
Massa de Adsorvente (g)	0,330	2,210	2,810	3,410	4,950
Agitação (rpm)	50,00	95,00	125,0	155,0	200,0

Os valores testados foram definidos com base em condições encontradas na literatura, aplicadas por outros autores em processos de adsorção.

Em relação á temperatura, Silva et al. (2014) analisaram a remoção de água em óleo de alecrim em temperatura de 15 °C (nível - 1,68), Proctor e Palaniappan (1990) realizaram a redução da acidez de óleo de soja utilizando cinza de casca de arroz em temperatura de 20 °C, valor referente ao ponto central. Ibrahim et al. (2010) empregaram resíduos de palha de cevada para a adsorção de óleo em substâncias aquosas fixado a temperatura do processo em 25 °C (nível + 1,68).

Os níveis - 1,68 e + 1,68 da agitação foram definidos com base nos estudos realizados por Mishra e Mukherji (2012) e Silva et al. (2013), que aplicaram agitações de 50 e 200 rpm na sorção de metais pesados em diesel e óleo

lubrificante a partir de algas aplicadas como biosorvente, e na purificação de óleo de soja e de biodiesel com carvão ativado, respectivamente. E o ponto central, a partir do estudo realizado por Ahmad et al. (2005), no qual analisou-se o efeito do carvão ativado, quitosana e bentonita na remoção de sólidos em suspensão em óleo residual, com agitação de aproximadamente 125 rpm.

As massas de adsorvente foram estipuladas a partir das porcentagens mássicas relatadas na literatura em relação à massa de óleo a ser tratada, que neste caso é de 33 g. Em estudos realizados por Manique et al. (2012) na purificação de biodiesel com cinza de casca de arroz a porcentagem mássica de adsorvente aplicada foi de 1 %, correspondente à 0,33 g (nível - 1,68). Ilgen e Dulger (2016) na remoção de ácido oleio de óleo com zeolita utilizaram 9 % em massa do adsorvente, valor que corresponde a aproximadamente 2,81 g (ponto central). Asri et al. (2015) aplicou uma carga de adsorvente de 15 % em relação à massa de óleo a ser tratada em estudos utilizando carvão ativado no tratamento de óleo residual para a síntese de biodiesel, porcentagem referente as 4,95 g (nível + 1,68).

A partir dos níveis -1,68, +1,68 e ponto central estabelecido para todas as variáveis, por interpolação definiu-se os valores correspondentes aos níveis -1 e +1.

Na Tabela 4, observam-se as quatorze combinações possíveis entre as três variáveis e os quatro níveis com as diferentes condições de temperatura, massa de adsorvente e agitação e a triplicata no ponto central.

Tabela 4 - Delineamento experimental composto rotacional empregando as três variáveis independentes em cinco níveis

Testes	Valores Codificados			Valores Reais		
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Massa de adsorvente (g)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Massa de adsorvente (g)
1	-1	-1	-1	17	95	2,21
2	1	-1	-1	23	95	2,21
3	-1	1	-1	17	155	2,21
4	1	1	-1	23	155	2,21
5	-1	1	1	17	155	3,41
6	1	-1	1	23	95	3,41
7	-1	1	1	17	155	3,41
8	1	1	1	23	155	3,41
9	-1,68	0	0	15	125	2,81
10	1,68	0	0	25	125	2,81
11	0	-1,68	0	20	50	2,81
12	0	1,68	0	20	200	2,81
13	0	0	-1,68	20	125	0,33
14	0	0	1,68	20	125	4,95
15	0	0	0	20	125	2,81
16	0	0	0	20	125	2,81
17	0	0	0	20	125	2,81
18	0	0	0	20	125	2,81
19	0	0	0	20	125	2,81

3.4.2. Ensaios de purificação do óleo residual

Para a etapa de purificação cerca de 33 g de óleo residual foram adicionadas em erlenmeyer de 125 mL, juntamente com a massa de material adsorvente determinada para cada teste, ambos pesados em balança analítica (Modelo AVY220 – Marca Shimadzu). Posteriormente encaminhava-se o erlenmeyer ao Banho maria Dubnof (Marca Novatecnica) com as respectivas condições de agitação e temperatura de acordo com o planejamento DCCR (Tabela 4).

Após o período de 360 minutos de adsorção as amostras eram encaminhadas à filtração a vácuo (Bomba a vácuo Modelo 121 – Marca Prismatec; Funil de Büchner, Kitassato e Papel filtro qualitativo - Marca Unifil), para separação do óleo e do adsorvente e então submetidas à análise.

A análise de acidez e peróxidos foram efetuadas no óleo sem tratamento e após os 360 minutos de processo, avaliando-se as reduções neste período.

Cada ensaio (Tabela 4) foi executado em triplicata, realizando-se uma duplicata de análises para cada erlenmeyer contendo o óleo em processo de tratamento. Obtiveram-se assim os valores médios de cada tratamento, e depois de cada ensaio.

3.5. Análise do óleo

3.5.1. Determinação do índice de acidez do óleo

De acordo com o método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (1985), com o auxílio de balança analítica pesou-se aproximadamente 2 g da amostra de óleo em erlenmeyer de 125 mL, onde posteriormente adicionou-se 25 mL de solução éter de petróleo-álcool etílico absoluto (2:1) e duas gotas de indicador de fenolftaleína alcoólica (1 %).

Realizou-se a titulação com solução de hidróxido de sódio ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) padronizado conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985), até o aparecimento de coloração rósea, que deve persistir por até no mínimo 30 segundos.

A partir do volume gasto em cada titulação, calculou-se o índice de acidez das amostras com auxílio da Equação 1.

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

Em que:

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 obtenção do índice de acidez em mg de hidróxido de potássio é necessário multiplicar o resultado proveniente da Equação 1 por 1,4, visto que o hidróxido de potássio possui massa 1,4 vezes maior do que o hidróxido de sódio.

Utilizando a Equação 2, calculou-se a porcentagem de redução da acidez com base nos índices de acidez das amostras sem tratamento (branco) e da amostra após o tratamento.

$$\% R_{IA} = \frac{I_{A \text{ inicial}} - I_{A \text{ final}}}{I_{A \text{ inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

% R = Porcentagem de redução do índice de acidez;

IA inicial = Índice de acidez da amostra sem tratamento (branco) (mg KOH.g⁻¹);

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

3.5.2. Determinação do índice de peróxido do óleo

A determinação do índice de peróxido foi realizada conforme o método proposto pela AOAC (1997), onde em erlenmeyer de 250 mL, com auxílio de balança analítica pesou-se aproximadamente 5 g da amostra de óleo, adicionou-se 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:1 v/v) e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Posteriormente encaminhou-se o recipiente para repouso ao abrigo da luz por 5 minutos.

Após este período, adicionou-se 30 mL de água destilada, 1 mL de solução de amido (1 %) e realizou-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, anteriormente padronizada, até o desaparecimento da coloração azul claro.

A partir do volume gasto em cada titulação, calculou-se o índice de peróxido das amostras a partir da Equação 3.

$$IP = \frac{(A-B) \times N \times 1000}{P} \quad (3)$$

Em que:

IP = Índice de peróxido (meq.kg de amostra);

A = Volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação (mL);

B = Volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação do óleo sem tratamento (mL);

N = Normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

P = Massa de óleo (g).

Utilizando a Equação 4, calculou-se a porcentagem de redução de peróxido com base no índice de peróxido da amostra sem tratamento (branco) e da amostra após o tratamento.

$$\% R_{IP} = \frac{IP_{\text{inicial}} - IP_{\text{final}}}{IP_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

% R = Porcentagem de redução do índice de peróxido;

IP inicial = Índice de peróxido da amostra sem tratamento (branco) (meq.kg);

IP final = Índice de peróxido da amostra após tratamento (meq.kg).

3.6. Análise estatística

Após a realização dos testes propostos no planejamento experimental os resultados foram avaliados por meio de análise estatística, buscando identificar o efeito das variáveis independentes sobre as respostas, verificar suas significâncias por meio de análise de variância em um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$), obter os modelos matemáticos e as superfícies resposta e determinar as condições experimentais que propiciam resultados maximizados nos intervalos testados.

3.6.1. Função desejabilidade

Uma vez que as variáveis independentes apresentem efeito significativo sobre as respostas, a otimização das condições experimentais pode ser efetuada por meio da função desejabilidade, um modelo matemático utilizado para encontrar uma combinação de múltiplas variáveis que forneça as respostas desejadas (KUMAR; GOINDI, 2014; BUENO, 2008).

3.6.2. Cinética de adsorção

Nas condições experimentais referentes à temperatura, massa de adsorvente e agitação fornecidas pelos gráficos de desejabilidade para cada adsorvente, realizou-se a cinética de adsorção para o acompanhamento da redução

de acidez e peróxido, a qual foi avaliada em períodos pré-determinados de 0, 5, 10, 15, 20, 40, 80, 120, 180, 220, 300, 360, 420 e 480 minutos de adsorção, incluindo a amostra de óleo sem tratamento.

Os testes de cinética foram realizados em triplicada e as análises em duplicata em cada tratamento, obtendo-se assim as médias de cada tratamento e posteriormente de cada teste.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio de análise de fisissorção de N_2 obtiveram-se os parâmetros morfológicos de ambos materiais quanto a área superficial específica, volume e diâmetro de poros e isotermas de fisissorção de N_2 ; e caracterização textural e semi elementar da casca de arroz *in natura* e do carvão ativado a partir de análise de MEV/EDS. Os resultados obtidos nos testes de adsorção foram submetidos à análise estatística para avaliação da influência das variáveis independentes nas variáveis respostas e obtenção de superfícies respostas, além da desejabilidade e cinética do tratamento para a obtenção de valores maximizados quanto à redução de acidez e peróxidos de óleos residuais.

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1. Fisissorção de N_2

A partir da análise de fisissorção de N_2 obtiveram-se os valores de área superficial específica pelo método B.E.T (Brunauer, Emmet & Teller), volume e diâmetro de poros e as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 de ambos os materiais adsorventes.

Na Tabela 5, observam-se os valores referentes às amostras de carvão ativado e casca de arroz *in natura*.

Tabela 5 – Parâmetros morfológicos do carvão ativado e da casca de arroz

	Área superficial específica (S_{BET}) ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poros (BJH) ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)
Carvão ativado	564,410	0,090	2,0126
Casca de arroz	2,545	0,003	1,5547

Observa-se na Tabela 5, que a área superficial específica (B.E.T) do carvão ativado é de $564,410 m^2.g^{-1}$, valor próximo ao encontrado por Dhelipan et al. (2016) em carvão ativado sintetizado a partir de casca de laranja, que foi de $508,68 m^2.g^{-1}$. Segundo Brito et al. (2017) a natureza do material precursor do carvão e as

condições de síntese e ativação são alguns dos fatores que determinarão a estrutura de poros, área superficial e propriedades químicas do material.

Referente à área superficial específica da casca de arroz o valor obtido foi de $2,545 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tabela 5). Uzunov et al. (2012) obtiveram área de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o material *in natura* e valores entre 7 e $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avaliando diferentes temperaturas de pirólise do material. Segundo Walker Jr (1986) há a tendência do aumento da área superficial com a aplicação de tratamento térmico, que está relacionado à reorganização estrutural que ocorre em materiais carbonosos quando submetidos a elevadas temperaturas, levando à redução de poros e aumento da área. Já Liou (2004) apresentou um valor de $1,45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na análise da casca de arroz apenas enxaguada com água em temperatura ambiente. Dados da literatura indicam a variação deste parâmetro conforme o tipo de tratamento aplicado no material, o que explica a diferença nos valores encontrados.

Para o volume de poros do carvão ativado o valor correspondente foi de $0,090 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, inferior ao exposto por Zhao et al. (2015) que foi de $0,373 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ na análise de carvão ativado produzido a partir de fibras de bambu. Em geral um maior volume de poros é uma característica positiva para a adsorção de moléculas, entretanto, assim como para a área superficial específica, a temperatura, as condições de síntese e presença de componentes orgânicos voláteis no material precursor de preparo e ativação interferem neste parâmetro (TOUSANDI et al., 2016; LI et al., 2008).

O volume de poros da casca de arroz foi de $0,003 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, inferior ao também encontrado por Uzunov et al. (2012) ($0,229 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e por Heo e Park (2015) ($2,250 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Os resultados não concordantes podem estar relacionados por este ser um resíduo proveniente de cultura agrícola, com diferentes formas de cultivo, pré-tratamento (secagem e moagem) e granulometria.

Segundo Scaglioni e Badiale-Furlong (2016) a área superficial e o volume de poros do adsorvente têm influencia sobre a capacidade de adsorção, no entanto materiais que apresentem baixas áreas específicas e volume de poros, como é o caso da casca de arroz analisada, também podem atingir elevada capacidade de adsorção por meio de interações e ligações atribuídas a presença de grupos funcionais e sítios ativos em sua superfície.

Quanto à dimensão dos poros, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propõe uma classificação baseada no tipo e diâmetro de poros,

dividindo-os os três grupos. Nesta classificação os especificados como microporos possuem diâmetros abaixo de 2 nm, os mesoporos possuem intervalo de diâmetro entre 2 e 50 nm e os macroporos acima de 50 nm (McCUSKER et al., 2003).

De acordo com Newcombe et al. (1997) há a relação entre o tamanho do adsorvato e a dimensão do poro, e suscetibilidade dos compostos serem adsorvidos em poros de tamanhos compatíveis.

O diâmetro médio de poros do carvão ativado corresponde a 2,01 nm (Tabela 5), portanto classificado como um material mesoporoso, assim como o carvão ativado analisado por Zhang et al. (2016), que apresentou diâmetro de poros de 2,07 nm. Moléculas maiores e de maior peso molecular como pigmentos, corantes, materiais orgânicos naturais e ácidos graxos tendem a ser adsorvidas preferencialmente em meso e macroporos, como no caso do carvão ativado utilizado nos testes de adsorção do presente trabalho (GRABOWSKA; GRYGLEWICZ, 2007).

Já o diâmetro de poros da casca de arroz foi de 1,55 nm, o que faz com que conforme a classificação a IUPAC os poros caracterizados pertencem à classe dos microporos, que possuem diâmetro de poros entre 0 e 2 nm, favorecendo, em geral, a adsorção de moléculas menores.

A capacidade de adsorção de cada material, no caso de gases, está relacionada à temperatura e pressão, portanto quando a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante, é possível obter curvas denominadas de isotermas (RAVIKOVITCH et al., 2000).

Na Figura 4, observa-se a isoterma de fisissorção de N₂ do carvão ativado.

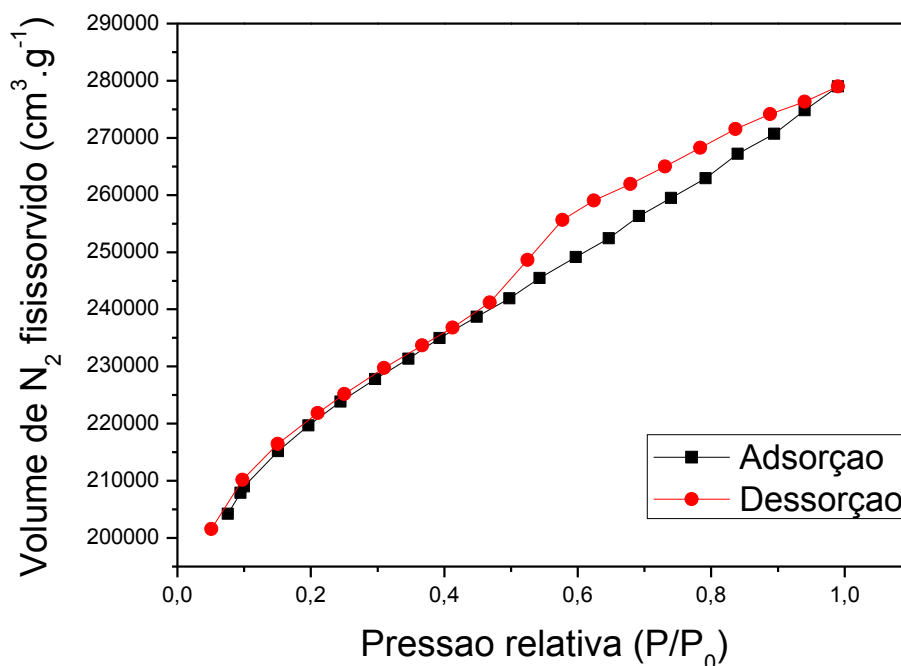


Figura 4 - Isotherma de fisissorção de N_2 do carvão ativado.

