

GABRIELA BONASSA

APLICAÇÃO DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR
COMO MATERIAL
ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2017

GABRIELA BONASSA

**APLICAÇÃO DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR COMO MATERIAL
ADSORVENTE NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL**

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

ORIENTADOR: Elisandro Pires Frigo

COORIENTADOR: Joel Gustavo Teleken

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B69a

Bonassa, Gabriela

Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual ./Gabriela Bonassa. Cascavel, 2017.

90 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 Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura

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

CDD 21.ed. 621.042

CIP-NBR 12899

GABRIELA BONASSA

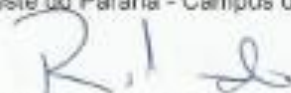
Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual

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:



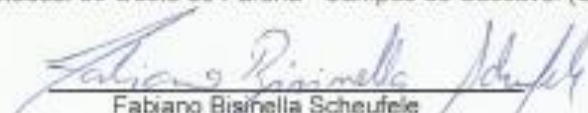
Orientador(a) - Elisandro Pires Frigo

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

Com amor, dedico para minha família.

O pilar que sustenta meu mundo, os quais me auxiliam a concretizar meus sonhos, com palavras, apoio, suporte e inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela graça da vida e ser a luz que ilumina meu caminho e me apoia em momentos de dificuldades;

Aos meus pais Osni e Ivanice e meu irmão Matheus Osni, por serem meus heróis e minha fonte de educação, incentivo, auxílio e paciência. Por vocês eu tenho a mais profunda admiração e clareza do que é o afeto, viver e ser cidadã;

Ao Professor Dr. Elisandro Pires Frigo pela oportunidade, amizade, confiança, orientação e pelos valiosos ensinamentos transmitidos;

Ao Professor Dr. Joel Gustavo Teleken, pela amizade, coorientação, conhecimentos compartilhados e suporte durante a execução dos experimentos;

Aos colegas do Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB), em especial aos amigos Anderson Heydt, Carlos de Oliveira e Paulo André Cremonez, por no dia a dia estarem dispostos a auxiliar e colaborar... Juntos somos mais fortes;

À minha grande amiga, colega e irmã de coração, Lara Talita Schneider. Com você aprendi que sozinha pouco posso fazer, mas juntas, podemos fazer muito! Meus sinceros agradecimentos de todo o meu coração... Ao infinito e além!

À minha amiga Késia Frigo, pelo coração enorme que possui e a capacidade de fazer o bem ao próximo. Muita luz em seu caminho, amiga, que nossa amizade cresça ainda mais nas nossas próximas etapas.

Aos meus amigos, que são minha fonte de paciência e incentivo. Em especial a vocês, Fabiana Lima e Gabriel Matsuda, meus sinceros agradecimentos;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura pelo ensino de qualidade, oportunidade e disponibilização de amparo para realização da pesquisa;

Ao corpo docente e colegas discentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura;

À secretária do Programa de Pós-Graduação, Vanderléia Schmidt, pela atenção e auxílios;

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), Setor Palotina, pelo apoio e recurso concedido para elaboração da pesquisa;

Aos docentes da Universidade Federal do Paraná, pelo auxílio para execução da pesquisa e disponibilidade para participação nas bancas de qualificação e dissertação;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro;

À todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

(José de Alencar)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desempenho esquemático da adsorção (Adaptado de: Agnihotri et al., 2008).	9
Figura 2. Tipos de isotermas de fisissorção de nitrogênio segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1982).	14
Figura 3. Tipos de ciclos de histereses (IUPAC, 1982).	16
Figura 4. Fluxograma do processo de tratamento do óleo residual.....	21
Figura 5. Isoterma de Fisissorção de N ₂ do carvão ativado.	32
Figura 6. Isoterma de fisissorção de N ₂ das cinzas de bagaço de cana.	34
Figura 7. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado em aumento de 200x.	36
Figura 8. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado em aumento de 1000x.	36
Figura 9. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas de bagaço de cana em aumento de 200x.	38
Figura 10. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas de bagaço de cana em aumento de 1000x.	38
Figura 11. Gráfico de pareto para a redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.....	41
Figura 12. Superfície de resposta da influência da agitação e temperatura na redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.	43
Figura 13. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e agitação na redução do índice de acidez.	44
Figura 14. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e temperatura na redução do índice de acidez.	45
Figura 15. Gráfico de pareto da redução do índice de peróxido utilizando o carvão ativado.....	46
Figura 16. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e agitação na redução do índice de peróxido.....	48
Figura 17. Desejabilidade do processo de purificação do óleo residual utilizando o carvão ativado.	50

Figura 18. Gráfico de pareto da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.	52
Figura 19. Superfície de resposta da influência da agitação e massa de cinzas na redução do índice de acidez.....	54
Figura 20. Superfície de resposta da influência da massa de cinzas e temperatura na redução do índice de acidez.....	56
Figura 21. Superfície de resposta da influência da agitação e temperatura na redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.	57
Figura 22. Gráfico de pareto da redução do índice de peróxido utilizando as cinzas de bagaço.....	58
Figura 23. Superfície de resposta da influência da massa de cinzas e temperatura na redução do índice de peróxido.	60
Figura 24. Superfície de resposta da influência da agitação e massa de cinzas na redução do índice de peróxido.	61
Figura 25. Desejabilidade do processo de purificação do óleo residual utilizando as cinzas de bagaço.	62
Figura 26. Cinética do tratamento do óleo residual utilizando o carvão ativado.....	63
Figura 27. Cinética do tratamento do óleo residual utilizando as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das propriedades do óleo residual, biodiesel de óleo residual e diesel fóssil comercial	5
Tabela 2. Classificação das isotermas de adsorção gás/sólido segundo a IUPAC e características	15
Tabela 3. Composição química das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em composição mássica (%).....	19
Tabela 4. Análise semi-quantitativa das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (%)..	20
Tabela 5. Metodologias empregadas na caracterização dos materiais adsorventes	22
Tabela 6. Especificação dos níveis das variáveis independentes	24
Tabela 7. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) empregando as três variáveis independentes em cinco níveis	25
Tabela 8. Parâmetros morfológicos do carvão ativado e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar	30
Tabela 9. Composição semi-elementar do carvão ativado.....	37
Tabela 10. Composição semi-elementar das cinzas de bagaço	39
Tabela 11. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores (reais) e resultados obtidos de redução do índice de acidez e peróxido pelo carvão ativado	40
Tabela 12. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.....	42
Tabela 13. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.....	47
Tabela 14. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores (reais) e resultados obtidos de redução do índice de acidez e peróxido, pelas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar	51
Tabela 15. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.....	53
Tabela 16. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.....	59

BONASSA, Gabriela. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Fevereiro de 2017. **Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual**. Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

RESUMO

As cinzas de bagaço de cana são subprodutos gerados na indústria sucroalcooleira na cogeração de energia, e devido as suas características alcalinas, abrasivas e porosas, possuem potencial de serem aplicadas como material adsorvente, na purificação de óleo residual. Este é proveniente do processo de cocção de alimentos, apresentando-se como alternativa do ponto de vista ambiental, econômico e social para emprego como matéria-prima na produção de biodiesel. No entanto, as altas temperaturas e múltiplas utilizações do óleo durante a fritura, além do contato com alimentos diversificados e congelados, induzem a minimização de sua qualidade devido à elevada concentração de ácidos graxos livres, umidade e peróxidos que este passa a possuir, provenientes das reações de hidrólise e oxidação. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi à avaliação do potencial adsorvente das cinzas de bagaço de cana e carvão ativado na purificação do óleo residual, em diferentes condições operacionais que influenciam no processo de adsorção. Ambos os materiais foram caracterizados por Fisissorção de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva, para análises texturais, morfológicas e semi-elementares. Na etapa de tratamento do óleo residual, testaram-se faixas de temperatura de 15 a 25 °C, massa de adsorvente de 0,33 a 4,95 g e agitações entre 50 a 200 rpm, variáveis independentes pré-determinadas em um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional, que visa a otimização do processo com a redução do número de ensaios. Constatou-se que estatisticamente os intervalos estudados são significativos na redução dos índices de acidez (IA) e peróxido (IP) e ambos os materiais proporcionaram eficiências próximas no aprimoramento da qualidade do óleo residual, com as cinzas as minimizações da concentração de IA e IP chegaram a 59 e 25 %, respectivamente, enquanto que empregando o adsorvente comercial (carvão ativado), 57 e 27 %. A utilização das cinzas de bagaço no tratamento de

óleo residual, devido ao seu baixo custo e serem resíduos gerados em grandes quantidades no Brasil proporcionam vantagens positivas do ponto de vista ambiental, econômico e social. Além disso, por possuírem eficiência em tal aplicação comparável a adsorventes comerciais, minimizam os gastos atrelados às etapas de purificação de matérias-primas para síntese de biodiesel, a partir de óleos residuais com elevados teores de oxidação e ácidos graxos livres.