Conforme a classificação da IUPAC quanto aos tipos de isotermas de fisissorção de N_2 (Figura 1), as histereses da amostra de carvão ativado se enquadram na isoterma do tipo IV, como também concluído por Asuquo et al. (2017), referente a materiais mesoporosos, característica confirmada no valor correspondente à dimensão de poros (Tabela 5).

Segundo Chiang et al. (2001) o perfil das histereses está intimamente relacionado com a forma dos poros. O mesmo autor, assim como Marczewska et al. (2017) identificaram o carvão ativado como um material mesoporoso, e de acordo com Wang et al. (2010) o ciclo de histerese mais amplo em pressões relativas mais elevadas confirmam uma proporção significativa de mesoporos na porosidade total.

Na Figura 5, observa-se a isoterma de fisissorção de N_2 da casca de arroz.

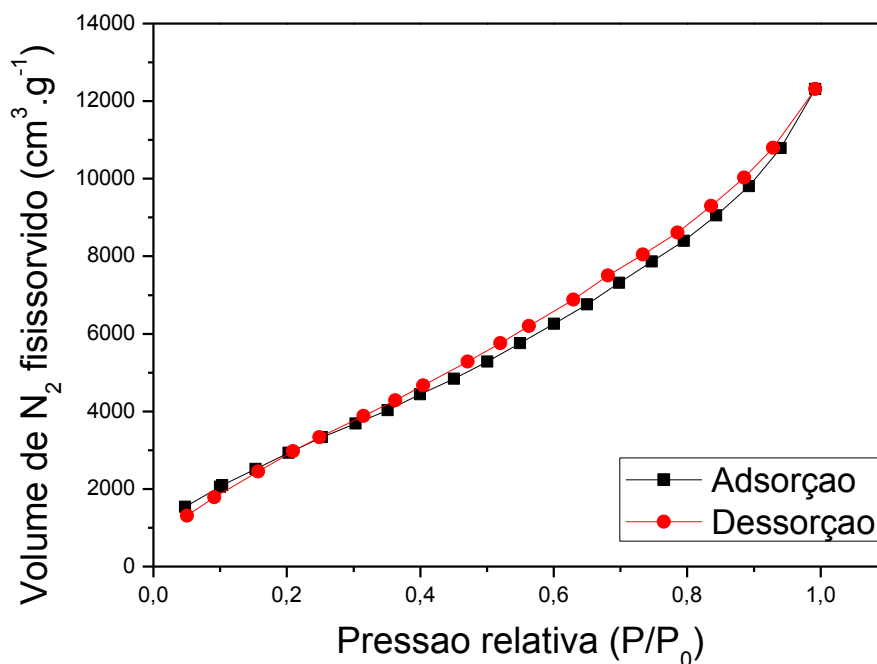


Figura 5 - Isotherma de fisissorção de N₂ da casca de arroz.

A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ da casca de arroz observada na Figura acima, em conformidade com a classificação da IUPAC apresentada na Figura 1, exibe padrão de isoterma do tipo II, típica de materiais macroporosos segundo Zeng et al. (2016). No entanto, o diâmetro de poros da casca de arroz analisada é de 1,55 nm enquadrando-a na classe dos materiais que possuem maior volume de microporos.

Kumagai et al. (2013) obtiveram isoterma similar, também classificada como do tipo II para amostra de carvão produzido a partir de casca de coco, porém, os autores identificaram no mesmo uma variedade de poros, incluindo micro, meso e macroporos, em diferentes porcentagens. Assim como no trabalho do autor citado acima, é possível que a casca de arroz possua além de microporos uma variedade no diâmetro de poros, explicando a isoterma obtida.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização textural e semi elementar dos materiais adsorventes foi realizada por meio da análise de MEV com sistema de EDS acoplado, fornecendo informações sobre a estrutura e compostos elementares presentes nos mesmos.

4.1.2.1. Carvão ativado

Nas Figuras 6 e 7, observam-se as micrografias obtidas na análise do carvão ativado em aumentos de 200 e 1000X.

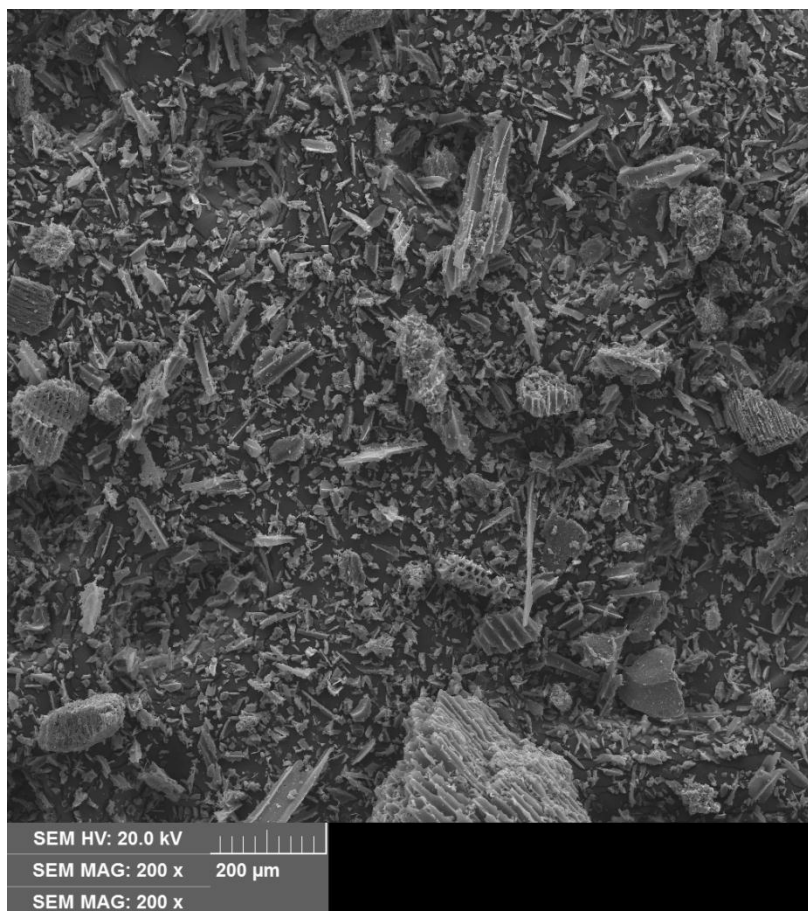


Figura 6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado em aumento de 200x.

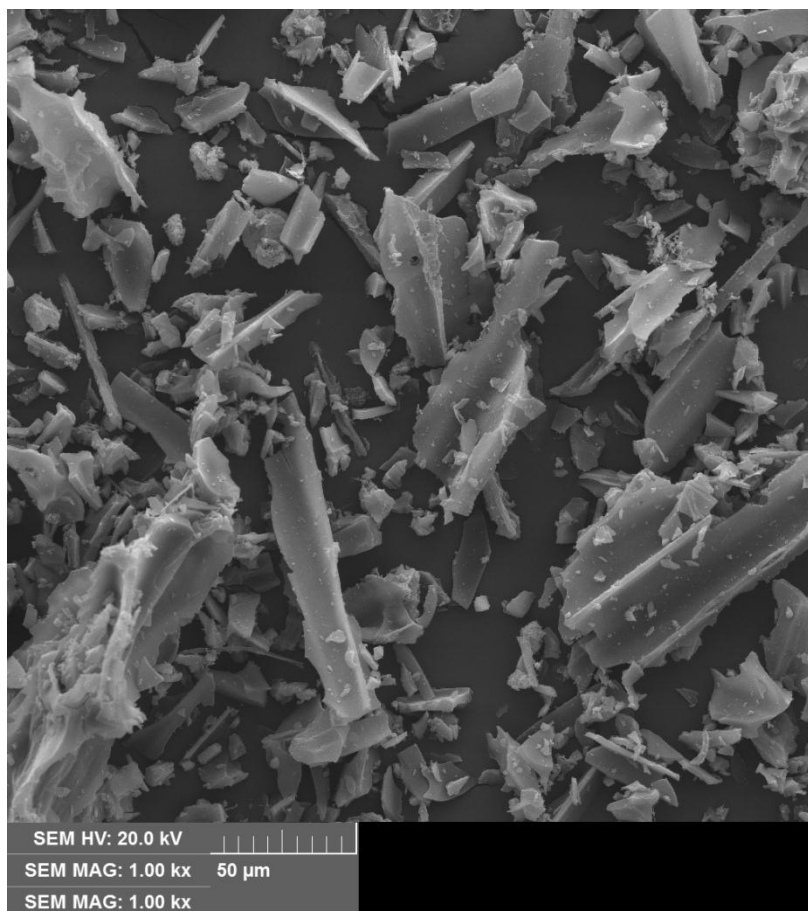


Figura 7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado em aumento de 1000x.

O carvão ativado em pó é proveniente da desaglomeração do carvão granular, resultando na obtenção de partículas heterogêneas e irregulares em relação à dimensão. Além disso, de acordo com Acharya et al. (2009) e Lalhruaitluanga et al. (2010) o mesmo é um material carbonáceo altamente poroso, e ambas características tanto de irregularidade quanto de porosidade podem ser observadas a Figura 6.

Na Figura 7, com aumento de 1000x, observa-se uma estrutura com filamentos finos e de diferentes diâmetros consoante ao constatado por Bae et al. (2003) na análise de carvão ativado para tratamento de água.

As cavidades visualizadas nas Figuras possivelmente são provenientes da evaporação de agentes químicos durante o processo de ativação do carvão, deixando poros, espaços vazios e irregulares, os quais contribuem para o aumento da capacidade de adsorção do material (DUAN et al., 2017; BELHAMDI et al., 2016).

Na Tabela 6, encontra-se o resultado análise de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) do carvão ativado.

Tabela 6 - Espectrometria de energia dispersiva do carvão ativado

Elementos	Massa (%)
C	93,84
O	5,81
Si	0,24
K	0,17
Ca	0,13
Total	100

O carbono é o elemento majoritário do carvão ativado utilizado no presente trabalho, com aproximadamente 94 % do total mássico do material (Tabela 6). O mesmo foi identificado por Zhang et al. (2009) porém em porcentagens variadas. Elementos como sílica (Si) e cálcio (Ca) também foram detectados em baixas porcentagens nos carvões analisados por Siamaki et al. (2011), além do oxigênio, que possivelmente está presente em grupos funcionais.

4.1.2.2. Casca de arroz

Nas Figuras 8 e 9, observam-se as microscopias obtidas na análise da casca de arroz *in natura*.

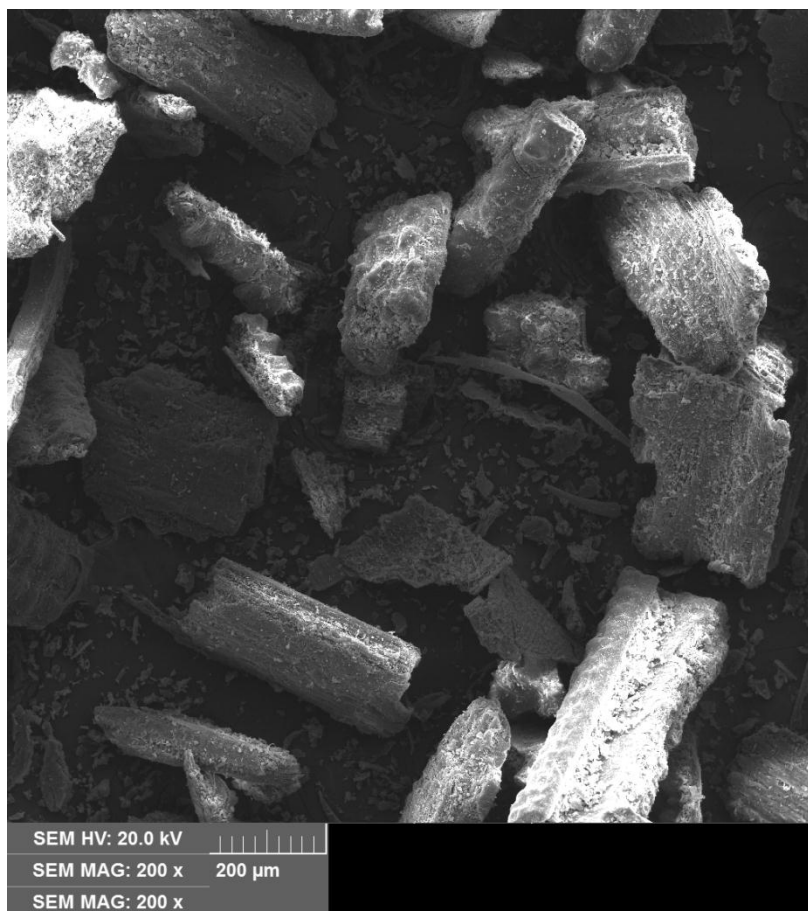


Figura 8 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz em aumento de 200x.

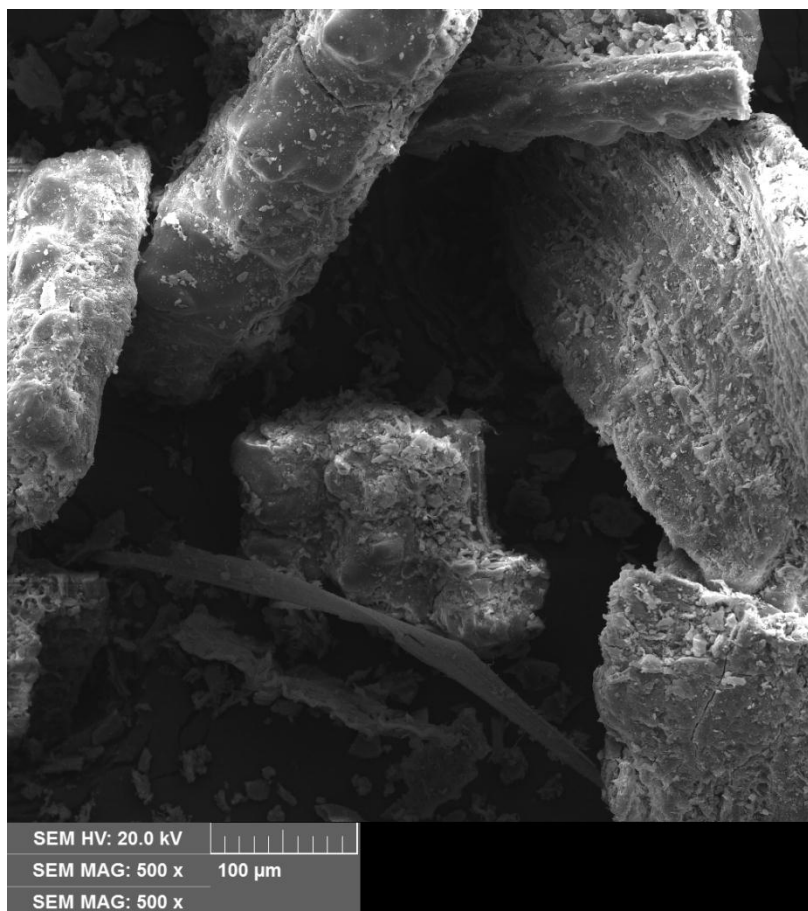


Figura 9 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz em aumento de 500x.

Conforme as Figuras 8 e 9, em termos de morfologia a casca de arroz possui grande heterogeneidade e partículas de diferentes dimensões e texturas, onde algumas apresentam-se mais lisas e outras rugosas, estrutura similar à exposta por Scaglioni e Furlong (2016). Os mesmos autores ainda destacam a morfologia de diferentes tamanhos de partícula e citam que os sulcos presentes na estrutura podem aumentar a capacidade de adsorção da casca de arroz em alguns casos.

As partículas apresentam composição elementar distintas, como visto nas diferentes tonalidades do material devido ao contraste químico. As partes mais claras possivelmente são compostas por silício, elemento mais pesado e presente em grande concentração na epiderme externa (Zhang et al., 2016). Já as partes mais escuras possivelmente são constituídas por carbono e oxigênio, elementos

que, de acordo com o EDS, estão presentes em maior porcentagem mássica no material.

Na Tabela 7, observa-se o EDS da casca de arroz *in natura*, confirmando a presença dos elementos citados acima e dos demais presentes no material.

Tabela 7 - Espectroscopia de energia dispersiva da casca de arroz

Elementos	Massa (%)
C	39,45
O	47,94
Si	13,08
K	0,19
Total	100

Em conformidade com a Tabela 7, os elementos químicos presentes em maior concentração na casca de arroz são carbono, oxigênio e silício, o que foi constatado também por Scaglioni e Furlong (2016) e Ding e Su (2012). Demais elementos em menores porcentagens variam conforme o tipo de solo e condições de cultivo da própria cultura.

Observa-se acima que a casca de arroz contém cerca de 13 % de silício, este elemento pode ligar-se com oxigênio para formar dióxido de silício (SiO_2), composto que de acordo com a literatura tem propriedades de adsorção (SEBBEN; PENDLETON, 2015).

4.2. Resultados da adsorção

4.2.1. Carvão ativado

Diferentes condições de massa de adsorvente, temperatura e agitação foram avaliadas nos testes de adsorção, para que por meio de análise estatística as melhores condições dessas variáveis para redução do índice de acidez e de peróxido do óleo residual fossem identificadas.

Na Tabela 8, encontra-se a matriz do planejamento obtida a partir de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com os valores reais e variáveis respostas dos testes de adsorção executados com o carvão ativado.

Tabela 8 - Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e resultados obtidos para redução de acidez e peróxido utilizando diferentes massas de adsorvente, temperatura e agitação com o carvão ativado

Testes	Valores Reais e Codificados			Variáveis Respostas	
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Massa de adsorvente (g)	Redução de Acidez (%)	Redução de Peróxido (%)
1	17 (-1)	95 (-1)	2,21 (-1)	33	5
2	23 (1)	95 (-1)	2,21 (-1)	37	11
3	17 (-1)	155 (1)	2,21 (-1)	45	8
4	23 (1)	155 (1)	2,21 (-1)	30	13
5	17 (-1)	155 (1)	3,41 (1)	32	10
6	23 (1)	95 (-1)	3,41 (1)	31	27
7	23 (-1)	155 (1)	3,41 (1)	42	12
8	15 (1)	155 (1)	3,41 (1)	43	31
9	25 (-1,68)	125 (0)	2,81 (0)	55	16
10	20 (1,68)	125 (0)	2,81 (0)	41	14
11	20 (0)	50 (-1,68)	2,81 (0)	41	26
12	20 (0)	200 (1,68)	2,81 (0)	57	18
13	20 (0)	125 (0)	0,33 (-1,68)	15	11
14	20 (0)	125 (0)	4,95 (1,68)	46	21
15	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	16	6
16	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	15	6
17	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	16	7

Observam-se na Tabela 8, os percentuais de redução de acidez e peróxidos em função das variáveis independentes, obtendo-se reduções entre 15 e 57 % da acidez de óleos residuais (testes 12 e 13) e entre 5 e 31 % de redução de peróxido (testes 1 e 8), utilizando o carvão ativado como material adsorvente.

Para verificar a influência estatística das variáveis nos níveis e intervalos testados sobre as variáveis respostas, os dados foram analisados por meio de gráficos de pareto e análise de variância.

4.2.1.1. Influência das variáveis independentes na redução do índice de acidez

A partir dos dados apresentados na Tabela 8, gerou-se o gráfico de Pareto observado na Figura 10, que ilustra a influência das variáveis independentes sobre a redução do índice de acidez em um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

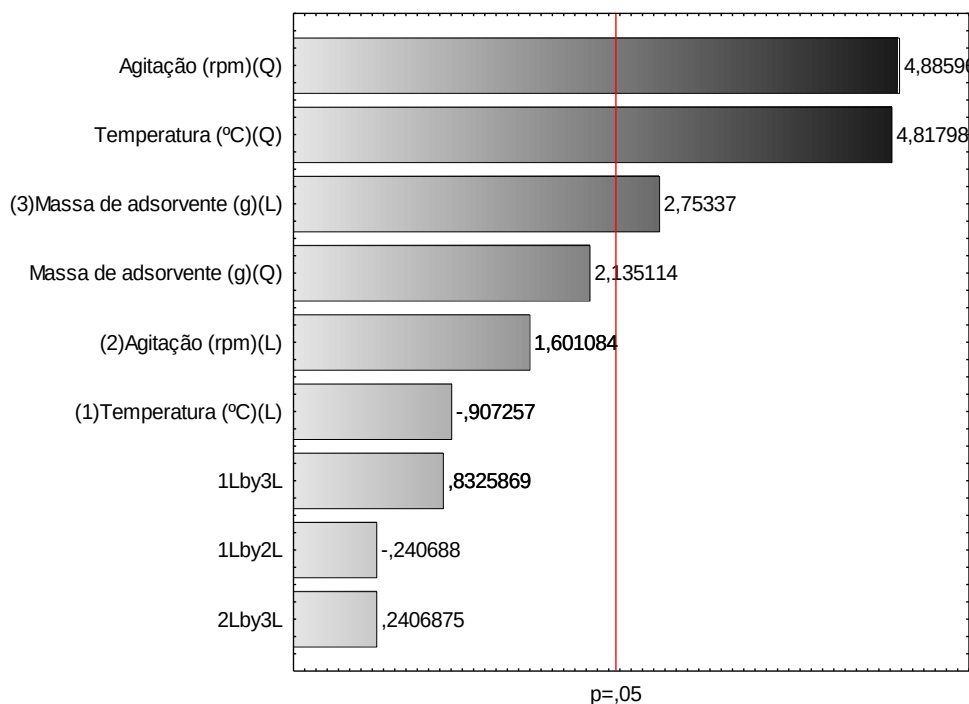


Figura 10 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de acidez utilizando carvão ativado.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 10), as variáveis que apresentaram efeito significativo para a redução de acidez do óleo residual utilizando carvão ativado foram à agitação e temperatura na forma quadrática e a massa de adsorvente em sua forma linear, para um nível de 5 % de significância.

Por meio da Análise de Variância (ANOVA), observada na Tabela 9, o modelo mostra concordância significativa para temperatura e agitação (quadráticas) e massa de adsorvente (linear), uma vez que $p_{\text{valor}} < 0,05$, com coeficiente de regressão de 86 %.

Tabela 9 – Análise de variância da redução de acidez utilizando carvão ativado

	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
(1)Temperatura (°C)(L)	1	44,461	44,461	0,82311	0,394430	0,86826
Temperatura (°C)(Q)	1	1253,847	1253,847	23,21295	0,001926	
(2)Agitação (rpm)(L)	1	138,466	138,466	2,56347	0,153392	
Agitação (rpm)(Q)	1	1289,450	1289,450	23,87206	0,001782	
(3)Massa de adsorvente (g)(L)	1	409,490	409,490	7,58104	0,028366	
Massa de adsorvente (g)(Q)	1	246,239	246,239	4,55871	0,070139	
1L by 2L	1	3,129	3,129	0,05793	0,816695	
1L by 3L	1	37,443	37,443	0,69320	0,432562	
2L by 3L	1	3,129	3,129	0,05793	0,816695	
Erro	7	378,105	54,015			
Total SS	16	2870,000				

Verificou-se que os modelos são válidos no intervalo de 95 % de confiança, o que os torna passíveis de serem usados para estimar valores de resposta quanto à redução de acidez utilizando o carvão ativado com base na relação da temperatura e agitação, conforme observado na Figura 11, seguida pela equação do modelo (Equação 5).

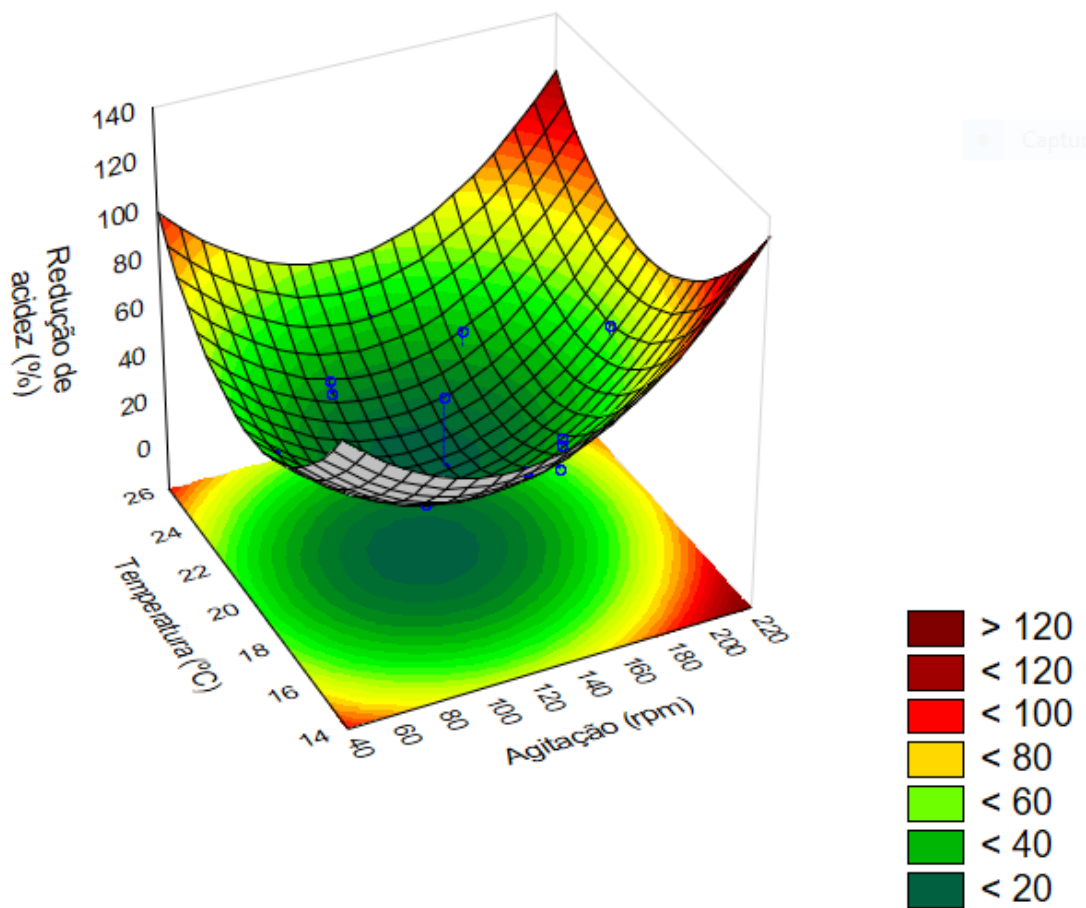


Figura 11 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da temperatura e agitação utilizando carvão ativado.

$$z = 697,87 - 54,949 \times y + 1,2881 \times y^2 - 1,3096 \times x + 0,0058 \times x^2 - 0,0077 \times y \times x + 1,3321 \times 2,81 \times y + 0,0384 \times 2,81 \times x - 92,895 \quad (5)$$

Em concordância com a Figura 11, que relaciona a temperatura com a massa de adsorvente, os pontos extremos (máximos e mínimos) tanto da temperatura quanto da agitação proporcionam ao processo em questão valores superiores de redução de acidez, como no caso do teste 12 que atingiu uma redução de acidez de 57 %, conduzido em 20 °C e 200 rpm (Tabela 8).

Zahoor (2011) constatou que a temperatura e a agitação também influenciaram na adsorção utilizando carvão ativado, verificando que com o aumento da velocidade de agitação e a diminuição da temperatura obtiveram-se taxas superiores de adsorção, o que se deve à redução da resistência do transporte do adsorvato e maior difusão entre as moléculas e os poros do adsorvente, e

diminuição e da solubilidade, promovendo a maior interação entre as moléculas (ZHU et al., 2016).

Na Figura 12, visualiza-se a relação entre a massa de adsorvente e a agitação na redução de acidez do óleo residual utilizando o carvão ativado como material adsorvente e em seguida a Equação do modelo (Equação 6).

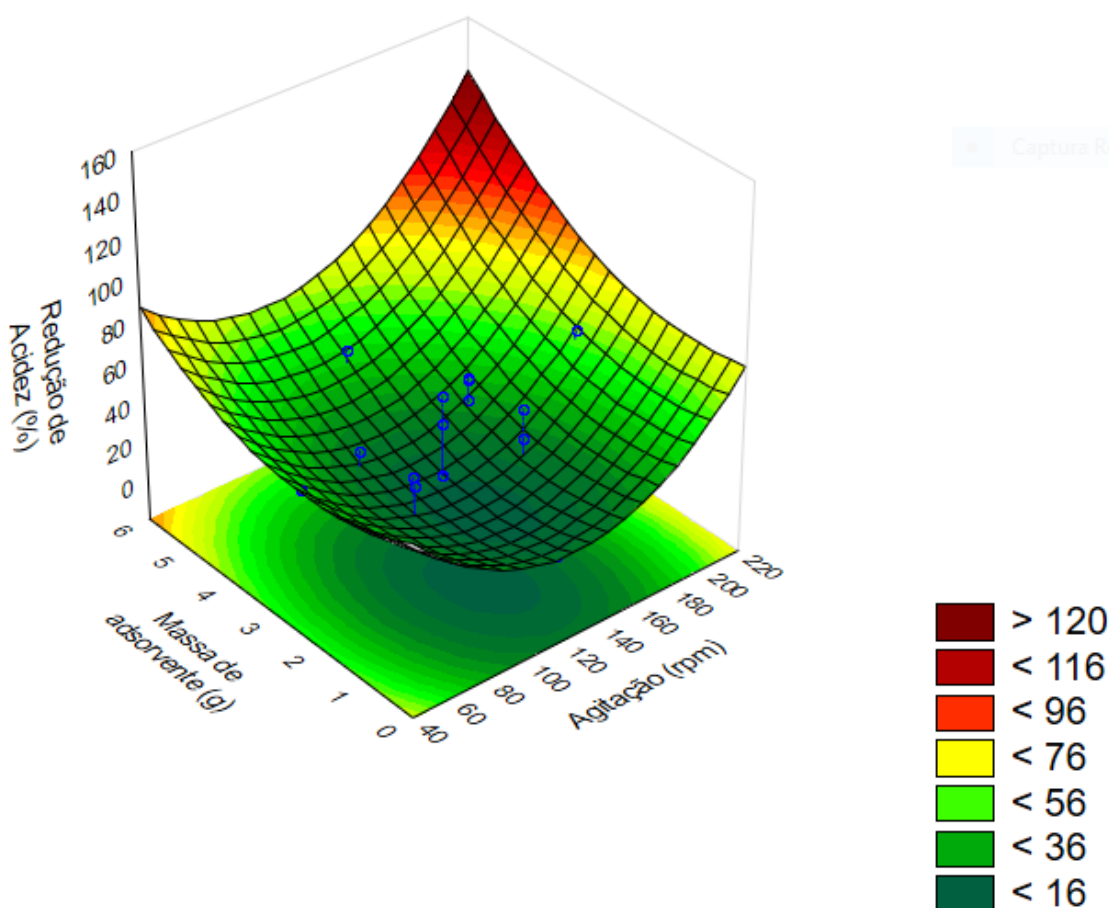


Figura 12 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da massa de adsorvente e agitação utilizando carvão ativado.

$$z = 697,87 - 1,3096 \times x + 0,0058 \times x^2 - 40,423 \times y + 2,6208 \times y^2 - 0,0077 \times 20,00 \times x + 1,3327 \times 20,00 \times y + 0,0389 \times x \times y - 583,76 \quad (6)$$

Observa-se na Figura 12, que máximas condições de agitação juntamente com máxima massa de adsorvente propiciam maior redução de acidez. Em pesquisa realizada por Garg et al. (2004), os autores avaliaram diferentes massas de adsorvente e notaram o aumento da adsorção simultâneo ao aumento da dose de

adsorvente. Os mesmos citam que isso pode ser atribuído ao aumento da área superficial de adsorvente e da disponibilidade de locais específicos de adsorção.

A superfície resposta relacionada à redução da acidez em função da massa de carvão ativado e temperatura pode ser observada na Figura 13, acima da Equação do modelo (Equação 7), utilizada para estimar a redução de acidez nos intervalos testados.