PALAVRAS-CHAVE: biocombustíveis, resíduos agroindustriais, adsorção.

BONASSA, Gabriela. Western Paraná State University (UNIOESTE), February 2017.
Application of sugarcane bagasse fly ash as adsorbent material in waste cooking oil purification. Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

ABSTRACT

The sugarcane bagasse fly ash are byproducts generated in the sugar and alcohol industry in energy cogeneration, and due to their alkaline characteristics, abrasive and porous, present great potential to be used as an adsorbent material, such as in cooking oil purification. These residual oil are derived from the process of cooking food, presenting itself as an environmental, economic and social alternative for use as a feedstock for biodiesel production. By considering the high temperatures and multiples utilizations of these oils, which are put into contact with diversified and frozen foods, induce the minimization of their quality due to the high concentration of free fatty acids, moisture and peroxides arising from hydrolysis and oxidation reactions. In this sense, the aim of the present work was the evaluation of the adsorbent potential of sugarcane bagasse fly ash and activated carbon in the purification of waste cooking oil, evaluating operational conditions that may influence the adsorption process. Both materials were characterized by N₂ Physisorption, Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Spectroscopy, for textural, morphological and composition analyzes. In the waste cooking oil treatment step, temperatures ranges from 15 to 25 °C, adsorbent mass from 0,33 to 4,95 g and agitation speed between 50 and 200 rpm, the independent variables were predetermined in an experimental planning of the Rotational Central Composite Design, which aims to optimize the process by reducing the number of tests. It was found statistically in the intervals studied that the different conditions were statistically significant in the reduction of acidity (AV) and peroxide (PV) values and both materials provided near efficiencies in the improvement of residual oil quality, wherein the ashes led to a AV and PV minimizations around 59 and 25 %, respectively, while by using the commercial adsorbent (activated carbon), 57 and 27 %. The utilization of bagasse fly ashes in the waste cooking oil treatment, due to their low cost and be a waste generated in large quantities in Brazil provide positive

advantages from the environmental, economic and social point of view. In addition, considering its efficiency to such application which is comparable to the commercial adsorbents, they minimize the expenses relates to the feedstock purification stages for biodiesel synthesis, from residual oils with high levels of oxidation and free fatty acids.

KEYWORDS: biofuels, agroindustrial wastes, adsorption.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Óleo residual.....	4
2.1.1. Pré-tratamento do óleo residual	7
2.2. Adsorção.....	8
2.2.1. Tipos de adsorção.....	10
2.2.2. Fatores que influenciam a adsorção	11
2.2.2.1. Temperatura.....	12
2.2.2.2. Agitação	12
2.2.3. Materiais adsorventes.....	12
2.2.3.1. Carvão ativado.....	16
2.2.4. Adsorventes de baixo custo.....	18
2.2.4.1. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1. Coleta do óleo residual.....	21
3.2. Preparo dos materiais adsorventes.....	21
3.3. Caracterização dos materiais adsorventes.....	22
3.3.1. Fisissorção de N₂	22
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	23
3.4. Planejamento Experimental.....	23
3.5. Ensaio de adsorção.....	26
3.6. Análises do óleo tratado.....	26
3.6.1. Índice de acidez	26
3.6.2. Índice de peróxido.....	27
3.7. Análise estatística e função desejabilidade.....	28
3.8. Cinética de adsorção	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Caracterização dos adsorventes	30
4.1.1. Fisissorção de N₂	30

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva	35
4.2. Tratamento do óleo residual	39
4.2.1. Carvão Ativado	39
4.2.1.1. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado	41
4.2.1.2. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de peróxido utilizando o carvão ativado	46
4.2.1.3. Função desejabilidade utilizando o carvão ativado	49
4.2.2. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	50
4.2.2.1. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço	52
4.2.2.2. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de peróxido utilizando as cinzas de bagaço	58
4.2.2.3. Função desejabilidade utilizando as cinzas de bagaço	62
4.3. Cinética de adsorção	63
4.3.1. Carvão ativado.....	63
4.3.2. Cinzas de bagaço	65
4.4. Considerações finais dos resultados	66
5. CONCLUSÕES	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma das fontes mais promissoras de combustíveis alternativos para utilização em motores a diesel, sendo usualmente obtido a partir da conversão de triglicerídeos presentes em óleos vegetais em ésteres metílicos ou etílicos via transesterificação (BHANGU et al., 2017).

Segundo Sanjid et al. (2016), apesar do diversificado número de matérias-primas disponíveis no mercado para síntese de biodiesel, mais de 95 % da produção mundial advém de óleos comestíveis, quesito o qual pode proporcionar impactos negativos em relação a demanda de alimentos e elevação nos preços dos óleos vegetais.

Os óleos vegetais contemplam de 75 a 90 % dos custos finais da produção de biodiesel. Desta maneira, a utilização de óleos residuais provenientes de processos alimentares, como da cocção de alimentos, torna-se uma alternativa econômica e sustentável para a cadeia produtiva deste biocombustível, além de ser uma opção para solucionar questões quanto ao tratamento, gerenciamento e reciclagem do grande volume gerado (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

No entanto, durante a cocção de alimentos devido ao contato do óleo com a luz, calor e oxigênio, o mesmo passa a possuir alta concentração de ácidos graxos livres, umidade e impurezas, características as quais proporcionam queda tanto no rendimento durante a síntese, quanto na qualidade do biodiesel obtido utilizando tal matéria-prima. Tais efeitos negativos podem ser minimizados por meio de aplicação de pré-tratamentos ou purificações anteriormente à utilização destes óleos nas reações de produção de biodiesel pelo método de transesterificação (ULLAH et al., 2015; LI et al., 2016).

Entre as diversas formas de pré-tratamento do óleo residual, encontram-se processos utilizando ácido fosfórico, água destilada quente, neutralização com álcalis, evaporação a vácuo, filtração a vácuo, injeção de vapores, centrifugação e utilização de adsorventes (KULKARNI; DALAI, 2006; KIALAKALAEH et al., 2013).

A adsorção é um dos métodos físico-químicos mais empregados no tratamento de diversos materiais, sendo proposto em metodologias de recuperação e purificação. Geralmente, este processo ocorre porque grupamentos funcionais na superfície possuem forças eletrostáticas desbalanceadas e tais forças podem ser compensadas pela adsorção de moléculas presentes em uma fase fluida, na fase

sólida, minimizando o desequilíbrio. Diversificadas forças moleculares podem governar o processo, de acordo com a especificidade do adsorvente e adsorbato, e nesta técnica há a possibilidade da utilização de adsorventes de baixo custo, provenientes de matérias orgânicas, inorgânicas e biológicas, como resíduos agroindustriais (GOMES et al., 2016).

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar possuem estrutura porosa, na qual os principais compostos são o dióxido de silício e óxidos de alumínio, cálcio, ferro e potássio, com grupos silanóis em sua superfície, o que torna tal material susceptível para processos de separação, catálise e adsorção. Sua aplicação em tratamento de óleo residual, além de agregar valor às cinzas, proporciona vantagens técnicas e ambientais (FARIA et al., 2012; RAHMAN et al., 2015).

Diante disto, com o discernimento da problemática ambiental advinda do descarte incorreto de óleos e gorduras utilizados na cocção de alimentos, bem como a falta de técnicas para gerenciamento do grande volume de resíduos sólidos gerados na agroindústria, o presente trabalho visou à minimização de tais impasses por meio do emprego das cinzas de bagaço de cana advindas de caldeira e carvão ativado no tratamento de óleos residuais.

Objetivou-se em diferentes condições de temperatura, agitação e massa de adsorvente, pré-estabelecidas por meio de planejamentos experimentais, a máxima redução dos índices de acidez e peróxido, no intuito de purificar e melhorar as qualidades desta matéria-prima tornando-a apta para síntese de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O consumo global de combustíveis fósseis tem aumentado exponencialmente ao decorrer dos anos, aliado ao crescimento populacional e industrial, quesitos os quais proporcionam maiores poluições ambientais, alterações climáticas e riscos para a saúde humana e, concomitantemente a isto, as reservas de petróleo estão se esgotando significativamente (SINGH et al., 2016).

As crises energéticas dos últimos anos, segundo Milano et al. (2016) são advindas da redução substancial das reservas de combustíveis fósseis e sendo assim, a alta demanda energética e preocupações ambientais tem salientado a necessidade de participação e exploração do uso de biocombustíveis, os quais proporcionam dentre outras vantagens, segurança energética devido a diversificação de fontes renováveis, desenvolvimento rural e minimização de mudanças climáticas.

O biodiesel é uma opção para substituição total ou parcial de combustíveis fósseis como o diesel, consoante a Noraini et al. (2014) e Saluja et al. (2016) este é definido como ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos livres, obtidos da transesterificação de triglicerídeos na presença de catalisadores e álcoois de cadeia curta como metanol ou etanol, destacando-se em relação ao diesel devido a sua maior temperatura de aquecimento, ponto de fulgor, número de cetanos, viscosidade cinemática, ser renovável, não tóxico, biodegradável e isento de enxofre e aromáticos.

As desvantagens do biodiesel limitam-se principalmente aos altos custos das matérias-primas, uma vez que os óleos vegetais e gorduras animais pertencem à indústria alimentícia, não sendo sensata e econômica sua utilização na síntese deste biocombustível. No entanto, os óleos residuais advindos da cocção de alimentos são gerados em grandes quantidades anualmente, sendo que sua disposição incorreta no meio ambiente pode proporcionar problemas ambientais, poluição de solo e água e obstrução de sistemas de drenagem, desta forma seu emprego na síntese de biodiesel é uma opção promissora para o gerenciamento e destinação do grande volume de resíduo gerado, produzindo um combustível renovável que minimiza significativamente os impactos relacionados à cadeia alimentícia (DOGAN et al., 2016).

2.1. Óleo residual

A quantidade de óleo residual tem aumentado simultaneamente ao crescimento populacional, seja por residências, restaurantes, indústrias de processamento de alimentos e estabelecimentos comerciais em geral, proveniente este da cocção e cozimento de alimentos com óleos vegetais virgens. Isto tem causado sérios problemas ao meio ambiente em diversos países, devido à disposição incorreta deste resíduo (YAAKOB et al., 2013; BHUYIA et al., 2016; ORTNER et al., 2016).

Segundo Kabir et al. (2014), parte do grande volume de óleo gerado diariamente, tem sido disposto incorretamente em pias, lixos, banheiros, linhas de esgoto, corpos d'água e solos. A longo prazo esta prática desencadeia contaminação de grandes volumes de água e solo, devido à imiscibilidade entre ambos, toxicidade para as espécies aquáticas e bloqueios de linhas de esgoto.

O gerenciamento correto de tal resíduo é algo emergente e primordial para as agências governamentais nos últimos anos, uma vez que, de acordo com Waghmare e Rathod (2016) em muitos países proibiu-se a utilização como aditivo em rações animais e disposição em solos, e algumas aplicações para este pouco difundida, limitam-se a produção de surfactantes, biolubrificantes automotivos, sabão, detergentes sintéticos, cosméticos e síntese de biodiesel.

A utilização de óleo residual na síntese de biodiesel por transesterificação ou esterificação é uma alternativa de cunho tecnológico, econômica e ambiental. Este biocombustível possui um perfil vantajoso quando comparado ao diesel fóssil, devido as menores emissões de monóxido de carbono, particulados e hidrocarbonetos (CHANG et al., 2016; ORTNER et al., 2016).

A transesterificação de óleos de fritura na produção de biodiesel é vantajosa do ponto de vista econômico, por usar matéria-prima com custos inferiores aos óleos virgens, ambiental, por reciclar o grande volume produzido aliado à produção de um combustível sustentável, e também aspectos sociais, pela maior segurança energética e por não utilizar matéria-prima da cadeia alimentícia, e segundo Moecke et al. (2016), é primordial alcançar essa sustentabilidade quando refere-se a novas alternativas energéticas.

Consoante a Attia e Hassaneen (2016) e Dang et al. (2016), os óleos residuais são as matérias-primas mais baratas para serem usadas na cadeia produtiva do biodiesel, proporcionando reduções de 2,5 a 3 vezes nos custos deste biocombustível, quando comparado aos óleos vegetais virgens. Na Tabela 1, tem-se um comparativo das propriedades do óleo residual, biodiesel obtido do mesmo e diesel fóssil.

Tabela 1. Comparação das propriedades do óleo residual, biodiesel de óleo residual e diesel fóssil comercial

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

Fonte: Adaptado de BHUIYA et al. (2016).

As propriedades entre o biodiesel e o diesel fóssil são bastante semelhantes, sendo que os maiores diferenciais entre o óleo residual e o biocombustível posterior a transesterificação, são a massa molecular, a viscosidade, o teor de enxofre e os

pontos de ignição e fluidez. No entanto, a presença de ácidos graxos livres não é desejável no biodiesel, pois proporciona queda no desempenho calorífico, aumenta a susceptibilidade à corrosão, além de diminuir a vida útil de motores (RAMOS et al., 2003).

De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel divulgado pela ANP, em maio de 2016, a produção mensal de biodiesel foi de 348.485 m³ de biodiesel, sendo que do volume total produzido, 0,59 % contemplava a utilização de óleo residual. Um dos maiores entraves que limita o aumento do uso desta matéria-prima é a baixa qualidade que a mesma possui, advinda da cocção dos alimentos, uma vez que estas influenciam diretamente no rendimento reacional e nas propriedades do biocombustível obtido, quanto a tipo de ésteres metílicos e propriedades físicas e químicas (QU et al., 2016).

Durante a cocção de alimentos, os óleos vegetais são geralmente submetidos a temperaturas entre 160 e 200 °C, na presença de luz, durante períodos relativamente longos e múltiplas vezes, condições as quais ocasionam degradação no mesmo por reações de hidrólise, oxidação e craqueamento. Tal prática proporciona ao óleo elevada viscosidade e quantidade de água, havendo a formação de ácidos graxos livres e compostos polares, polímeros, voláteis, grau de degradação, mudanças de composição, estabilidade, odor desagradável e coloração escura (MATH et al., 2010; DIYA'UDDEEN et al., 2012; NANOU; ROUKAS, 2016).

Berrios et al. (2011) e Fu et al. (2016) citam que ao decorrer da fritura de alimentos, devido ao contato do alimento que possui água com o óleo, ocorre a liberação de compostos tóxicos tais como hidroperóxidos, radicais alcoxis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, produzidos pela oxidação dos triglicerídeos. Durante a estocagem e transporte do óleo residual, ocorrem reações de hidrólise, devido à presença de água, quebrando a molécula de triglicerídeo a ácidos graxos livres e em decorrência disto, a acidez do óleo tende a aumentar. A combinação de compostos tóxicos, água, e ácidos graxos livres, dificultam a síntese de biodiesel.

Portanto, dentre as maiores desvantagens da utilização de óleos residuais como matéria-prima para produção de biodiesel são as impurezas sólidas, que influenciam negativamente no rendimento reacional; água, que desencadeia a hidrólise; ácidos graxos livres, que induzem a saponificação e dificultam a separação do biodiesel/glicerina (CHAI et al., 2014; BHUIYA et al., 2016).

Segundo Hayyan et al. (2011), Yaakob et al. (2013) e Kombe et al. (2013) para uma boa conversão dos triglicerídeos em biodiesel com catalisadores básicos, o teor de ácidos graxos livres não deve exceder 1 a 3 %, pois quanto maior este valor menor será a eficiência de conversão.

Tais efeitos negativos da qualidade do óleo residual para a produção de biodiesel podem ser mitigados com a aplicação de pré-tratamentos ou purificações, que proporcionem ao óleo significativa redução da acidez, umidade, peróxido, viscosidade, compostos oxidados e hidrocarbonetos, anteriormente a transesterificação (OMAR et al., 2009; ARAÚJO et al., 2013; LI et al., 2016).