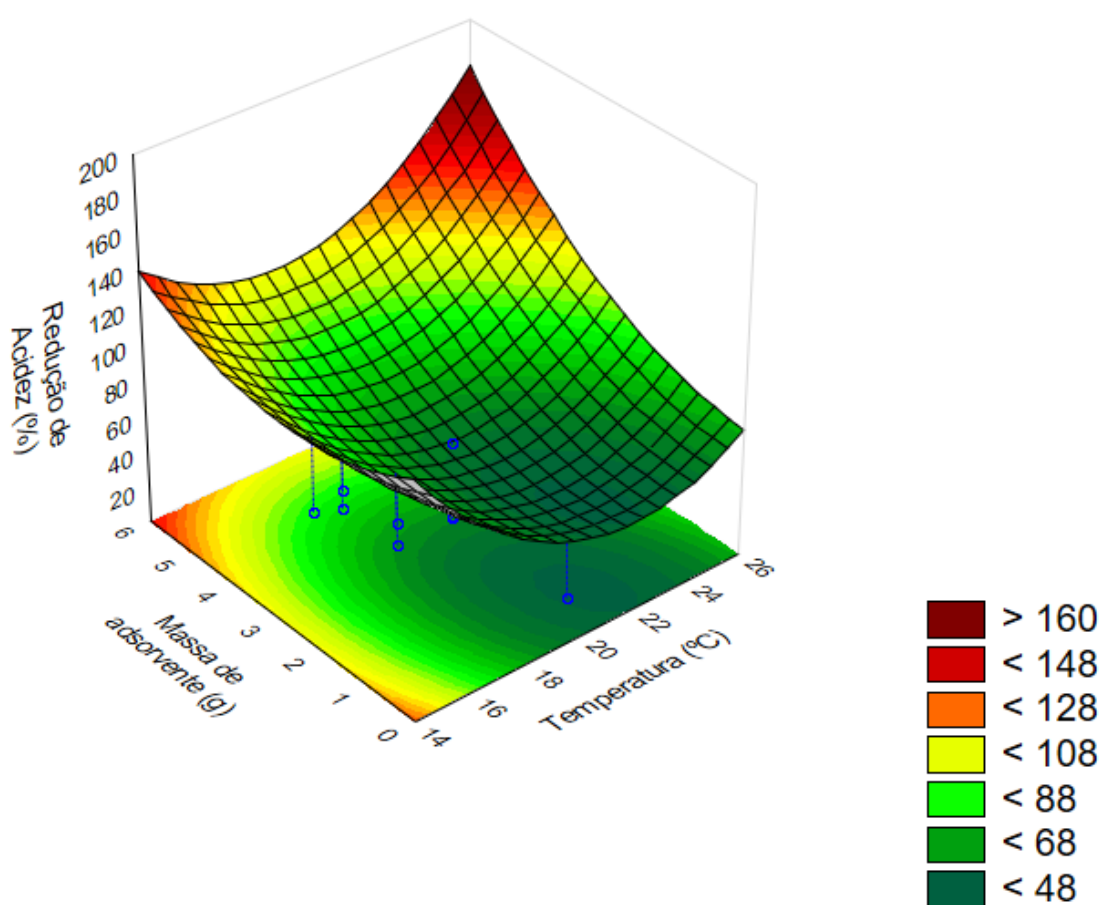


Figura 13 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da massa de adsorvente e temperatura utilizando carvão ativado.

$$z = 697,87 - 54,949 \times x + 1,2881 \times x^2 - 40,423 \times y + 2,6208 \times y^2 - 0,0077 \times 200,00 \times x + 1,3321 \times x \times y + 0,0384 \times 200,00 \times y - 30,626 \quad (7)$$

Semelhante ao visualizado em todas as superfícies apresentadas, na Figura 13, observa-se que quanto à relação entre massa de carvão ativado e temperatura, a menor condição de temperatura e máxima de massa de adsorvente favorecem a adsorção de ácidos graxos livres no tratamento do óleo residual, onde os testes 7 e

14 confirmam tal afirmação com reduções de 42 e 46 % e condições de 17 e 20 °C e 3,41 e 4,95 g de adsorvente, respectivamente. Ainda de acordo com a superfície de resposta, condições mais extremas de massa de carvão ativado e de temperatura também podem proporcionar bons resultados ao processo, observado no teste 8 que apresentou 43 % de redução conduzido à 23 °C e com 3,41 g de adsorvente.

4.2.1.2. Influência das variáveis independentes na redução do índice de peróxido

Baseado nos dados apresentados na Tabela 8, gerou-se o gráfico de Pareto observado na Figura 14, demonstrando a influência da massa de adsorvente, temperatura e agitação nos intervalos testados, sobre a redução do índice de peróxido do óleo residual em um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

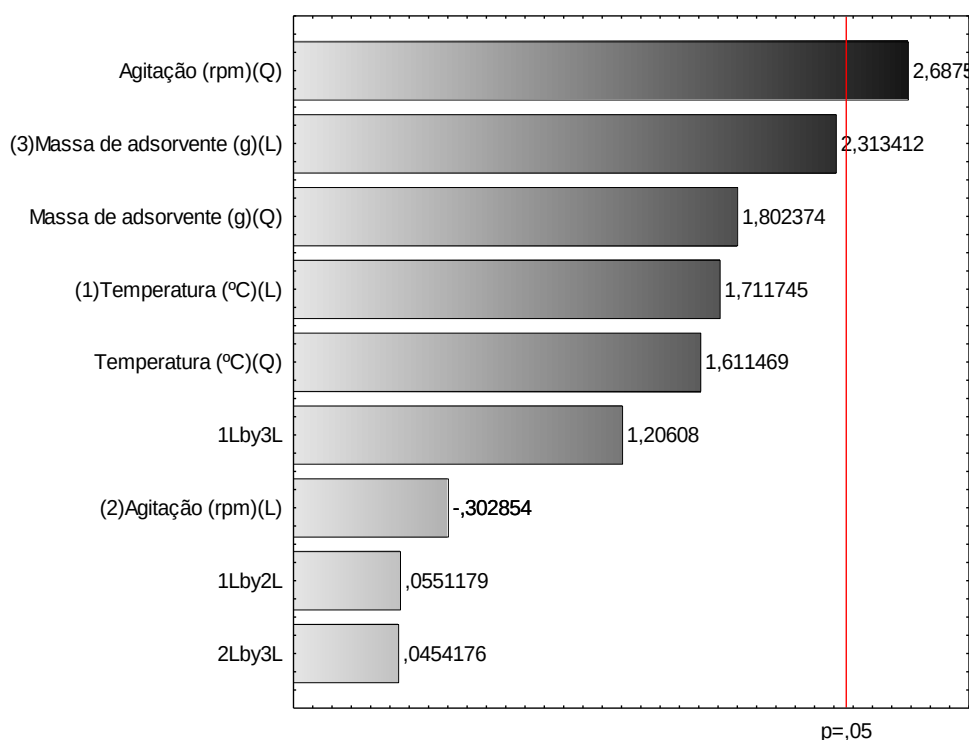


Figura 14 - Gráfico de Pareto para a redução de índice de peróxido utilizando carvão ativado.

Observa-se na Figura 14, que apenas a agitação em sua forma quadrática apresentou efeito significativo em um nível de 5 % de significância para a redução de índice de peróxido do óleo residual utilizando o carvão ativado como material adsorvente.

Por meio da Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 10), o modelo mostra concordância significativa para a agitação em sua forma quadrática, sendo válida em um intervalo de 95 % de confiança uma vez que $p_{\text{valor}} < 0,05$, com coeficiente de regressão de 71 %.

Tabela 10 - Análise de variância da redução de peróxido utilizando carvão ativado

	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
(1)Temperatura (°C)(L)	1	118,704	118,7043	2,930070	0,130678	0,71728
Temperatura (°C)(Q)	1	105,204	105,2040	2,596833	0,151113	
(2)Agitação (rpm)(L)	1	3,716	3,7158	0,091720	0,770803	
Agitação (rpm)(Q)	1	292,611	292,6110	7,222744	0,031198	
(3)Massa de adsorvente (g)(L)	1	216,818	216,8176	5,351876	0,053915	
Massa de adsorvente (g)(Q)	1	131,607	131,6068	3,248552	0,114486	
1L by 2L	1	0,123	0,1231	0,003038	0,957585	
1L by 3L	1	58,931	58,9305	1,454628	0,266965	
2L by 3L	1	0,084	0,0836	0,002063	0,965043	
Error	7	283,587	40,5124			
Total SS	16	1003,059				

Diante disso, o modelo é passível de ser utilizado para estimar a redução do índice de peróxido a partir da superfície resposta com base na relação entre a massa de adsorvente e a agitação nos intervalos testados, como observado na Figura 15, juntamente com o modelo matemático demonstrado na Equação 8.

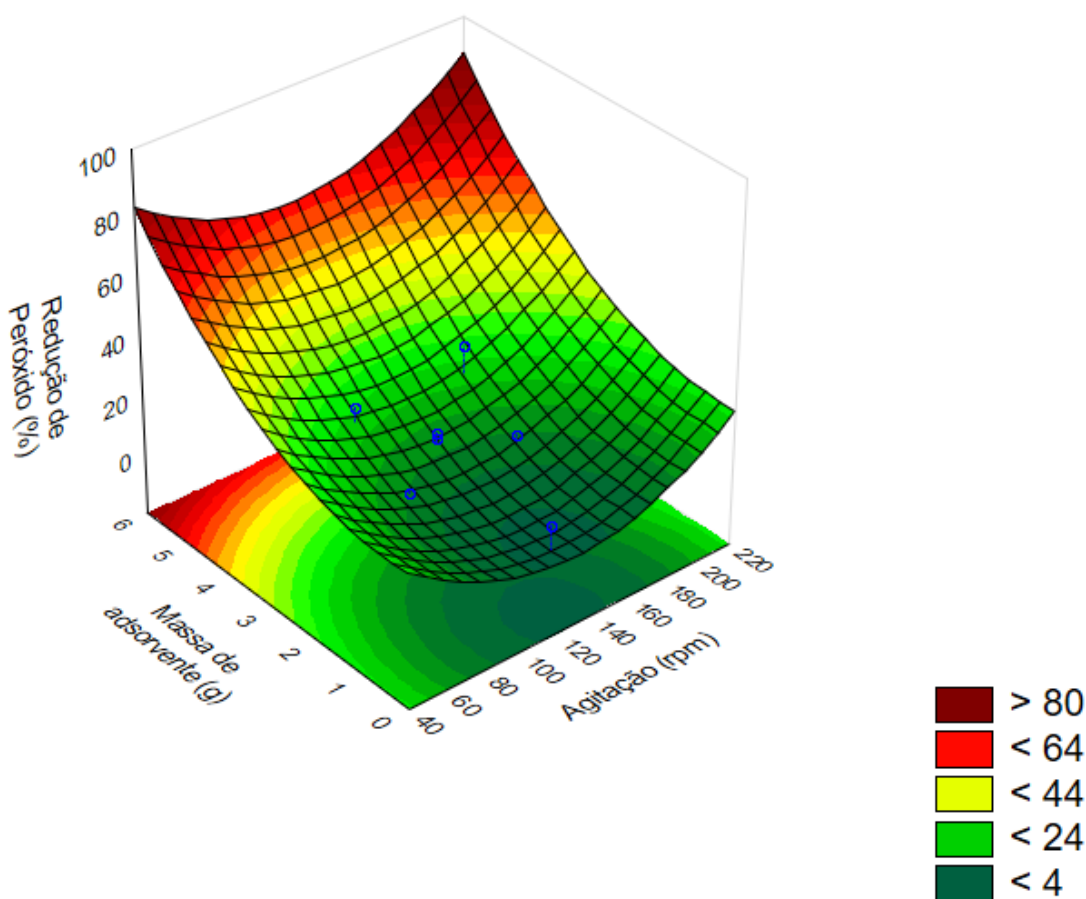


Figura 15 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e agitação utilizando carvão ativado.

$$z = 283,59 - 0,7515 \times x + 0,0027 \times x^2 - 40,793 \times y + 1,9160 \times y^2 + 0,0015 \times 23,00 \times x + 1,6711 \times 23,00 \times y + 0,0063 \times x \times y - 234,10 \quad (8)$$

Conforme a superfície resposta acima, condições máximas de massa de carvão ativado simultaneamente a máximas ou mínimas agitações resultam na maior redução de índice de peróxido de óleos residuais. Condizente a isso, obtiveram-se reduções de 27 e 31 % nos testes 6 (95 rpm; 3,41 g) e 8 (155 rpm; 3,41 g), respectivamente.

4.2.1.3. Desejabilidade do tratamento de óleo residual utilizando carvão ativado

Após verificar que as variáveis independentes apresentam efeito significativo em um nível de 5 % de significância sobre a redução de índice de acidez e peróxido de óleos residuais utilizando o carvão ativado, com a finalidade de encontrar os

valores das variáveis independentes que maximizem as reduções das variáveis respostas aplicou-se a função de desejabilidade, cujo objetivo é determinar a partir de transformações matemáticas os níveis dos fatores que induzam o melhor conjunto de respostas.

Na Figura 16, observam-se os gráficos da função desejabilidade para redução de índice de acidez e peróxido com carvão ativado.

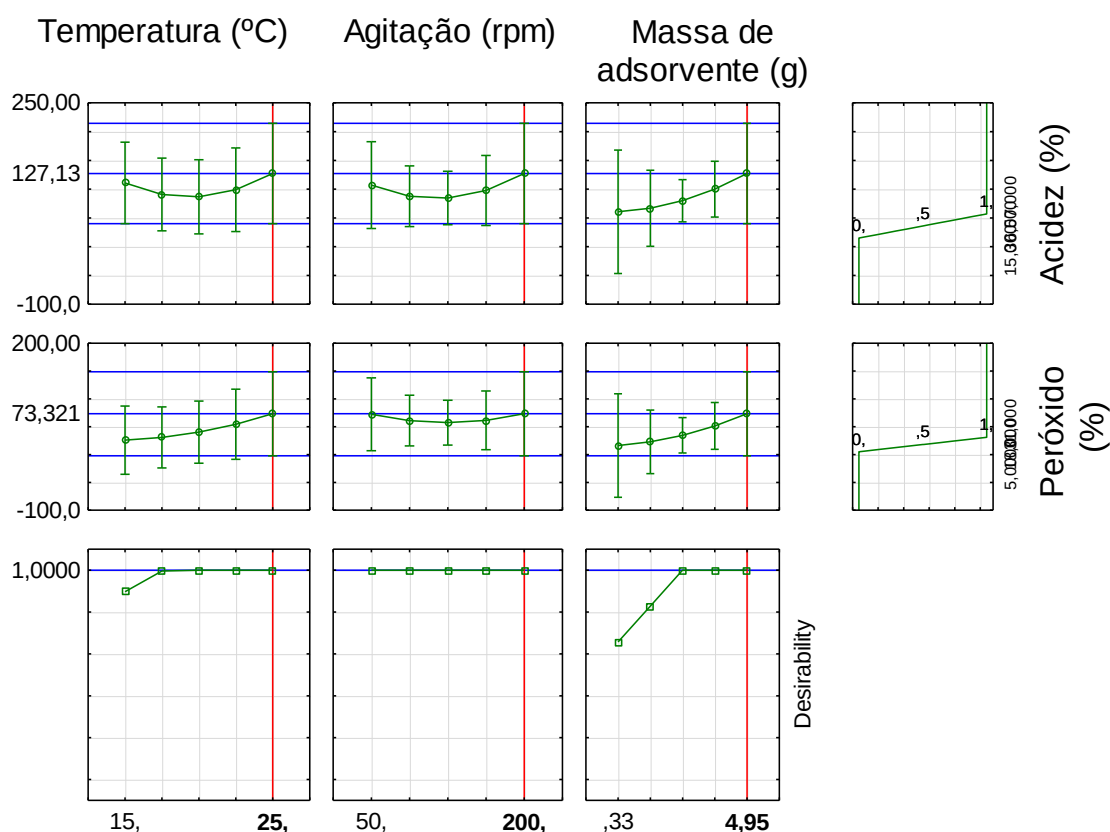


Figura 16 - Gráficos de desejabilidade do tratamento de óleo residual com carvão ativado.

De acordo com os gráficos de desejabilidade (Figura 16), para a maximização simultânea das variáveis respostas analisadas as condições experimentais referentes à temperatura, agitação e massa de adsorvente no tratamento de óleos residuais com carvão ativado, nos intervalos testados, são de 25 °C; 200 rpm e 4,95 g de adsorvente.

4.2.2. Casca de arroz

Nos ensaios de adsorção realizados com a casca de arroz também avaliou-se por meio de análise estatística as melhores condições experimentais de temperatura, massa de adsorvente e agitação para a redução de acidez e peróxido dentre os intervalos testados.

Na Tabela 11, observa-se a matriz do planejamento obtida a partir de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com os valores reais e variáveis respostas dos testes de adsorção executados com a casca de arroz.