2.1.1. Pré-tratamento do óleo residual

A transesterificação de óleos para obtenção de biodiesel pode ser conduzida utilizando catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os alcalinos destacam-se industrialmente devido aos menores tempos reacionais e baixo custo, no entanto são sensíveis à elevada acidez e umidade. Dentre os tipos de pré-tratamento da matéria-prima que podem reverter tal inconveniente, tem-se a esterificação dos ácidos graxos livres com catalisadores ácidos e álcoois (metanólise), anterior a transesterificação com catalisador básico (OMAR et al., 2009; HAIGH et al., 2012; CAI et al., 2015; TAN et al., 2015).

De acordo com Cardoso et al. (2008), a utilização da esterificação no pré-tratamento de óleos residuais, possui inconvenientes do ponto de vista econômico e ambiental, relacionados aos elevados custos dos reatores e geração de grandes volumes de efluentes.

Razack e Duraiarasan (2016), anteriormente à síntese de biodiesel com catalisador enzimático, realizaram um pré-tratamento sequencial no óleo proveniente da cocção de alimentos por filtração, para remoção de sólidos; lavagem com água para retirada de sais; e aquecimento a 110 °C, para evaporar água e minimizar a possibilidade de reações hidrolíticas e consequentemente aumentar a acidez.

A utilização de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e óxido de cálcio (CaO) também é citada na literatura como alternativa para neutralização de ácidos graxos livres. O óxido de cálcio é utilizado para neutralizar os ácidos graxos livres e H_2SO_4 , por sua vez, durante a reação age na formação do sulfato de cálcio, que atua absorvendo a água advinda da neutralização. Apesar do baixo custo dos reagentes e eficiência deste tipo de pré-tratamento, é uma reação lenta, exige equipamento para

separação dos produtos formados e além disso os reatores devem ser resistentes à corrosão (ZHANG et al., 2003).

Injeção de vapores, neutralização com bases, evaporação a vácuo, filtração a vácuo, sedimentação, desidratação e adsorção também são citados como alternativas para pré-tratamento de óleos residuais (SUPPLE et al., 2002; CVENGROŠ; CVENGROŠOVÁ, 2004; ARAÚJO et al., 2013).

Materiais adsorventes podem ser utilizados no pré-tratamento de óleo residual, destacando-se principalmente devido aos baixos custos. Putra et al. (2014) utilizaram carvão ativado e argilas na purificação de óleo residual, observando a viabilidade dos mesmos na redução de índice de acidez e umidade.

Como alternativa para à utilização de quantidades adicionais de base para neutralização de ácidos graxos livres, Kalapathy e Proctor (2000), citam a extração da sílica presente nas cinzas de casca de arroz, para posterior tratamento do óleo residual, obtendo-se reduções de 32 e 10 %, na acidez e índice de peróxido, respectivamente. Todavia, McNeill et al. (1986) utilizaram blendas de carvão ativado e sílica no pré-tratamento de óleos oriundos da cocção de alimentos, para aprimoramento da qualidade do mesmo para posterior síntese de biodiesel, obtendo reduções de 66 % na acidez e 59 % no índice de peróxido.

2.2. Adsorção

De acordo com Chakraborty (2016) e Schepper e Denayer (2016), a adsorção possui grande importância nos setores de tratamentos e purificações de resíduos em indústrias. Dentre as aplicações mais comuns desta técnica, têm-se purificações de água e efluentes, separação de compostos químicos, retirada de gases poluentes, secagem e armazenamento de gases e separação de compostos quirais em produtos farmacêuticos.

Define-se a adsorção como transferência de componentes de um soluto, presente em um gás ou líquido, para um material sólido, ou seja, é um fenômeno de acúmulo de determinada espécie em uma superfície, devido às forças de interação e sítios ativos, conforme observado na Figura 1 (FOUST et al., 1982; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

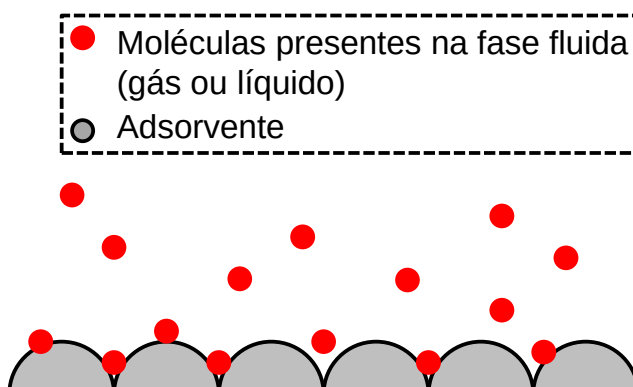


Figura 1. Desempenho esquemático da adsorção (Adaptado de: Agnihotri et al., 2008).

A adsorção é um processo físico e/ou químico, na qual uma espécie na fase fluida adsorvida, denominada de adsorbato é transferida para a superfície sólida do adsorvente, o qual pode ser proveniente de materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e de baixo custo. Dependendo da natureza de ambos, interações eletrostáticas como de Van der Waals podem ocorrer. Tal procedimento permite a separação de compostos específicos e, comparada a outros processos de separação, geralmente apresenta simplicidade de operação, alta capacidade de remoção e custos relativamente baixos (DABROWSKI, 2001; SOTO et al., 2011; BAUSKA; DVORAKB, 2016; POSTAI et al., 2016).

Normalmente, consoante a Kukučka et al. (2016), este é um processo ágil, com custos moderados de construção, operação e manutenção, e quando aliado a adsorventes de baixo custo, torna-se efetivo para tratar diversificados tipos de efluentes, sejam estes poluentes orgânicos ou inorgânicos.

O fenômeno de transferência de determinados componentes do adsorbato para a fase sólida do material adsorvente (imiscíveis entre si) ocorre porque os átomos da superfície possuem posições incomuns em relação aos átomos do interior do sólido. Tal diferenciação deve ser balanceada, e a tendência de neutralizar esta força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície adsorvente seletivamente moléculas de gás ou líquido da solução que estão em contato. Este processo ocorre mediante forças atrativas, como por exemplo, ligações covalentes e de hidrogênio, interações de Van der Waals e dipolo-dipolo, sendo tais forças diferenciadas conforme a energia de adsorção envolvida (CAMARGO et al., 2005; BRATBY, 2006).

De acordo com Adamson e Gast (1997) e Dabrowski (2001), do ponto de vista termodinâmico, explica-se a adsorção pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, pelas quais as moléculas de adsorbato são aproximadas. A partir disto, quando a superfície da fase sólida encontrar-se completamente coberta de moléculas, ocorre à saturação dos sítios ativos de adsorção.

2.2.1. Tipos de adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície, que ocorre por meio de mecanismos de fisissorção ou quimissorção, dependendo das características dos sítios ativos do adsorvente e do adsorbato (JABARI, 2016).

O estudo da termodinâmica de adsorção é primordial para entendimento dos tipos de mecanismos que ocorrem durante o processo de tratamento de determinados efluentes, podendo ser determinados ou estimados. Quando os sítios ativos do material adsorvente estão preenchidos de determinada concentração de adsorbato, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos do processo em questão, como energia de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS). Ou seja, a estimativa de ΔG , ΔH e ΔS está diretamente relacionada ao a Constante de Partição, derivado de isotermas como de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Henry, Frumkin, Flory–Huggins e Redlich–Peterson, e reflete no tipo de adsorção: física e/ou química (HILL; ROOT, 1977; GUSMÃO et al., 2013; TRAN et al., 2016).

Durante a fisissorção (adsorção física), o adsorbato não reage com o adsorvente, permanecendo sobre a superfície externa do material, ocorrendo comumente em multicamadas. Caracteriza-se como um processo ágil, ou seja, o equilíbrio do sistema é atingido rapidamente e necessita de menor energia de ativação, sendo facilmente reversível a recuperação do adsorbato e regeneração do adsorvente, uma vez que envolve forças físicas fracas, como de Van der Waals (AHMAD, HASEEB, 2012; MANSOUR et al., 2016).

Songolzadeh et al. (2016) mencionam que este tipo de adsorção envolve apenas a ligação entre o adsorbato presente na fase fluida e a superfície sólida, sendo que quando as moléculas a serem tratadas são gasosas, comumente o processo é de caráter exotérmico, se líquidas, endotérmico e/ou exotérmico. Durante a adsorção física, as temperaturas exigidas são amenas, sendo que o material

adsorvente pode ser facilmente regenerado e reutilizado, uma vez que seja estável após vários ciclos de adsorção/dessorção.

Em contrapartida, a adsorção química (quimissorção) é um processo quase irreversível, havendo a transferência de elétrons entre grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e o adsorbato, devido à formação de ligações químicas ou interações fortes. Este tipo de mecanismo envolve forças superiores e interações mais intensas, como ligações covalentes, e são geralmente favorecidos em temperaturas superiores a fisissorção (DABROWSKI, 2001; AHMAD, HASEEB, 2012).

Na adsorção química, as moléculas são atraídas somente pelos centros ativos do adsorvente, ocorrendo em monocamadas e exigindo maior energia de ativação. Segundo Tran et al. (2016), quando as monocamadas encontram-se preenchidas, ocorre a saturação do material.

De acordo com Webb (2003), a fisissorção e quimissorção também podem ocorrer na superfície do adsorvente simultaneamente, neste caso, camadas de moléculas podem ser fisicamente adsorvida sobre as camadas quimicamente adsorvidas subjacente.

2.2.2. Fatores que influenciam a adsorção

A capacidade de adsorção envolvida em um sistema e o mecanismo como o processo ocorre não podem ser previstos facilmente, pois dependem das interações na interface sólido-líquido e das condições iniciais do processo, estando diretamente relacionada às propriedades do adsorvente tais como porosidade, área superficial, tamanho das partículas e sítios ativos; características do adsorbato, como estrutura, peso molecular, solubilidade em água, pKa, polaridade, grupos funcionais, carga iônica e funcionalidade; pH, temperatura e agitação (SOTO et al., 2011; YANG et al., 2013; KYZAS et al., 2015).

Segundo Wang et al. (2005 b), a capacidade de adsorção do carvão ativado relaciona-se com a estrutura porosa, sítios ativos presentes na superfície e pH da solução a ser tratada, dentre outros. Além disso, o fenômeno da adsorção é influenciado pela natureza do adsorbato e suas características, juntamente com as condições impostas ao processo.

2.2.2.1. Temperatura

De acordo com a literatura, a temperatura intervém diretamente na velocidade da adsorção, uma vez que esta é responsável pelo aumento da taxa de transporte do material a ser adsorvido para o interior do poro (JIMENEZ et al., 2004; GUELFÍ; SHCEER, 2007; DUARTE-NETO et al., 2014).

Além da velocidade de adsorção, este parâmetro também influencia na capacidade de adsorção de determinado material, por refletir na solubilização do líquido/gás no sólido e na interação entre as moléculas. Segundo Wiśniewska et al. (2016) a temperatura ótima de determinado processo é vinculada ao tipo de adsorbato e adsorvente em questão.

Esta variável também influencia na viscosidade do óleo residual, sendo que dependendo da temperatura utilizada, a viscosidade pode ser reduzida favorecendo o processo de transferência de massa e difusão das moléculas. Os processos de adsorção também foram relatados como exotérmicos para Maddiker et al. (2012) no tratamento de óleo residual com sílica e Manuale et al. (2013) na purificação de biodiesel com carvão ativado e sílica.

2.2.2.2. Agitação

A agitação se faz necessária durante a adsorção, pois auxilia na transferência de massa da fase fluida até a superfície do material adsorvente. Simultaneamente a isto, o aumento desta variável também proporciona o aumento da velocidade de adsorção (AKSU, 2005; KUŚMIEREK; ŚWIĄTKOWSKI, 2015; LI et al., 2016).

Agitações superiores impostas no contato adsorvente/soluto conduzem a uma melhor transferência de massa, pois proporcionam melhor colisão entre os sítios de sorção e o soluto, ao mesmo tempo em que diminui a resistência da camada externa do material a ser tratado (RAJAMOHAN et al., 2014).

2.2.3. Materiais adsorventes

Segundo Belmabkhout et al. (2016), os materiais adequados para adsorção de determinados compostos de interesse são aqueles que possuem alta capacidade de purificação, devido a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato de interesse; cinética de adsorção rápida; seletividade; condições severas para regeneração do adsorvente ou possibilidades de posteriores aplicações; alta estabilidade, uma vez

que relaciona-se ao tempo de vida do material e tem impacto direto sobre a economia de determinado processo; tolerância a impurezas; e sobretudo, baixo custo.

Para aplicações comerciais, os materiais devem possuir alto desempenho, adsorção rápida, custos moderados, não serem tóxicos, de fácil separação e elevada porosidade. Dentre os adsorventes citados na literatura que podem ser aplicados no tratamento de diversificados tipos de efluentes, têm-se: materiais majoritariamente compostos de carbono (carvão ativado), estruturas grafíticas, quitosana, nanoadsorventes inorgânicos (nanotubos de carbono), nanoadsorventes, biomassas agrícolas, biomassas industriais, bioadsorventes, folhas, estruturas metálicas orgânicas, carvões ativados derivados de lama, zeólitas, sílica, geopolímeros compostos de alumina e silicato (cerâmicas) e materiais microbiológicos derivados de fungos, bactérias e algas (DODSON et al., 2015; REDDY; YUN, 2016; OROZCO et al., 2016; MINELLI et al., 2016).

Consoante a Kyzas et al. (2015) e Kołodziejczyk et al. (2012), o desempenho de um processo de purificação via adsorção é altamente influenciado pelas características do material adsorvente, sendo que a área superficial específica, tamanho e distribuição de poros, correlaciona-se diretamente com a capacidade de adsorção de determinado material.

Os materiais adsorventes podem ser classificados segundo a IUPAC de acordo com o tamanho de poros, expresso em termos de diâmetro dos poros, como: (i) microporosos (< 2 nm), que pode ser dividido em ultramicroporo (menor que 0,5 nm) e supermicroporo (entre 1 e 2 nm); (ii) mesoporosos, (diâmetros 2 a 50 nm); (iii) macroporosos (> 50 nm) (IUPAC, 1982).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 caracterizam os materiais em relação à quantidade de gás inerte adsorvido fisicamente na superfície sólida do adsorvente, na temperatura do nitrogênio líquido. De acordo com a isoterma e histerese geradas, estas são classificadas em 6 tipos, conforme a IUPAC, presentes na Figura 2 (VANSANT et al., 1995).

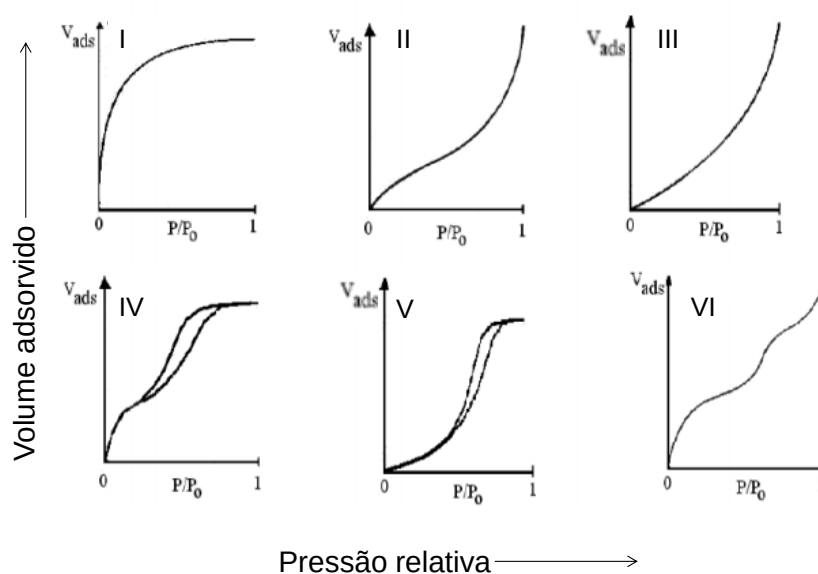


Figura 2. Tipos de isotermas de fisissorção de nitrogênio segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1982).

De acordo com Leofanti et al. (1998), a adsorção/dessorção de N_2 , sob pressão relativa, representa uma das técnicas mais apropriadas para determinação da área superficial e características texturais de um material adsorvente, sendo que o formato da isoterma obtida é função do tipo, tamanho e distribuição de poros que o material possui.

Na Tabela 2, têm-se as características de cada tipo de material, quanto ao tipo de isoterma, baseando-se na classificação da IUPAC.