Tabela 11 - Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores reais e resultados obtidos para redução de acidez e peróxido utilizando diferentes massas de adsorvente, temperatura e agitação com a casca de arroz

Testes	Valores Reais e Codificados			Variáveis Respostas	
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Massa de adsorvente (g)	Redução de Acidez (%)	Redução de Peróxido (%)
1	17 (-1)	95 (-1)	2,21 (-1)	25	17
2	23 (1)	95 (-1)	2,21 (-1)	20	11
3	17 (-1)	155 (1)	2,21 (-1)	11	10
4	23 (1)	155 (1)	2,21 (-1)	23	6
5	17 (-1)	155 (1)	3,41 (1)	31	9
6	23 (1)	95 (-1)	3,41 (1)	25	15
7	23 (-1)	155 (1)	3,41 (1)	31	12
8	15 (1)	155 (1)	3,41 (1)	19	27
9	25 (-1,68)	125 (0)	2,81 (0)	28	12
10	20 (1,68)	125 (0)	2,81 (0)	24	6
11	20 (0)	50 (-1,68)	2,81 (0)	10	7
12	20 (0)	200 (1,68)	2,81 (0)	31	9
13	20 (0)	125 (0)	0,33 (-1,68)	21	6
14	20 (0)	125 (0)	4,95 (1,68)	31	16
15	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	35	9
16	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	37	10
17	20 (0)	125 (0)	2,81 (0)	36	10

Observa-se na Tabela 11, que utilizando a casca de arroz *in natura* como adsorvente no tratamento de óleos residuais os percentuais de redução de acidez variaram entre 10 % (teste 11) e 37 % (teste 16), enquanto a redução de peróxidos variou entre 6 e 27 % (testes 4 e 8).

Para verificar a influência estatística das variáveis nos níveis e intervalos testados sobre as variáveis respostas, os dados foram analisados por meio de gráficos de pareto e análise de variância.

4.2.2.1. Influência das variáveis independentes na redução índice de acidez

Fundamentado nos dados apresentados na Tabela 11, gerou-se o gráfico de Pareto (Figura 17), para a verificação da influência das variáveis independentes sobre a redução índice de acidez do óleo residual em um intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

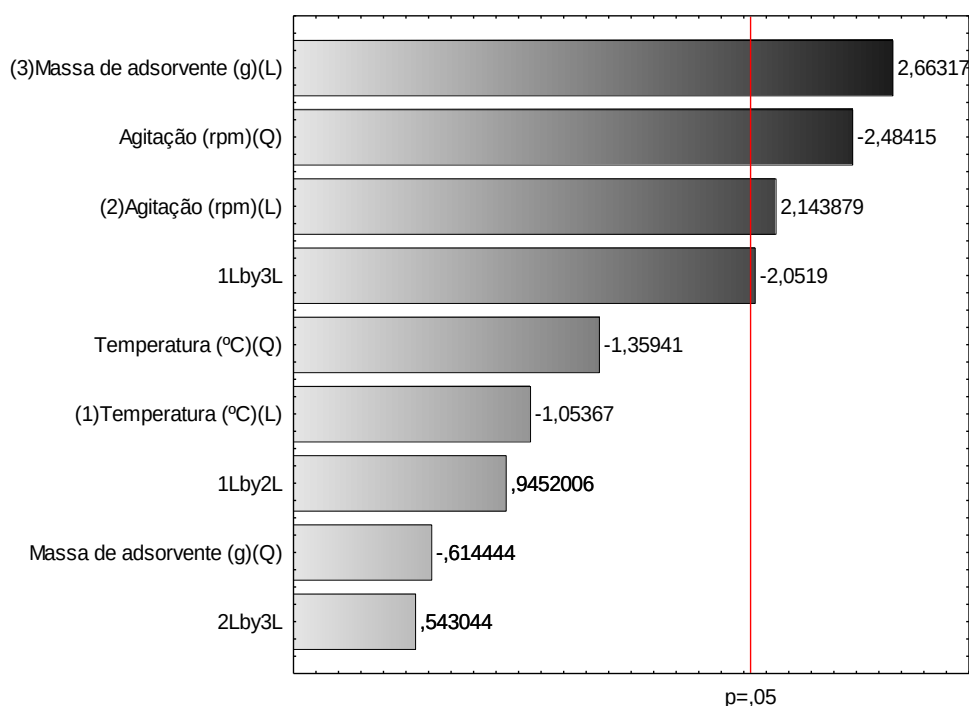


Figura 17 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de acidez utilizando casca de arroz.

Observa-se na Figura 17, que a massa de adsorvente (linear), a agitação (linear e quadrática) e a interação entre a temperatura e a massa de adsorvente foram as variáveis que apresentaram efeito significativo em um nível de 5 % de significância para a redução do índice de acidez com a casca de arroz como adsorvente.

A partir da Análise de Variância (ANOVA), (Tabela 12), constata-se que o modelo mostra concordância significativa para agitação (linear e quadrática), massa de adsorvente (linear) e interação entre temperatura e massa de adsorvente uma vez que para todas $p_{\text{valor}} < 0,05$, com coeficiente de regressão (R^2) de 46 %.

Tabela 12 - Análise de variância da redução de acidez utilizando casca de arroz

	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
(1)Temperatura (°C)(L)	1	38,892	38,8924	1,110227	0,299253	0,46757
Temperatura (°C)(Q)	1	64,737	64,7373	1,848000	0,182711	
(2)Agitação (rpm)(L)	1	161,010	161,0101	4,596216	0,039069	
Agitação (rpm)(Q)	1	216,177	216,1765	6,171003	0,017919	
(3)Massa de adsorvente (g)(L)	1	248,458	248,4577	7,092504	0,011619	
Massa de adsorvente (g)(Q)	1	13,226	13,2257	0,377542	0,542896	
1L by 2L	1	31,297	31,2969	0,893404	0,351036	
1L by 3L	1	147,492	147,4916	4,210314	0,047719	
2L by 3L	1	10,331	10,3305	0,294897	0,590541	
Error	35	1226,086	35,0310			
Total SS	44	2302,800				

Os modelos são válidos no intervalo de 95 % de confiança, sendo que $p_{\text{valor}} < 0,05$, tornando-os passíveis de serem utilizados para estimar os valores referentes à redução de acidez do óleo residual a partir de superfícies reposta.

Na Figura 18, encontra-se a superfície resposta da redução de índice de acidez em função da agitação e massa de adsorvente utilizando casca de arroz, e em seguida a Equação do modelo (Equação 9).

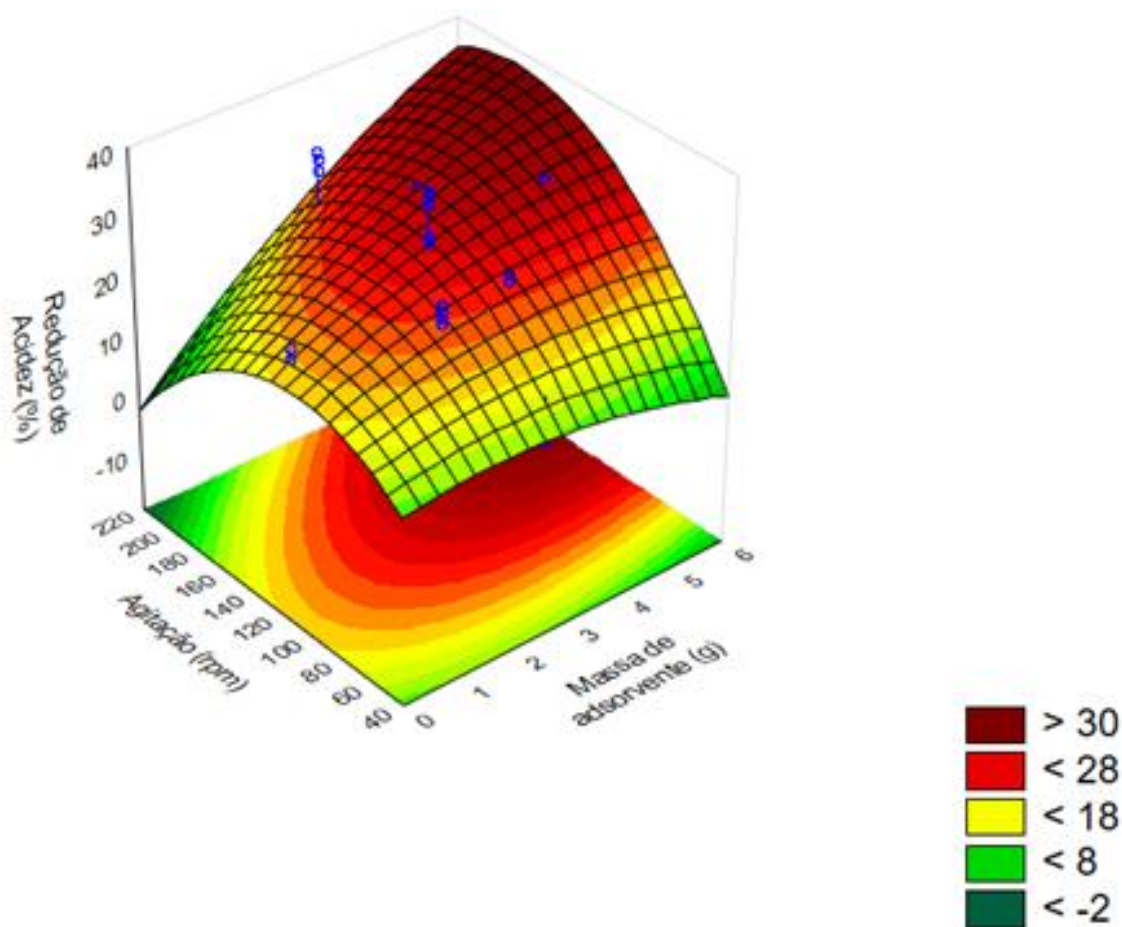


Figura 18 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da agitação e massa de adsorvente utilizando casca de arroz.

$$z = -131,20 + 0,0763 \times y - 0,0017 \times y^2 + 30,472 \times x - 0,4181 \times x^2 + 0,0141 \times 20,00 \times y - 1,53 \times 20,00 \times x + 0,0450 \times y \times x + 130,30 \quad (9)$$

A superfície resposta visualizada acima indica que a redução da acidez tende a ser mais elevada com o aumento da massa de adsorvente e da agitação, alcançando o melhor resultado nas condições máximas dessas duas variáveis independentes, conforme observado nos ensaios 5 (conduzido em 155 rpm e com 3,41 g) e 11 (50 rpm e 2,81 g), em que as reduções de acidez foram de 31 e 10 %, respectivamente, em concordância ao explícito na Figura 18.

Na Figura 19, há a superfície resposta da redução de índice de acidez em função da temperatura e massa de adsorvente utilizando casca de arroz, seguida da Equação do modelo (Equação 10).

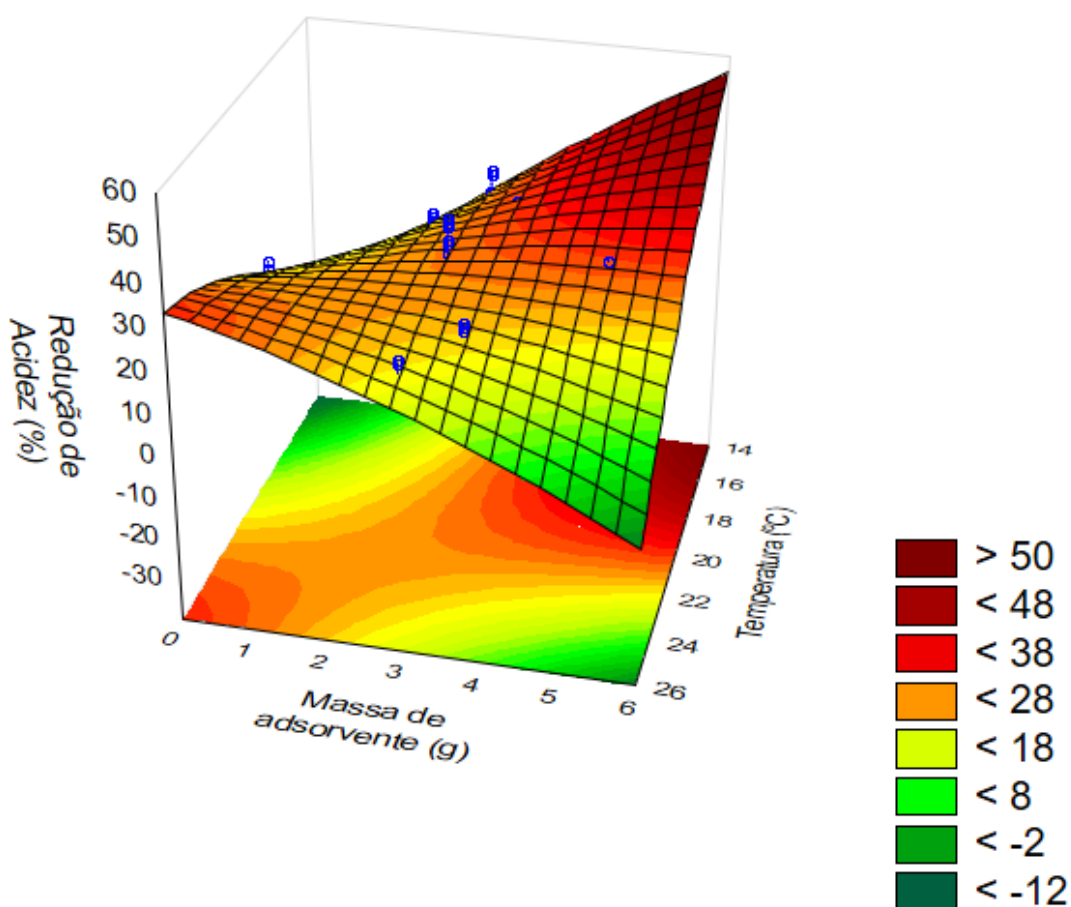


Figura 19 - Superfície resposta da redução de índice de acidez em função da temperatura e massa de adsorvente utilizando casca de arroz.

$$z = -131,20 + 10,842 \times y - 0,2164 \times y^2 + 30,427 \times x - 0,4181 \times x^2 + 0,0141 \times 125,00 \times y - 1,5300 \times y \times x + 0,0450 \times 125,00 \times x - 16,471 \quad (10)$$

Com base na Figura 19, conclui-se que condições do ponto central à máxima massa de casca de arroz, simultâneo a máximas temperaturas testadas proporcionam maiores reduções de acidez. Condizente a isso, observa-se o resultado do teste 16, conduzido em 20 °C e ponto central de massa de adsorvente (2,81 g), o qual apresentou uma das maiores reduções de acidez utilizando a casca de arroz, com percentual 37 %. Assim como mínimas condições de temperatura e de massa de adsorvente, visualizadas no teste 1 (17 °C; 2,21 g) com redução de 25 % da acidez do óleo residual.

Segundo Crini et al. (2007), o aumento da adsorção com o incremento da massa de adsorvente pode ocorrer devido à disponibilidade de área superficial e

locais específicos para adsorção, enquanto a temperatura influencia nas interações entre adsorvato e adsorvente e na conformação das moléculas a serem adsorvidas nos poros ou superfície (WISNIEWSKA, 2011).

4.2.2.2. Influência das variáveis independentes na redução índice de peróxido

Para avaliar a influencia da massa de adsorvente, agitação e temperatura na adsorção com casca de arroz para redução do índice de peróxido de óleos residuais, baseado nos dados da Tabela 11, gerou-se o gráfico de Pareto visualizado na Figura 20.

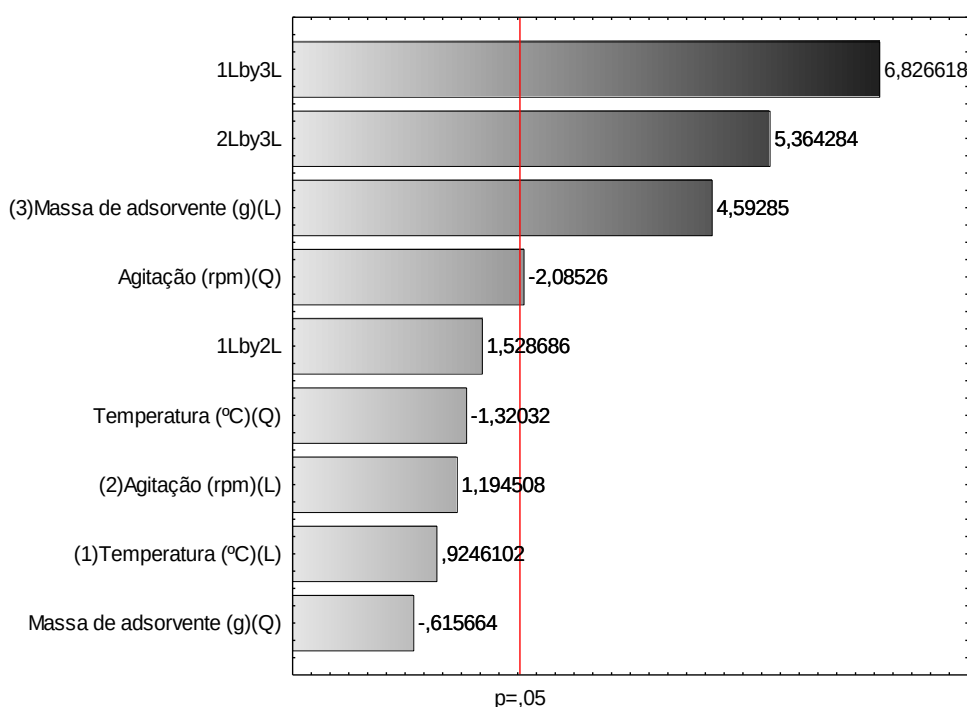


Figura 20 - Gráfico de Pareto para a redução do índice de peróxido utilizando casca de arroz.