Tabela 2. Classificação das isotermas de adsorção gás/sólido segundo a IUPAC e características

Isoterma	Característica
Tipo I	- Sólidos microporosos; - Facilidade de adsorção de moléculas com diâmetro inferior a 20 Å; - Exemplo de materiais: carvão ativado, zeólitas e sólidos cristalinos
Tipo II	- Sólidos macroporosos; - Maior interação logo no contato sólido/gás, em menores condições de pressão;
Tipo III	- Sólidos macroporosos; - Interação adsorvente/adsorbato forte;
Tipo IV	- Sólidos mesoporosos; - Maior interação entre as moléculas do adsorbato do que com os sítios ativos do material adsorvente;
Tipo V	- Sólidos mesoporosos; - Maior interação entre as moléculas do adsorbato do que com os sítios ativos do material adsorvente; - Presença de poros uniformes e não uniformes;
Tipo VI	- Sólidos mesoporosos; - Sólido não poroso de superfície uniforme

Fonte: Leofanti et al. (1998); Teixeira et al. (2001); Sangwichien et al. (2002); González; Cuervo (2012); Madani et al. (2015).

Em relação às histereses de fisissorção de nitrogênio, classificam-se as mesmas em quatro classes, conforme observa-se na Figura 3.

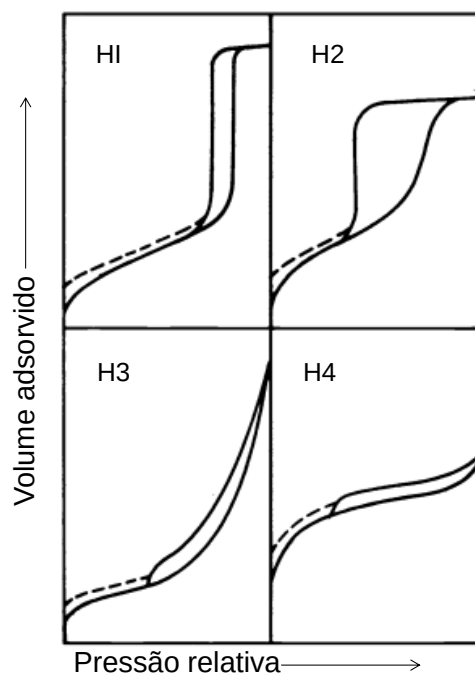


Figura 3. Tipos de ciclos de histereses (IUPAC, 1982).

A partir dos ciclos de histereses (Figura 3), é possível identificar se a fisissorção de nitrogênio ocorre em monocamadas e/ou multicamadas, bem como fenômenos de condensação capilar e características de porosidade, uma vez que o tipo de histerese gerada se relaciona diretamente as propriedades que o material adsorvente possui. A condensação capilar geralmente ocorre quando a adsorção ocorre em multicamadas, sendo típico de materiais mesoporosos.

De acordo com Sing et al. (1985), a histerese H1 é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados, as do tipo H2 possuem distribuição do tamanho e forma dos poros pouco definida, sendo típica de materiais de maior porosidade. Já em relação às histereses do tipo H3 e H4, estas são típicas de materiais com poros estreitos e em formas de fendas.

2.2.3.1. Carvão ativado

Segundo Shafey et al. (2016), o carvão ativado está entre os adsorventes mais aplicados no mundo em tratamentos de água potável e águas residuárias. Data-se que em 1500 a.C. já era utilizado para fins médicos e de purificação, e durante o século XIX na remoção de odores e gostos da água, na Inglaterra.

Define-se carvão ativado como material carbonáceo de estrutura porosa e elevada área superficial, podendo ser sintetizado a partir de diferentes matérias-primas ricas em carbono. Geralmente, são produzidos a partir de pequenas camadas hidrofóbicas de grafite, com superfícies desordenadas, irregulares e heterogêneas que suportam grupos funcionais hidrofílicos. As características adsorventes deste material dependem da matéria-prima do qual foi produzido, composição, propriedades físico-químicas e resistência mecânica (SOTO et al., 2011; BUAH; KUMA, 2016).

As características da matéria-prima utilizada na síntese do carvão ativado que influenciam na característica do adsorvente obtido são o tamanho das partículas e teores de carbono e umidade; condições operacionais impostas ao processo, em relação à taxa de aquecimento, temperatura e tempo de reação; além de fatores como o tipo de reator e catalisador empregado (JOHARI et al., 2016).

Segundo Chen et al. (2016), o carvão ativado exibe uma estrutura porosa constituída de micro, meso e macroporos, possuindo eficácia como material adsorvente para tratar uma gama de compostos, com aplicações alimentícias, farmacêuticas e ambientais.

Carvões ativados são aplicados em processos de adsorção para purificação de água para consumo humano e águas residuárias, remoção de compostos orgânicos, catalisadores e suportes de catalisadores, armazenamento de gases, finalidades médicas, remoção de odores e poluentes de líquidos e gases, separação e purificação de efluentes no geral. A versatilidade deste material relaciona-se a sua composição rica em carbonos porosos, elevada área superficial, porosidade interna e amplo espectro de grupos funcionais (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; ÖZGÜR; ÇEÇEN, 2007; ENNACIRI et al., 2014; MERYEMOGLU et al., 2016; BUAH; KUMA, 2016; FUSHIMI et al., 2016).

Segundo Aygün et al. (2003) as características adsorptivas deste material são determinadas por sua estrutura porosa, em relação a quantidade e volume de poros e ainda pelos grupos funcionais presentes na superfície do mesmo. Tais grupos determinam o caráter ácido-básico dos carvões ativados, sendo geralmente carboxilas, fenóis, aldeídos, cetonas, anidridos, quinonas e hidroquinonas.

No entanto, o alto custo do carvão ativado comercial motivam a busca por novas matérias-primas abundantes e baratas para síntese de tal material, como biomassas agroindustriais ricas em carbono (SILVA et al., 2016).

2.2.4. Adsorventes de baixo custo

A utilização de subprodutos sólidos advindos de determinados processos agrícolas e industriais como material adsorvente é benéfica do ponto de vista ambiental e econômico, por gerenciar o grande volume de resíduos produzidos, aliado ao tratamento de efluentes com materiais de baixo custo e disponibilidade local (BEDIAKO et al., 2016; CALLERY et al., 2016).

Segundo Rafatullah et al. (2010) e Ali et al. (2016), inúmeros subprodutos agroindustriais podem ser utilizados no preparo de carvão ativado, ou propriamente como materiais adsorventes, visando principalmente a diminuição de custos, tais como: caroço de azeitonas e pêssago; resíduos da produção de móveis e pneus; aparas de madeira e papel; bambu; cascas de coco, amendoim, trigo, amêndoas, nozes, soja e arroz; palhas de arroz e cana-de-açúcar; bagaço de cana-de-açúcar; cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e arroz; fibra de juta, palma e sisal; zeólitas e argilas; resíduos de damasco, sabugo de milho, dentre outros.

2.2.4.1. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, sendo que para a safra de 2016/2017 haverá um incremento de 5,3 % na produção, em relação ao ano anterior, estimando-se 691 mil toneladas (CONAB, 2016).

A cana-de-açúcar é uma gramínea semiperene de porte alto, pertencente à família *Poaceae*, do gênero *Saccharum*, de origem asiática, sendo caracterizada conforme a ordem por possuir folhas pequenas, sendo plantas eretas e com rizomas (OLIVEIRA et al., 2014).

Dentre os subprodutos gerados da cana-de-açúcar no setor sucroalcooleiro, têm-se o bagaço, palha, torta de filtro e águas residuárias. Estima-se que em uma tonelada de cana-de-açúcar, aproximadamente 280 kg correspondem ao bagaço, o qual é constituído majoritariamente por celulose (38-50 %), hemicelulose (22-32 %) e lignina (17-32 %), sendo geralmente utilizado nas próprias destilarias e usinas na cogeração de energia (SILVA et al., 2016; PANG et al., 2016; HUANG et al., 2016).

Devido às crises apresentadas nos setores energéticos desde 2001, a cogeração de energia utilizando a queima do bagaço de cana demonstra-se com um grande potencial, tendo em vista aspectos econômicos e ambientais. Apesar disto,

um dos desafios ainda enfrentado pela indústria sucroalcooleira é o gerenciamento dos resíduos produzidos durante a cadeia produtiva do açúcar e álcool. No Brasil, são geradas aproximadamente 4 milhões de toneladas de cinzas de bagaço de cana ao ano, em que para cada tonelada de bagaço de cana queimado para cogeração de energia, têm-se em torno de 25 quilos de cinzas (LIMA et al., 2009; ALMEIDA et al., 2015).

De acordo com Ahmaruzzaman (2010) e Rebelato et al. (2013), caracteriza-se as cinzas provenientes da queima do bagaço de cana como abrasivas, de coloração cinza e alcalinas, constituídas de macro (P, K, Ca, Mg) e micronutrientes (Zn, Fe, Cu, Mn, B, Mo), sendo que este resíduo apresenta impacto para a atmosfera, água e solo.

Geralmente, grande parte do volume de cinzas de bagaço é disposto incorretamente em aterros ou na fertirrigação da cana, podendo causar problemas ambientais ao solo, devido as suas características alcalinas, advindas do dióxido de silício, óxido de cálcio e óxido de magnésio (XIANG et al., 2016).

Segundo Almeida et al. (2015), a composição das cinzas varia de acordo com a matéria-prima, condições de queima e moagem, sendo que mais de 60 % da sua composição corresponde ao dióxido de silício (SiO_2), advindo do cultivo e manejo da cana-de-açúcar. Referindo-se à estrutura, é majoritariamente cristalina, em consequência do solo e queima. Na Tabela 3, têm-se a composição química das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar da usina de Cataé (São Miguel dos Campos, Alagoas), e nota-se a alta concentração de SiO_2 neste material.

Tabela 3. Composição química das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em composição mássica (%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	LOI*
72,3	5,52	10,8	1,57	1,13	3,68	1,11	1,52

* LOI: Perda ao fogo, material perdido durante a queima do bagaço de cana.

Fonte: Soares et al. (2016).

As caldeiras utilizadas na indústria da cana-de-açúcar possuem eficiência média de 60 a 70 %, ou seja, a combustão do bagaço passa a ser incompleta e isto

proporciona que as cinzas de caldeira possuam concentrações elevadas de carbono não queimado (LADO et al., 2016).

As cinzas de bagaço de cana caracterizam-se como resíduo sólido não-biodegradável, rico em sílica cristalina, as quais podem ser utilizadas como matéria-prima na síntese de cerâmica (FARIA et al., 2012); aditivo ao cimento e argamassa (GANESAN et al., 2007); síntese de carvão ativado e material pozzolânico (LADO et al., 2016); síntese de zeólitas (MOISÉS et al., 2013); adsorção de metais pesados (VISA, 2016; TAO et al., 2014); corantes têxteis (DUTA; VISA, 2015; GAO et al., 2015); compostos orgânicos (WANG et al., 2005 a); e de compostos orgânicos voláteis (SUBRAMANIAN et al., 2013).

Janos et al. (2003) afirmaram que a capacidade das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar no em processos de purificação, sendo que o material apresenta eficiência comparável a adsorventes comerciais. Na Tabela 4, têm-se a análise elementar semi-quantitativa das cinzas de bagaço de cana.

Tabela 4. Análise semi-quantitativa das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (%)

Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
0,65	1,24	9,80	28,2	0,61	1,71	3,84	5,66

Fonte: Janos et al. (2003).

Consoante a Ahmaruzzaman (2010) e Embong et al. (2016), o potencial da aplicação das cinzas como material adsorvente advém da presença de alumina, sílica, carbono e óxidos de cálcio, de magnésio e de ferro, além das propriedades físicas que esta possui quanto a porosidade, distribuição das partículas, área superficial e natureza alcalina. Tais peculiaridades proporcionam a este material capacidade para aplicação em remoção de compostos ácidos, uma vez que possui sítios ativos com cargas negativas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O procedimento adotado para o processo de tratamento do óleo residual utilizando as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar englobou as etapas presentes na Figura 4. A mesma metodologia foi desenvolvida para o carvão ativado, material comercial igualmente testado para fins de comparação.

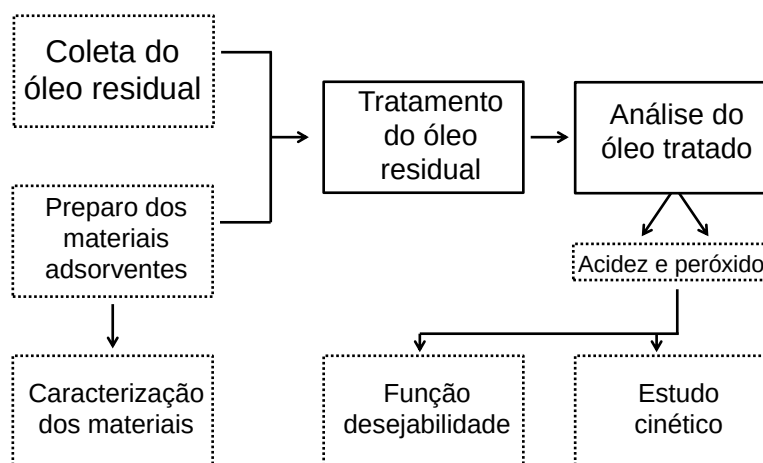


Figura 4. Fluxograma do processo de tratamento do óleo residual.

3.1. Coleta do óleo residual

O óleo residual utilizado nos ensaios de adsorção foi coletado em diferentes estabelecimentos comerciais do município de Palotina, Paraná. Este passou por homogeneização e armazenamento em garrafas PET sob refrigeração (6 a 10 °C), para que não ocorresse alterações devido a auto oxidação do mesmo e durante a execução dos ensaios de tratamento fossem semelhantes as propriedades em relação a acidez e peróxido.

3.2. Preparo dos materiais adsorventes

Cada um dos agentes adsorventes passou por um processo de pré-tratamento, para uniformização e homogeneização dos mesmos, e subsequente aplicação no processo de adsorção do óleo residual.

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, coletadas na fornalha da caldeira alimentada à biomassa do LPB (Laboratório de Produção de Biocombustíveis, UFPR Setor Palotina), foram secas em estufa a 110 °C durante 24 horas, para remoção de umidade e compostos voláteis que pudessem interferir na adsorção. Em seguida, peneirou-se o material em peneiras granulométricas de 212 µm, a fim de padronização granulométrica, aumento da área superficial e seleção de partículas. (KALDERIS et al., 2008; FARIA; HOLANDA, 2013).

O carvão ativado P.A., sintetizado a partir de carvão de madeira (pinus) por pirólise entre 800 e 900 °C, passou por secagem em estufa a 110 °C durante 24 horas, para remoção de umidade e contaminantes (MOPOUNG et al., 2015).

3.3. Caracterização dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes foram caracterizados de acordo com as análises presentes na Tabela 5.

Tabela 5. Metodologias empregadas na caracterização dos materiais adsorventes

Análise	Objetivo
Fisissorção de N ₂ (BET)	Caracterização textural para obtenção da área específica, volume e diâmetro de poros e isothermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio. (EDREIS; YAO, 2016; XING et al., 2015).
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)	Aspecto morfológico da superfície e caracterização elemental semi-quantitativa. (MORUZZI et al., 2014; SOUZA et al., 2014).

3.3.1. Fisissorção de N₂

As análises texturais das cinzas de bagaço e do carvão ativado foram realizadas em equipamento Nova2000e (Marca Quantachrome) no LabCatProBio (Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, UFPR Setor Palotina), determinando-se área superficial específica (S_{BET}) (Brunauer-Emmett-Teller),

volume, diâmetro e tamanho de poros e isothermas de adsorção/dessorção, na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C).

A análise consiste na medida da quantidade de nitrogênio adsorvido e dessorvido em uma amostra sólida. Para isto, ambos os materiais passaram por pré-tratamento sob vácuo a 250 °C por 4 horas, para remoção de umidade e espécies adsorvidas nas superfícies dos materiais (XING et al., 2015; EDREIS, YAO, 2016).

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

Para caracterização morfológica, estrutural e de porosidade do carvão ativado e das cinzas de bagaço, em equipamento Vega3 (Marca Tescan) os materiais foram espalhados em porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente passaram por secagem e metalização (35 mA) com uma fina camada de ouro de 50 Å na superfície (*sputtering*), obtendo-se micrografias em 200 e 1000 vezes de aumento.

Acoplado ao microscópio, o Espectrômetro de Energia Dispersiva Penta FET Precision (Marca Oxford Instruments) caracterizou de forma semi-elementar as amostras. Tais análises também foram realizadas no LabCatProBio (Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, UFPR Setor Palotina).

3.4. Planejamento Experimental

Visando a minimização do número de ensaios de adsorção e obtenção das melhores condições de tratamento do óleo residual, propôs-se a utilização de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), onde avaliaram-se três variáveis independentes sobre o processo de adsorção, utilizando o carvão ativado e as cinzas do bagaço.