A massa de adsorvente em sua forma linear, a agitação quadrática e as interações entre temperatura e massa de adsorvente e agitação e massa de adsorvente, apresentaram efeito significativo a um nível de 5 % de significância na redução do índice de peróxido.

Na Análise de Variância (ANOVA), presente na Tabela 13, verifica-se que os modelos são válidos no intervalo de 95 % de confiança, onde tanto para as interações quanto para as variáveis citadas $p_{\text{valor}} < 0,05$, com coeficiente de

regressão de aproximadamente 77 %. Sendo assim, os modelos são válidos para que se estime os valores de redução de peróxido com base nas superfícies resposta.

Tabela 13 - Análise de variância da redução de peróxido utilizando casca de arroz

	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
(1)Temperatura (°C)(L)	1	7,875	7,8747	0,85490	0,361500	0,76279
Temperatura (°C)(Q)	1	16,057	16,0575	1,74326	0,195296	
(2)Agitação (rpm)(L)	1	13,143	13,1430	1,42685	0,240312	
Agitação (rpm)(Q)	1	40,053	40,0532	4,34832	0,044404	
(3)Massa de adsorvente (g)(L)	1	194,303	194,3034	21,09427	0,000055	
Massa de adsorvente (g)(Q)	1	3,491	3,4914	0,37904	0,542100	
1L by 2L	1	21,525	21,5255	2,33688	0,135331	
1L by 3L	1	429,267	429,2667	46,60272	0,000000	
2L by 3L	1	265,057	265,0571	28,77554	0,000005	
Error	35	322,392	9,2112			
Total SS	44	1359,111				

Nas Figuras abaixo, observam-se as superfícies resposta da redução de índice de peróxido utilizando a casca de arroz em função da massa de adsorvente e temperatura (Figura 21), e da massa de adsorvente e agitação (Figura 22), seguidas das Equações dos modelos (Equações 11 e 12).

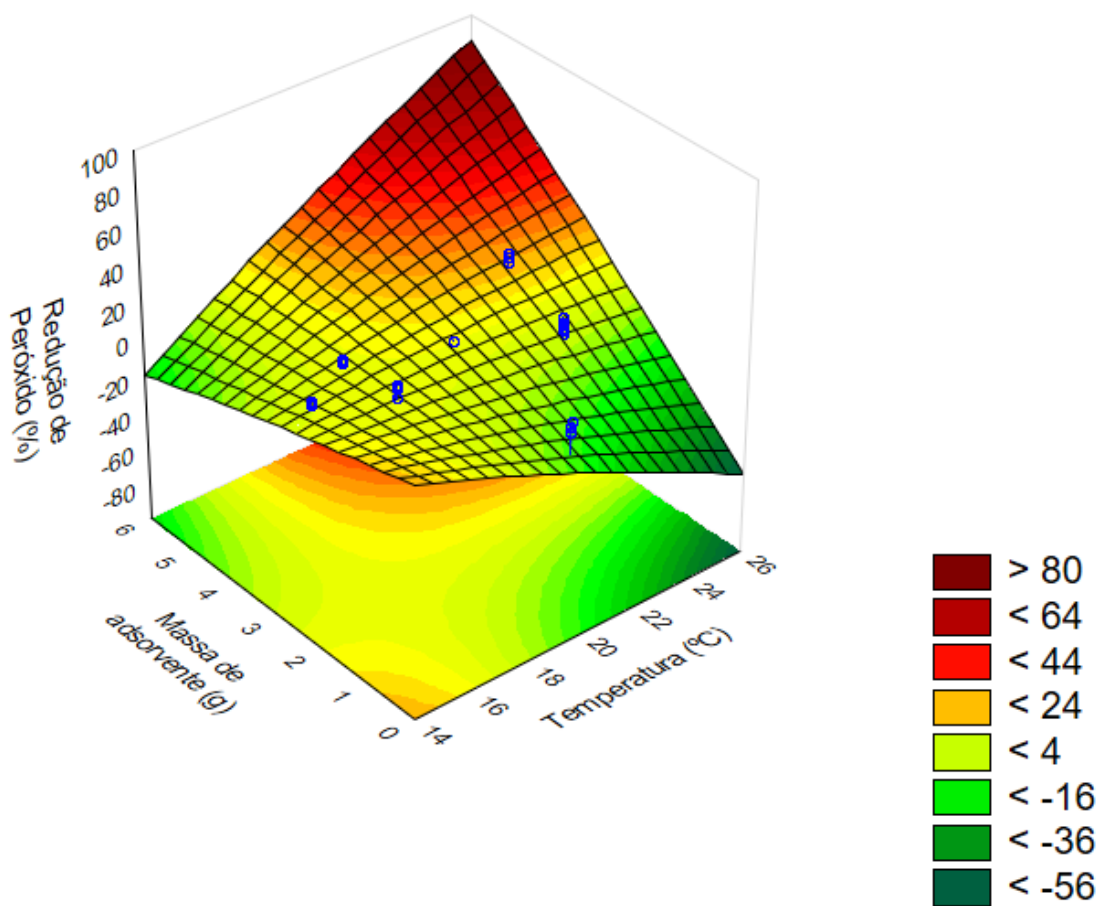


Figura 21 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e temperatura utilizando casca de arroz.

$$z = 193,54 - 4,3306 \times x - 0,1077 \times x^2 - 74,375 \times y - 0,2148 \times y^2 + 0,0112 \times 155,00 \times x + 2,6101 \times x \times y + 0,2054 \times 155,00 \times y - 112,68 \quad (11)$$

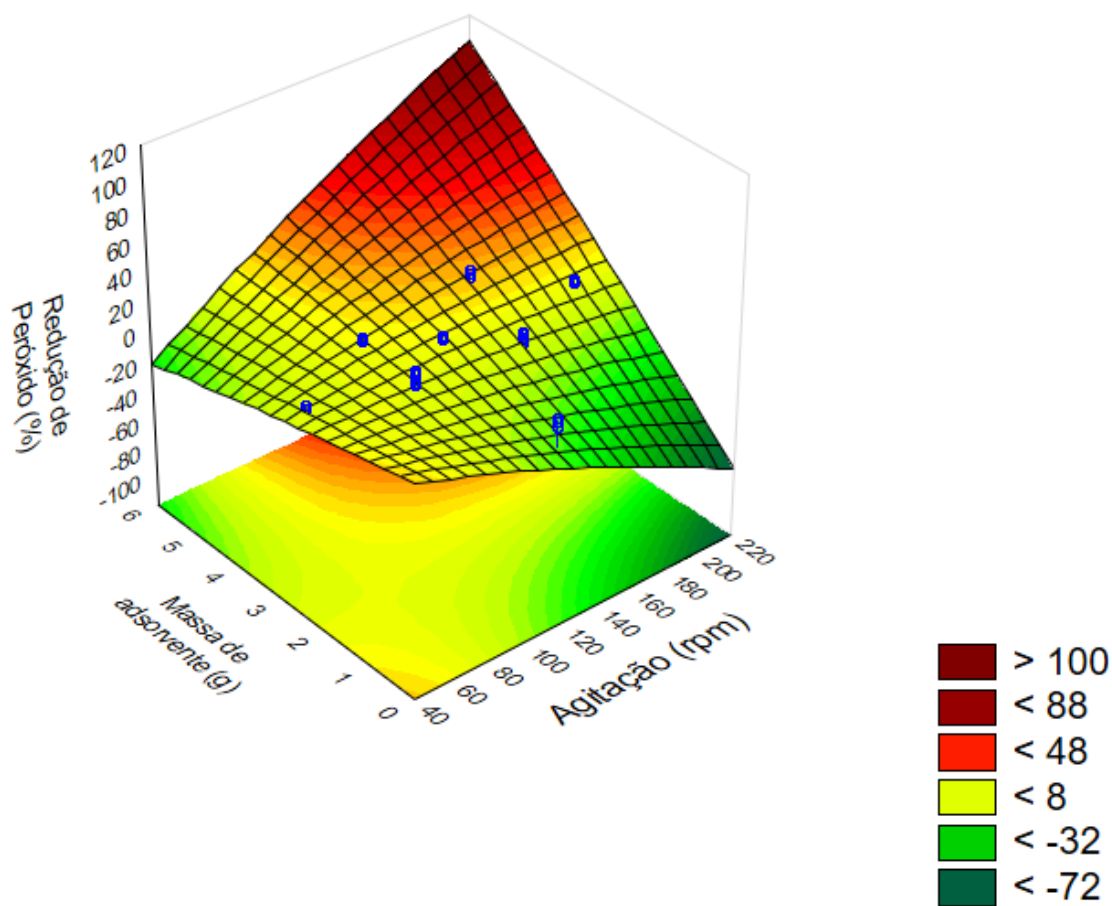


Figura 22 - Superfície resposta da redução de índice de peróxido em função da massa de adsorvente e agitação utilizando casca de arroz.

$$z = 193,54 - 0,6160 \times x - 0,00072 \times x^2 - 74,375 \times y - 0,2148 \times y^2 + 0,0117 \times 23,33 \times x + 2,6101 \times 23,00 \times y + 0,2054 \times x \times y - 156,61 \quad (12)$$

De acordo com a superfície resposta da Figura 21, as condições que favorecem a redução do índice de peróxido de óleos residuais referentes à massa de adsorvente e temperatura são as do ponto central aos níveis máximos dos intervalos testados, como evidenciado no teste 8 (Tabela 11), com o maior percentual de redução alcançado (27 %) em condições de 23 °C (nível 1) e 3,41 g (nível 1) de casca de arroz.

O mesmo foi constatado para a relação entre massa de adsorvente e agitação (Figura 22), indicando que há o aumento da redução de peróxidos em processos conduzidos nas condições a partir do ponto central sentido ao nível +1 (4,95 g; 200 rpm) para ambas variáveis, notado no teste 14, que atingiu 16 % de redução com 4,95 g de adsorvente e agitação de 125 rpm.

4.2.2.3. Desejabilidade do tratamento de óleo residual utilizando casca de arroz

Do mesmo modo que o realizado com o carvão ativado, posterior à constatação do efeito significativo das variáveis independentes sobre a redução dos índices de acidez e peróxidos de óleos residuais a partir do processo de adsorção com a casca de arroz, a partir da aplicação da função de desejabilidade buscou-se um conjunto de fatores das variáveis independentes que, dentro do domínio experimental, maximizem as respostas.

Na Figura 23, observam-se os gráficos da função desejabilidade para redução de índice de acidez e peróxido com casca de arroz.

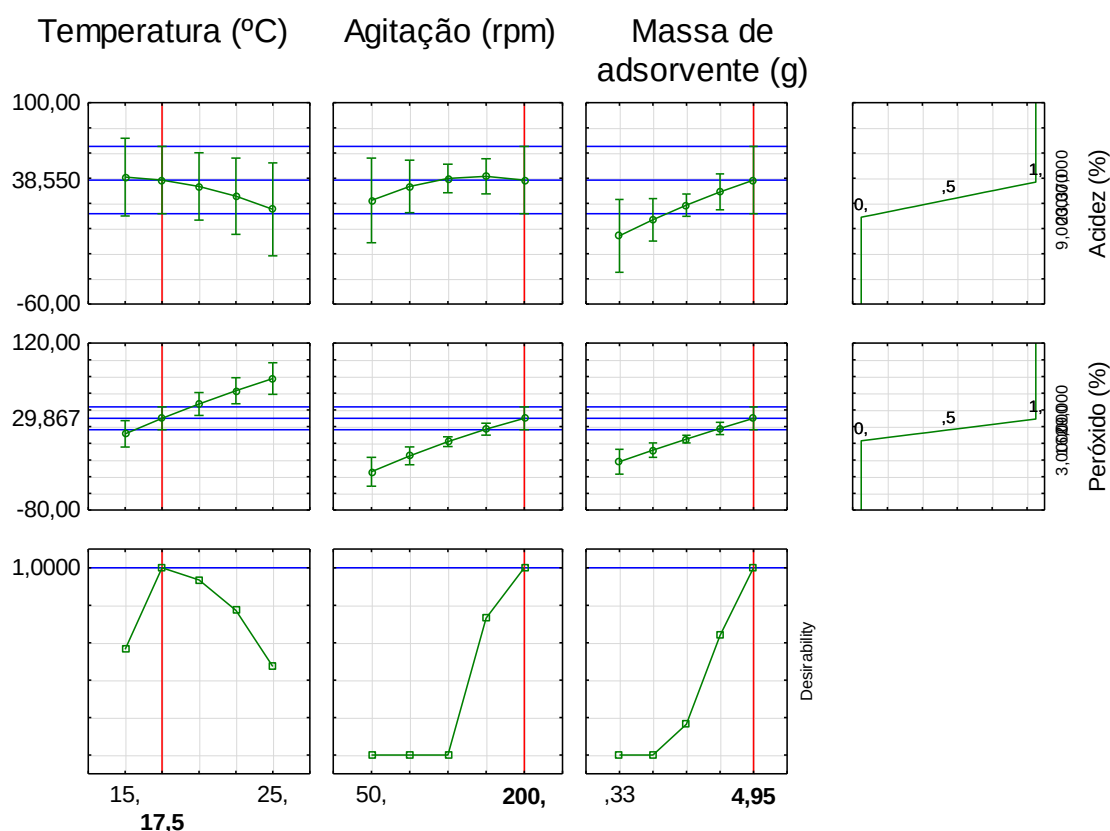


Figura 23 - Gráficos de desejabilidade do tratamento de óleo residual com casca de arroz.

Conforme a análise do digrama da função desejabilidade utilizando a casca de arroz no tratamento de óleos residuais, para a maximização simultânea das variáveis respostas analisadas no intervalo das condições experimentais testadas,

os valores de temperatura, agitação e massa de adsorvente devem ser 17,5 °C; 200 rpm e 4,95 g de casca de arroz.

4.3. Cinética da adsorção

A cinética de adsorção representa a velocidade em que as moléculas são adsorvidas, onde busca-se estabelecer o tempo necessário para que o processo atinja equilíbrio e máxima adsorção, o que depende diretamente das características do adsorvato e do material adsorvente, das interações de superfície e poros e condições operacionais fornecidas, neste caso temperatura, massa de adsorvente e agitação (CHANGMAI; PURKAIT, 2017; DEBRASSI et al., 2011).

4.3.1. Cinética do tratamento de óleo residual com carvão ativado

Conforme as condições experimentais referentes à temperatura, agitação e massa de adsorvente visualizadas nos gráficos de desejabilidade para o tratamento do óleo residual com carvão ativado, (25 °C, 200 rpm; 4,95 g) (Figura 16), realizaram-se os testes de adsorção em triplicada e a análise das variáveis dependentes até a estabilização de ambas, atingindo reduções médias de 47 e 29 % para acidez e peróxido, respectivamente.

Na Figura 24, observa-se a cinética do tratamento e a redução do índice de acidez e peróxido do óleo residual a partir da adsorção com carvão ativado, em um tempo total de 480 minutos.

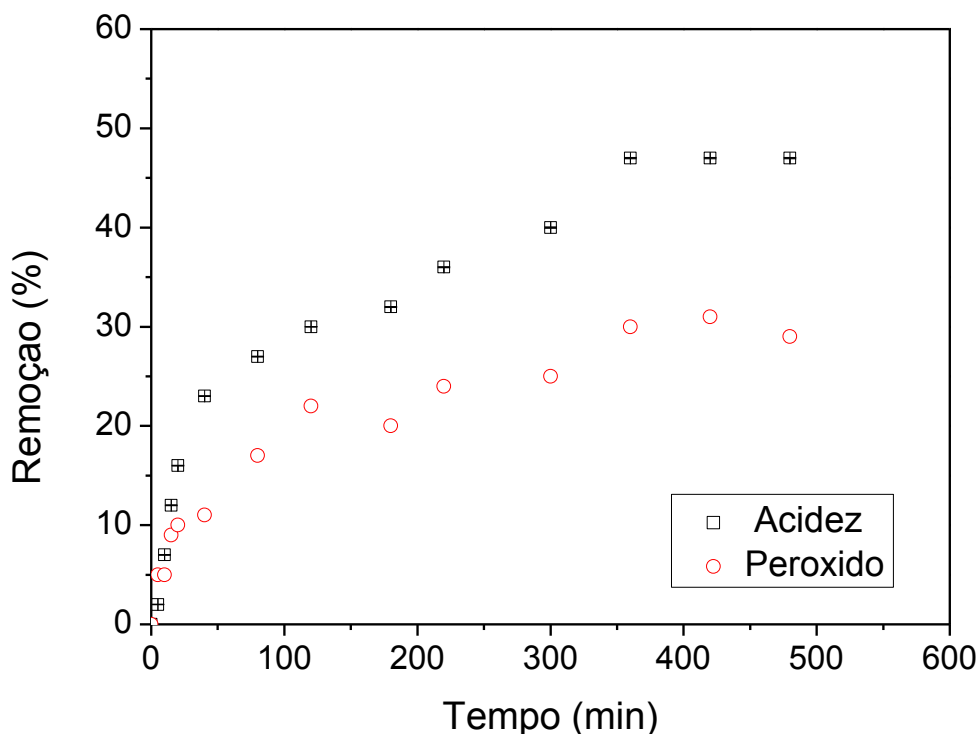


Figura 24 - Cinética do tratamento de óleo residual utilizando carvão ativado.

O carvão ativado está entre os adsorventes mais aplicados em escala industrial em uma variedade de processos, tais como a separação de gases e purificação de líquidos. Seu vasto emprego se deve a versatilidade de características relacionadas à área superficial, volume de poros, elevada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade de superfície (HOU et al., 2014; PRADHAN; SANDLE, 1999).

Segundo Quinlivan et al. (2005) em termos de propriedades físicas, a ampla distribuição de poros e presença de micro, meso e macroporos é uma das vantagens deste material, facilitando a adsorção de uma gama de moléculas e compostos. Além de características associadas ao aspecto físico, o carvão ativado possui em sua superfície grupos funcionais que podem ser ácidos, neutros ou básicos, os quais variam conforme o método de síntese, ativação e agente oxidante. O caráter químico do material (ácido ou básico) é determinado pelos grupos funcionais e elétrons deslocalizados presentes em sua superfície. Grupos como carboxilas e hidroxilas fenólicas são considerados ácidos, já estruturas de pirona e quinona são compostos de característica básica (DĄBROWSKI et al., 2005).

Sendo assim, as propriedades químicas (reatividade de superfície e grupos funcionais) e físicas (área superficial, volume e diâmetro de poros) do carvão ativado

utilizado nos testes do presente trabalho, possivelmente auxiliaram na remoção dos ácidos graxos e de produtos de oxidação presentes no óleo residual, resultando na redução dos percentuais de ambas variáveis resposta e demonstrando-se um adsorvente vantajoso para esta finalidade nas condições experimentais testadas.

Observa-se na Figura 24, que a estabilização da redução de acidez e peróxidos nos testes de cinética com o carvão ativado ocorreu em cerca de 360 minutos. Segundo Souza et al. (2013) o tempo de adsorção está diretamente relacionado à disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, portanto quando há a estagnação do processo é provável que os sítios estejam em sua maioria ocupados e que tenha ocorrido a saturação máxima do adsorvente, onde sua superfície esta preenchida de soluto (SOUZA et al., 2013).

A delimitação do tempo necessário para a máxima redução das variáveis dependentes é indispensável em processos industriais, onde visa-se a redução de custos e economia de energia.

4.3.2. Cinética do tratamento de óleo residual com casca de arroz

Da mesma forma que com o carvão ativado os testes de cinética foram realizados com a casca de arroz, avaliando-se o comportamento da redução de acidez e peróxido em função do tempo de processo e das condições experimentais referentes à temperatura, massa de adsorvente e agitação fornecidas pelos gráficos da função de desejabilidade (Figura 23). Com base nisso, os testes foram conduzidos em 17,5 °C, 200 rpm e 4,95 g de adsorvente e analisados em intervalos de tempos entre 0 e 480 min.

Na Figura 25, encontra-se a cinética do tratamento de óleo residual utilizando casca de arroz.

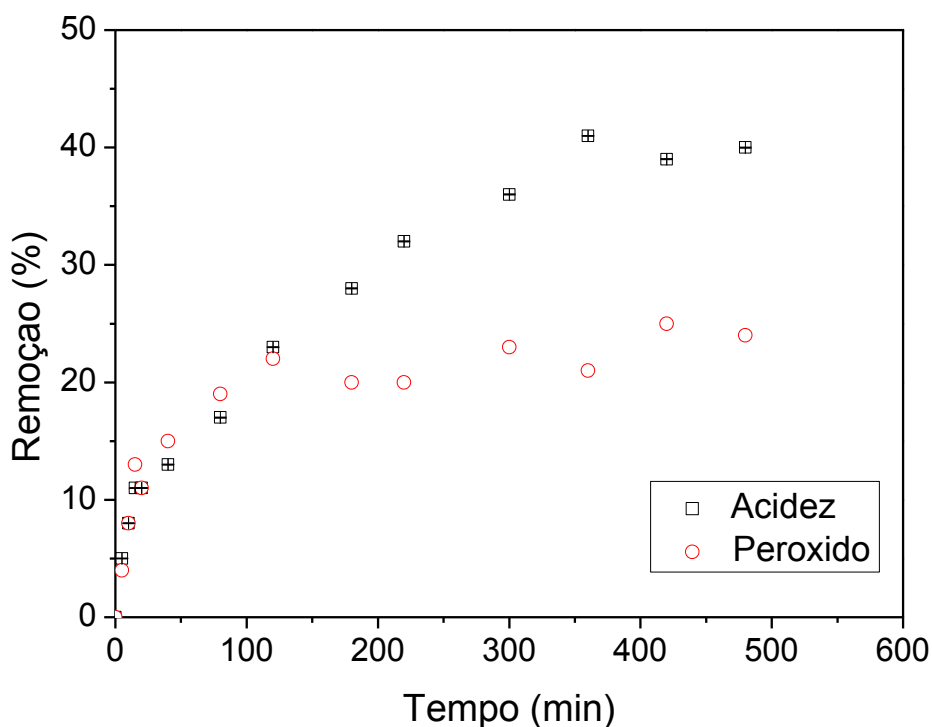


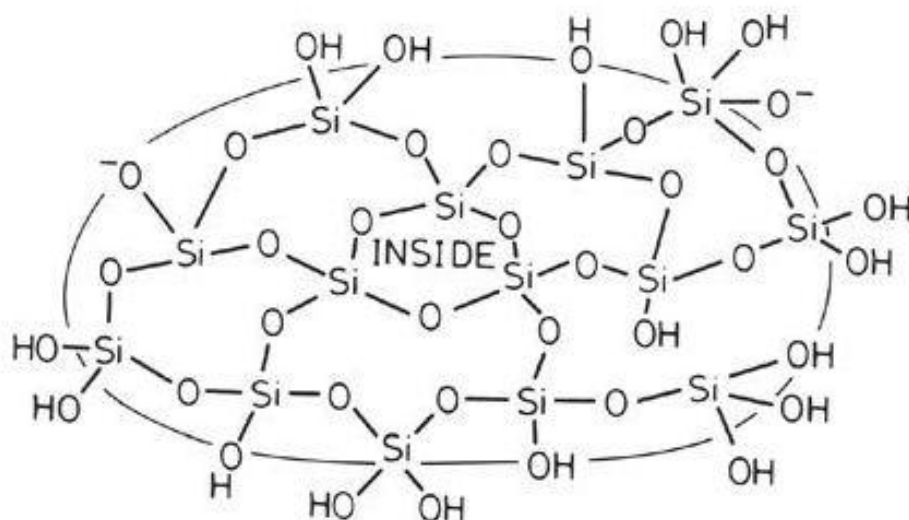
Figura 25 - Cinética do tratamento de óleo residual utilizando casca de arroz.

Observa-se na Figura 25, que no início do processo há uma maior taxa de redução de acidez e peróxidos em função do tempo, o que se deve a maior concentração de adsorvato e disponibilidade de sítios na superfície do adsorvente. Após 420 minutos percebe-se a estagnação das variáveis respostas, apresentando reduções máximas de 40 % para acidez e 24 % para peróxido.

A casca de arroz é constituída majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de possuir em sua estrutura elementos como silício (Si) e outros em menores quantidades (FOO; HAMEED, 2009), como verificado na análise de espectrometria de energia dispersiva (Tabela 7).

Segundo Karera et al. (1986) a presença de silício na casca de arroz está relacionada à existência de cadeias inorgânicas de sílica amorfa hidratada. Informação conciliável ao estudo de Shirini et al. (2013) que em análise de difração de raios-X da casca de arroz observaram picos característicos de sílica amorfa, concluindo que o mesmo é um material amorfo.

Na Figura 26, encontra-se a estrutura da sílica amorfa hidratada, constituinte da casca de arroz.



(Fonte: Williams, 1996).

Figura 26 - Estrutura da sílica amorfa hidratada.

Observa-se na Figura 26, que a casca de arroz possui em sua estrutura o composto dióxido de silício (SiO_2), assim como o identificado em estudo realizado Della e Hotza, (2006), onde os autores mencionam uma porcentagem de 13,55 do composto na casca analisada. De acordo com Saha et al. (2012) a casca de arroz possui em sua superfície alguns grupos funcionais, tais como carboxilas, hidroxilas e grupamentos amina. A presença destes grupos funcionais, juntamente com os grupos silanóis (Si-OH) podem favorecer o processo de adsorção (HAN et al., 2008).

Não foi possível identificar no decorrer do trabalho quais são os locais específicos de adsorção dos ácidos graxos livres e dos produtos de oxidação na casca de arroz, no entanto, a polaridade e presença dos grupos funcionais destacados à acima provavelmente influenciaram de forma positiva no tratamento do óleo residual devido à disponibilidade de sítios ativos na superfície do material adsorvente, havendo a saturação dos mesmos no momento da estabilização do processo (ASUQUO et al., 2017).

4.4. Comparação do potencial adsorvente dos materiais

Quanto às porcentagens de redução de acidez e peróxidos de óleos residuais a partir do processo de adsorção, a casca de arroz apresentou valores pouco inferiores aos obtidos nos testes com o carvão ativado, adsorvente comercial

também testado, onde ambos possuem diferenças de estrutura, composição e porosidade, conforme detectado nas análises de Fisissorção de N₂ (B.E.T), MEV e EDS.

Na análise de fisissorção de N₂ (Tabela 5), é possível observar que quando comparada ao carvão ativado, a casca de arroz apresentou valores inferiores referentes à área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros, características texturais que segundo Ma et al. (2017) interferem na capacidade de adsorção do material. Entretanto, como já citado no decorrer do trabalho, a presença de cargas superficiais, polaridade e grupos funcionais também são essenciais na adsorção.

Através das micrografias dos materiais adsorventes, observa-se que o carvão ativado possui uma estrutura mais homogênea, regular e porosa quando comparado à estrutura da casca de arroz, que apresenta maior heterogeneidade entre suas partículas. E em relação à composição química, os dois possuem elevado teor de carbono e oxigênio, que compõem suas estruturas e grupos funcionais presentes em suas superfícies, e no caso da casca de arroz, porcentagem mássica considerável de silício, elemento que pode se ligar a outros formando grupos silanóis.

O custo total do processo de adsorção com a casca de arroz engloba o transporte do material até o local da utilização, a etapa de pré-tratamento que não exige produtos de alto valor agregado e elevado gasto energético, fornecendo reduções de acidez e peróxido muito próximas aos processos com carvão ativado. Portanto, sabendo que a casca de arroz é um resíduo agroindustrial e disponível em larga escala em diversas regiões do país, o uso da mesma como material adsorvente é uma alternativa acessível e de baixo custo para o tratamento do óleo residual.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos comprovaram o potencial adsorvente do carvão ativado e da casca de arroz na redução do índice acidez e índice de peróxidos óleo residual, verificando-se por meio de análise estatística a influência significativa das variáveis independentes avaliadas no processo, nos intervalos testados.

A partir da caracterização dos materiais observou-se que em comparação à casca de arroz, o carvão ativado apresentou valores superiores referentes à área superficial específica (método BET) e volume e diâmetro de poros, características que influenciam diretamente na adsorção de determinados compostos. Entretanto, nota-se pela composição elementar da casca de arroz a possível presença de grupos funcionais em sua superfície, os quais podem auxiliar na adsorção de ácidos graxos livres e peróxidos, explicando assim as reduções próximas apresentadas por ambos materiais, que foram de 47 e 29 % para acidez e peróxido com carvão ativado, e 40 e 24 % para acidez e peróxido com o emprego de casca de arroz como adsorvente.

Diante disso, a utilização da casca de arroz como material alternativo aos adsorventes comerciais empregados no tratamento do óleo residual, além de ser uma opção para o aproveitamento desta biomassa, pode proporcionar a minimização dos custos do processo. Uma vez que os processos de pré-tratamento de óleos residuais tenham seus custos reduzidos e propiciem uma purificação desejada em termos de qualidade do óleo, amplia-se a possibilidade do uso desta matéria-prima na síntese de biodiesel, proporcionando vantagens econômicas e ambientais em diversos setores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; MOHANTY, C. R.; MEIKA, B. C. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 249–262, 2009.
- ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; CARMODY, O. KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 159–170, 2003.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP. **Boletim Mensal de Biodiesel**, Novembro/2016. Disponível em : http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/Boletim_Biodiesel_NOVEMBRO_2016_FVP.pdf. Acesso em: 23 jan. 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. **Boletim Mensal de Biodiesel**, Dezembro/2016. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/BoletimBiodiesel_DEZ2016.pdf. Acesso em: 23 jan. 2017.
- AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 309–14, 2014.
- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1–2, p. 179–185, 2005.
- 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.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X

(A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction).

Cerâmica, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALIA, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASHB, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317–332, 2016.

AL-QODAH, Z. Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. **Water Resources**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 337–346, 2008.

AOAC – Association of official analytical chemists. **Official methods of analysis**. 15. ed. Washington, D.C. Editorial Board, 1997.

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. n. 27, p. 445–452, 2013.

ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68–77, 2016.

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.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 679–698, 2017.

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.

BAE, S. D.; SAGEHASHI, M.; SAKODA, A. Activated carbon membrane with filamentous carbon for water treatment. **Carbon**, v. 41, n. 15, p. 2973–2979, 2003.

- BALASUBRAMANIAM, B.; PERUMAL, A. S.; JAYARAMAN, J.; MANI, J.; RAMANUJAM, P. Comparative analysis for the production of fatty acid alkyl esterase using whole cell biocatalyst and purified enzyme from *Rhizopusoryzae* waste cooking oil (sunflower oil). **Waste Management**, v. 32, n. 8, p. 1539–1547, 2012.
- BATES, J. B.; CHU, Y. T.; STRIBLING, W. T. Surface Topography and Impedance of Metal-Electrolyte Interfaces. **Physical Review Letters**, v. 60, p. 627, 1988.
- BELAL, J.; TARBOUSH, A.; HUSEIN, M. M. Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, p. 64–69, 2012.
- BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; TRARI, M.; ADDOUN, A. A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, n. 5, p. 354–366, 2016.
- BELMABKHOUT, Y.; GUILLERM, V.; EDDAOUDI, M. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are metal–organic frameworks becoming the new benchmark materials?. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 386–397, 2016.
- BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 21, p. 411–420, 2013.
- BÓTA, A.; LÁSZLÓ, K.; NAGY, L. G.; SUBKLEW, G.; SCHLIMPER, H.; SCHWUGER, M. J. A. Adsorbents from waste materials. **Adsorption**, n. 3, p. 81–91, 1996.
- BOZ, N.; DEGIRMENBASİ, N.; KALYONC, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 723–730, 2015.
- 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.
- BUAH, W. K.; KUMA, J. S. Y. Design of a novel Gas Fired Static Bed Pyrolysis–Gasification Reactor for the production of activated carbons. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 353–360, 2016.

- BUENO, L. Efeito antagônico do ferro e do zinco em uma formulação de alimentação enteral utilizando planejamento de misturas da metodologia de superfície de resposta. **Quim. Nova**, v. 31, n. 3, p. 585-590, 2008.
- 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.
- CALDEIRA, C.; QUEIRÓS, J. NOSHADRAVAN, A.; FREIRE, F. Incorporating uncertainty in the life cycle assessment of biodiesel from waste cooking oil addressing different collection systems. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 112, p. 83–92, 2016.
- CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1429–143, 2001.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; DAS SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1533-1541, 2011.
- CHANGMAI, M.; PURKAIT, M. K. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of phenol adsorption using NiFe₂O₄ nanoparticles aggregated on PAC. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 90–97, 2017.
- CHEN, C. Y., WU, S. C. The Effects of Pretreatment on the Surface Properties of Soils. **Chemosphere**, v. 32, p. 1083-1090, 1996.
- CHIANG, Y. C.; CHIANG, P. C.; HUANG, C. P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 523–534, 2001.
- CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1059–1063, 2009.
- CHUAH, T. G.; JUMASIAH, A.; AZNI, I.; KATAYON, S.; CHOONG, S. Y. T. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: An overview. **Desalination**, v. 175, n. 3, p. 305–316, 2005.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP, 1981.
- CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based

adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon— A critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, v.34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DELLA, V. P.; HOTZA, D. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 923–927, 2009.

DENG, M.; ZHANG, G.; ZENG, Y.; PEI, X.; HUANG, R.; LIN, J. Simple process for synthesis of layered sodium silicates using rice husk ash as silica source. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 412–417, 2016.

DHELIPAN, M.; ARUNCHANDER, A.; SAHU, A. K.; KALPAN, D. Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Saudi Chemical Society**, Available online 28 December 2016.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229- 234, 2001.

DING, Y.; SU, D. Purifying Native In-Situ Mastoid SiO₂ from Rice Husk. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1269 – 1274, 2012.

DOERFFER, J. W. **Oil spill response in the marine environment**. New York: Pergamon Press, 1992.

- DUAN X.; SRINIVASAKANNAN, C.; WANG, X.; WANG, F.; LIU, X. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 374–381, 2017.
- EL-WAKIL A. M.; ABOU EL-MAATY, W. M.; AWAD F. S. Removal of Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant. **Journal of Analytical Bioanalytical Techniques**, v. 5, p.187, 2014.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Série: Recursos Energéticos - Inventário Energético de Resíduos Rurais**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2014.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M, J, N.; RAPOSO, I. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, n. 26, p.487–494, 2006.
- FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. São Paulo: Depto de Ciências Exatas/ESALQ, 1999.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1–2, p. 39–47, 2009.
- FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. DE. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: Regulamentação e efeitos na saúde. **Rev. Nutr., Campinas**, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.
- GARG, V. K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 1, p. 1–10, 2004.
- 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.

- GRABOWSKA, E. L.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 34–40, 2007.
- GREGG, S.J. E SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press Inc. London, 2nd edition, 1982.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2938–2946, 2008.
- HARO, M., RUIZ, B., ANDRADE, M., MESTRE, A .S., PARRA, J.B., CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Dual role of copper on the reactivity of activated carbons from coal and lignocellulosic precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, In Press, Accepted Manuscript, 2011.
- HASSAN, H. Z.; MOHAMADA, A. A. A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, n. 5, p. 2516–2538, 2012.
- HEO, Y. J.; PARK, S. J. Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 330–334, 2015.
- HOSSAIN, M. U.; LEU, S-Y.; POON, C. S. Sustainability analysis of pelletized bio-fuel derived from recycled wood product wastes in Hong Kong. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 400–410, 2016.
- HOU, J.; HAO, S.; GAO, L.; ZHANG, Y. Study on adsorption performance of coal based activated carbon to radioactive iodine and stable iodine. **Annals of Nuclear Energy**, v. 72, p. 237–241, 2014.
- HU, E.; HU, K.; DEARN, K. D.; HU, X.; XU, Y.; YU, D.; GU, H.; TANG, Y. Tribological performance of rice husk ceramic particles as a solid additive in liquid paraffin. **Tribology International**, In Press, Accepted Manuscript, 2016.
- 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.; KAMWILAIKAK, 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.
- IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H. M. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, n. 1, p. 78–83, 2010.
- 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. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed. São Paulo: IMESP, 1985.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Estatística da Produção Agrícola**, 2016. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201604.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201604.pdf). Acesso em: 27 jun. 2016.
- JI, X.; LONG, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 41–52, 2016.
- JIA, Z.; LI, Z.; LI, S.; LI, Y.; ZHU, R. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 56–62, 2016.
- JUNG, Y.; HWANG, J.; BAE, C. Assessment of particulate matter in exhaust gas for biodiesel and diesel under conventional and low temperature combustion in a compression ignition engine. **Fuel**, v. 165, p. 413–424, 2016.
- KARERA, S. NARGIS, S.; PATEL, S.; PATEL. Silicon-based materials from rice husk – Agris. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 45, p. 441-448, 1986.
- KIAKALAIEH, A. T.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**. v 104, p. 683–710, 2013.
- KOOK, J. W.; CHOI, H. M.; KIM, B. H.; RA, H. W.; YOON, S. J.; MUN, T. Y.; KIM, J. H.; KIM, Y. K.; LEE, J. G.; SEO, M. W. Gasification and tar removal characteristics of rice husk in a bubbling fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 181, p. 942–950, 2016.

- KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil s an economical source for biodiesel: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901–2913, 2006.
- 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.
- LALHRUAITLUANGA, H.; JAYARAM, K.; PRASAD, M. N. V., KUMAR, K. K. Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of Melocanna baccifera Roxburgh (bamboo)—A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 311–318, 2010.
- LI, M-S.; WU, S. C.; PENG, Y-H.; SHIH, Y-H. Adsorption of volatile organic vapors by activated carbon derived from rice husk under various humidity conditions and its statistical evaluation by linear solvation energy relationships. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 102–108, 2016.
- LI, W.; YANG, K. B.; PENG, J. H.; ZHANG, L. B.; GUO, S. H.; XIA, H. Y. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Ind. Crops Prod.**, v. 28, p. 190–198, 2008.
- LIOU, T. H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 785–794, 2004.
- LIU, D.; TAO, Y.; LI, K.; YU, J. Influence of the presence of three typical surfactants on the adsorption of nickel (II) to aerobic activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 56–63, 2012.
- LIU, K. Preparation of fatty acid methyl esters for gas–chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n.11, p. 1179–1187, 1994.
- MA, C. F.; GAO, Q.; XIA, K. S.; HUANG, Z. Y.; HAN, B.; ZHOU, C. G. Three-dimensionally porous graphene: A high-performance adsorbent for removal of albumin-bonded bilirubin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 149, p. 146–153, 2017.

- MALIK, p. k. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1–3, p. 81–88, 2004.
- MANE, V. S.; DEO, I. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 390–400, 2007.
- MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C-H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. **Energy Conversion and Management**, v. 123, p. 487–497, 2016.
- MANIQUE, M. C. **Caracterização de utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. 2011, 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**. n. 92 p. 56–61, 2012.
- MARCZEWSK, A. D.; BLACHNIO, M.; MARCZEWSKI, A. W.; SWIATKOWSKI, A. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, n. 15 January 2017, p. 408–418, 2017.
- 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.
- MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P. P. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. **Water, air and Soil Pollution**. v. 29, p. 273 – 283, 1986.
- MEHDINIA, S. M.; LATIF, P. A.; TAGUIPOUR, H. A comparative evaluation of dried activated sludge and mixed dried activated sludge with rice husk silica to remove hydrogen sulfide. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**. v. 10, n. 1, p. 22, 2013.
- MERYEMOGLU, B. IRMAK, S.; HASANOGLU, A. Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 59–63, 2016.

- MISHRA, P. K.; MUKHERJI, S. Biosorption of diesel and lubricating oil on algal biomass. **Biotechnology**, v. 2, n. 4, p. 301-310, 2012.
- MIYAGI, A.; NAKAJIMA, M. Regeneration of Used Frying Oils Using Adsorption Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 1, p. 91-96, 2003.
- MOECKE, E. H. S.; FELLER, R.; DOS SANTOS, H. A.; MACHADO, M. M.; CUBAS, A. L. V.; DUTRA, A. R. DE 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.
- NAIR, P.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 29-30, p. 82–90, 2012.
- NANOU, K.; ROUKAS, T. Waste cooking oil: A new substrate for carotene production by *Blakeslea trispora* in submerged fermentation. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 198–203, 2016.
- NAOWANAT, N.; THOUCHPRASITCHAI, N.; PONGSTABODEE, S. Adsorption of emulsified oil from metalworking fluid on activated bleaching earth-chitosan-SDS composites: Optimization, kinetics, isotherms. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 103–115, 2016.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NAZARI, G. ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M.; POUYA, E. S. Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 144–153, 2016.
- NEWCOMBE G.; DRIKAS, M.; HAYES, R. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1065–1073, 1997.
- NOLL, K. E., GOUNARIS, V., HOU, W.S.; **Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control**. Chelsea: Lewis Publishers, 1992.
- O'NEILL, A.; ARAÚJO, R.; CASAL, M.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A. Effect of the agitation on the adsorption and hydrolytic efficiency of cutinases on polyethylene terephthalate fibres. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 1801–1805, 2007.

- OMOFUMA, F.E.; ADENIYE, S.A.; ADELEKE, A.E. The Effect of Particle Sizes on the Performance of Filler: A Case Study of Rice Husk and Wood Flour. **World Applied Sciences Journal**, v. 14, n. 9, p. 1347-1352, 2011.
- 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 59–67, 2016.
- PRADHAN, B. K.; SANDLE, N. K. Effect of different oxidising agent treatments on the surface properties of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1323–1332, 1999.
- PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.
- PROCTOR, A.; PALANIAPPAN, S. Adsorption of Soy Oil Free Fatty Acids by Rice Hull Ash. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 1, 1990.
- 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, n. 1, p. 389–395, 2016.
- QUINLIVAN, P. A.; LI, L.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1663–1673, 2005.
- RAHMAN, I.; SAAD, B.; SHAIDAN, S.; SYA, R. E. S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1578–83, 2005.
- RAKIĆ, V. RAC, V.; KRMAR, M.; OTMAN, O.; AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueoussolutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 141–149, 2015.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v.32, n.5, p. 1139-1143, 2009.
- 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.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

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.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. USA: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Zeolite as selective adsorbents**, Chemical Engineering Progress, 1988.

SAHA, P. D.; CHAKRABORTY, S.; DAS, S. Optimization of hazardous crystal violet by chemically treated rice husk: Using central composite response surface methodology. **Archives of Environmental Science**, v. 6, p. 57-61, 2012.

SANFELD, A.; ROYER, C.; STEINCHEN, A. Thermodynamic, kinetic and conformational analysis of proteins diffusion–sorption on a solid surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 639–660, 2015.

SAYILGAN, S. Ç.; MOBEDI, M.; ÜLKÜ, S. Effect of regeneration temperature on adsorption equilibria and mass diffusivity of zeolite 13x-water pair. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 9–16, 2016.

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.

SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SEBBEN, D., PENDLETON, P. (Amino acid+silica) adsorption thermodynamics: Effects of temperature. **J. Chem. Thermodyn**, v. 87, p. 96–102, 2015.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; SITUMEANG, R.; RIYANTO, A.; SEBAYANG, K. Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8431–8437, 2016.

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.

- SHEIK, A. R.; MULLER, E. E. L.; WILMES, P. A hundred years of activated sludge: Time for rethink. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, p. 1–7, 2014.
- SHIRINI, F., AKBARI-DADAMAHALEH, S., MOHAMMAD-KHAH, A., ALIAKBAR, A.R. Rice husk: A mild, efficient, green and recyclable catalyst for the synthesis of 12-Aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydro [a] xanthene-11-ones and quinoxaline derivatives. **Comptes Rendus Chim.** v. 16, p. 207–216, 2013.
- SIAMAKI, A. R.; KHDR, A. E. R. S.; ABDELSAYED, V.; EL-SHALL, S.; GUPTON, B. F. Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on graphene: A highly active and recyclable catalyst for carbon–carbon cross-coupling reactions. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 1, p. 1–11, 2011.
- SILVA, E. K.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A.; QUEIROZ, F. Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 140, p. 39–45, 2014.
- SILVA, F. H. O.; SOUZA, G. K.; VIEIRA, M. F. Determinação das isotermas e adsorção de glicerol em carvão ativado de ossos modificado com ácido nítrico na purificação de biodiesel. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 1, p. 166 - 180, 2013.
- SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. **Geoderma**, v. 5, p. 219-227, 1971.
- SINGH, S.; PATEL, A. Mono lacunary phosphotungstate anchored to MCM-41 as recyclable catalyst for biodiesel production via transesterification of waste cooking oil. **Fuel**, v. 159, p. 720–727, 2015.
- SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M. I.; GONZÁLEZ, L .A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.
- SOMASUNDARAM, S.; SEKAR, K.; GUPTA, V. K.; GANESAN, S. Synthesis and characterization of mesoporous activated carbon from rice husk for adsorption of glycine from alcohol-aqueous mixture. **Journal of Molecular Liquids**, n. 177, p. 416–425, 2013.
- 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.; ROSAL, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, 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.
- SYED, S.; ALHAZZAA, M. I.; ASIF, M. Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 99–103, 2011.
- TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p 589–603, 2015.
- TOUSANDI, H.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Activated carbon from *Diploptaxis Harra* biomass: optimization of preparation conditions and heavy metal removal. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 59, p. 348–358, 2016.
- TRAN, H. N.; YOU, S-J.; CHAO, H-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.
- ULLAB, 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.
- UZUNOV, I.; UZUNOVA, S.; ANGELOVA, D.; GIGOVA, A. Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 166–176, 2012.
- VALENCIA, M. J.; CARDONA, C. A. The Colombian biofuel supply chains: The assessment of current and promising scenarios based on environmental goals. **Energy Policy**. v. 67, p. 232-242, 2014.
- VALENTE, J. P. S.; ARAUJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORETIN, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂ /TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Ecl. Quím.**, v. 30, n. 3, p. 7-13, 2005.
- WALKER JR., P. L. Coal derived carbons. **Carbon**. v. 24, n. 4, p. 379, 1986.
- WANG, P. The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue). **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3236–3241, 2010.

- WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, Y.; LI, C.; ZHANG, C. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5808–5814, 2010.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical in methods in fine particle technology**. Micromeritics instrument corporation. USA: Norcross, 1997.
- WILLIAMS, K. R.; MULLER, R. S. Etch Rates for Micromachining Processing. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 5, n. 4, p. 256–269, 1996.
- WINTER, C.; CAETANO, J. N.; ARAÚJO, A. B. C.; CHAVES, A. R.; OSTROSKI, I. C.; VAZ, B. G.; PÉREZ, C. N.; ALONSO, C. G. Activated carbons for chalcone production: Claisen-Schmidt condensation reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 604–610, 2016.
- WIŚNIEWSKI, 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.
- WISNIEWSKA, M. A review of temperature influence on adsorption mechanism and conformation of water soluble polymers on the solid surface, **J. Disp. Sci. Tech.** v. 32, p. 1605-1623, 2011.
- WIŚNIEWSKA, M. Temperature effect on adsorption properties of silica – polyacrylic acid interface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, p. 753–760, 2010.
- XU, J.; JIANG, X.; GUO, J.; CHEN, Y.; YU, W. Competitive adsorption equilibrium model with continuous temperature dependent parameters for naringenin enantiomers on Chiralpak AD column. **Journal of Chromatography A**, v. 1422, p. 163–169, 2015.
- XU, S.; LIA, M.; ZHU, Y.; WANG, L.; YANG, P.; CHU, P. K. Impedance study of adsorption phenomena on three-dimensional nano-nickel electrode deposited on silicon microchannel plate. **Electrochimica Acta**, v. 132, n. 20, p. 165–171, 2014.
- YAAKOB, Z.; MOHAMMADN, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–193, 2013.
- ZAHOOR, M. Effect of Agitation Speed on Adsorption of Imidacloprid on Activated Carbon. **J.Chem.Soc.Pak.**, v. 33, n. 3, p. 305-3012, 2011.

- ZENG, D.; ZHANG, Q.; CHEN, S.; LIU, S.; WANG, G. Synthesis porous carbon-based solid acid from rice husk for esterification of fatty acids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 54–58, 2016.
- ZHANG, F.; CHENG, S.; PANT, D.; BOGAERT, G. V.; LOGAN, B. E. Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 11, p. 2177–2179, 2009.
- ZHANG, Y. C.; YOU, Y.; XIN, S.; YIN, Y. X.; ZHANG, J.; WANG, P.; ZHENG, X. S.; CAO, F. F.; GUO, Y. G. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries. **Nano Energy**, v. 25, p. 120–127, 2016.
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003.
- ZHAO, Y.; FANG, F.; XIAO, H. M.; FENG, Q. P.; XIONG, L. Y.; FU, S. Y. Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 528–534, 2015.
- ZHU, K.; FU, H.; ZHANG, J.; LV, X.; TANG, J.; XU, X. Studies on removal of NH_4^+ D-N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. **Biomass and bioenergy**, v. 43, p. 18-25, 2012.
- ZHU, Q.; MOGGRIDGE, G. D.; D'AGOSTINO, C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1223–1233, 2016.