Este tipo de delineamento visa à identificação e otimização de variáveis que influenciam determinado processo, a partir dos resultados experimentais obtidos nos ensaios programados, análise de variância (ANOVA) para verificação do ajuste do modelo, superfícies de resposta e função desejabilidade (GHAEDI et al., 2016).

O planejamento DCCR contemplou 3 variáveis (temperatura, agitação e massa de adsorvente) em 5 níveis (-1,68; -1; 0; +1; +1,68), com um fatorial completo

2³, totalizando 17 experimentos (3 repetições no ponto central) para testar a eficiência de cada um dos adsorventes no tratamento do óleo residual (Tabela 6).

Tabela 6. Especificação dos níveis das variáveis independentes

Fatores (n)	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura (°C)	15,00	17,00	20,00	23,00	25,00
Razão adsorvente/óleo (% m)	1,000	6,690	8,510	10,30	15,00
Agitação (rpm)	50,00	95,00	125,0	155,0	200,0

A análise da influência dos fatores buscou a identificação das melhores condições para purificação do óleo residual, em relação à máxima redução das variáveis respostas de interesse (índices de acidez e peróxido).

Cada ensaio foi realizado em triplicata, utilizando-se massa fixa de 33 gramas de óleo proveniente da cocção de alimentos. O período de contato óleo/adsorvente, durante a condução dos ensaios, foi de 360 minutos, sendo este determinado com base em pesquisas realizadas anteriormente por Bonassa et al. (2016), onde os autores observaram que geralmente essa era a duração do tratamento para estabilização do processo de adsorção.

As temperaturas de 15 °C (nível -1,68), 20 °C (ponto central) e 25 °C (nível +1,68) (Tabela 6) foram determinadas com base em valores citados na literatura no tratamento de óleo residual com bagaço de cana e carvão ativado preparado a partir de resíduos (ISMAIL, 2005; WENG; PAN, 2007 ALI; MOHAMMED, 2012). A partir destes níveis, calculou-se por interpolação as temperaturas dos níveis -1 e +1.

Quanto às massas de adsorvente, estabeleceram-se as mesmas com base em porcentagem mássica de adsorvente em relação à massa de óleo (33 gramas). Nos trabalhos de Gomes et al. (2015) e Asri et al. (2015) cita-se a utilização de 1, 10 e 15 % de massa de adsorvente em relação à massa de adsorbato, porcentagens as quais correspondem as 0,33 gramas (nível -1,68), 3,41 gramas (nível +1) e 4,95 gramas (nível +1,68). Os demais valores foram calculados baseando-se nestes (Tabela 6).

As velocidades de agitação utilizadas, foram impostas com fundamento nas empregadas por Devi et al. (2012) (50 rpm, nível -1,68) purificando óleo com

quitosana; Alves et al. (2016) na purificação de biodiesel com bagaço de cana (125 rpm, ponto central); Berrios et al. (2011) igualmente purificando biodiesel com argilas (200 rpm, nível +1,68).

Na Tabela 7 observa-se a matriz do planejamento DCCR, contemplando as combinações possíveis entre as três variáveis e os cinco níveis bem como as repetições no ponto central, com as diferentes condições de temperatura, massa de adsorvente e agitação empregadas no processo.

Tabela 7. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) empregando as três variáveis independentes em cinco níveis

Testes	Valores Codificados			Valores Reais		
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Adsorvente/óleo (%)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Adsorvente/óleo (%)
1	-1	-1	-1	17,00	95,00	6,790
2	1	-1	-1	23,00	95,00	6,790
3	-1	1	-1	17,00	155,0	6,790
4	1	1	-1	23,00	155,0	6,790
5	-1	1	1	17,00	155,0	10,30
6	1	-1	1	23,00	95,00	10,30
7	-1	1	1	17,00	155,0	10,30
8	1	1	1	23,00	155,0	10,30
9	-1,68	0	0	15,00	125,0	8,510
10	1,68	0	0	25,00	125,0	8,510
11	0	-1,68	0	20,00	50,00	8,510
12	0	1,68	0	20,00	200,0	8,510
13	0	0	-1,68	20,00	125,0	1,000
14	0	0	1,68	20,00	125,0	15,00
15	0	0	0	20,00	125,0	8,510
16	0	0	0	20,00	125,0	8,510
17	0	0	0	20,00	125,0	8,510

3.5. Ensaios de adsorção

Na etapa de tratamento, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, adicionavam-se 33 gramas de óleo residual juntamente as respectivas dosagens de adsorvente de cada ensaio. Posteriormente, dispuseram-se os mesmos em Banho Maria Dubnoff com temperatura e agitação controladas de acordo com o planejamento experimental.

Decorridos os 360 minutos de contato óleo/adsorvente, os mesmos foram separados por filtração a vácuo, com auxílio de bomba a vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel filtro qualitativo.

3.6. Análises do óleo tratado

Em cada um dos ensaios, determinaram-se os índices de acidez e peróxido das amostras de óleo purificadas. Tais análises eram igualmente realizadas em óleo isento de tratamento, para certificação da porcentagem de redução.

3.6.1. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez baseou-se na metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Pesou-se com auxílio de balança analítica 2 g de amostra de óleo em erlenmeyer de 125 mL, e em capela de exaustão adicionou-se 25 mL de solução éter de petróleo-álcool etílico absoluto 2:1 (v/v) e duas gotas de indicador fenolftaleína alcoólica 1 %.

Posteriormente titulou-se a amostra com solução de hidróxido de sódio (0,01 mol.L⁻¹), anteriormente padronizado, até o aparecimento da coloração rósea, a qual deveria persistir por no mínimo 30 segundos.

Baseando-se no volume gasto na titulação, o índice de acidez foi calculado com auxílio da Equação 1, sendo que a determinação do mesmo era realizada em duplicata, utilizando-se como valor final a média dos resultados.

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

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 conversão do índice de acidez (mg NaOH.g⁻¹) para hidróxido de potássio, o resultado foi multiplicado pelo valor 1,4; uma vez que, o hidróxido de potássio possui massa 1,4 vezes superior ao hidróxido de sódio.

Com auxílio da Equação 2, determinou-se a porcentagem de redução do Índice de Acidez, levando-se em conta o índice de acidez dos óleos tratados e da amostra isenta de adsorvente (branco).

$$\% \text{ Redução IA} = \frac{(IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{final}})}{IA_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

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

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

3.6.2. Índice de peróxido

Baseando-se na metodologia da AOAC (1997), para determinação do Índice de peróxido, foram pesadas 5 gramas de óleo em Erlenmeyer de 250 mL, adicionando ao mesmo 30 mL de ácido acético-clorofórmio 3:1 (v/v) e 0,5 mL de iodeto de potássio (KI) saturado. Após homogeneizar o recipiente, o mesmo era deixado em repouso ao abrigo da luz durante 5 minutos.

Decorrido o tempo, 30 mL de água destilada juntamente com 1 mL de amido (1%) eram adicionadas ao mesmo erlenmeyer. Titulava-se a mistura com solução tiossulfato de sódio (0,01 mol.L⁻¹), anteriormente padronizada, até o desaparecimento da coloração azul claro, o qual deveria persistir assim por no mínimo 30 segundos.

A metodologia era realizada em duplicata para cada ensaio, e fundamentado no volume gasto, calculou-se o índice de peróxido com auxílio da Equação 3, sendo o resultado final a média das repetições.

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

Em que:

IP = Índice de peróxido da amostra de óleo (meq.kg⁻¹);

A = volume gasto na titulação da amostra de óleo (mL);

B = volume gasto na titulação do padrão (isento de óleo) (mL);

P = massa da amostra de óleo (g).

Com base no valor obtido, levando-se em conta o índice de peróxido dos óleos purificados e da amostra sem tratamento (branco), a porcentagem de redução do índice de peróxido foi calculada com auxílio da Equação 4.

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

Em que:

IP_{inicial} = Índice de peróxido da amostra sem tratamento (meq.kg⁻¹);

IP_{final} = Índice de peróxido da amostra após tratamento (meq.kg⁻¹).

3.7. Análise estatística e função desejabilidade

A análise estatística do planejamento experimental foi realizada com a utilização do Software Statistica (Versão 10), avaliando-se a influência das condições operacionais: temperatura, razão massa de adsorvente/óleo e velocidade de agitação sobre as variáveis resposta de interesse (índice de acidez e peróxido), por meio de gráficos de Pareto, Análise de Variância (ANOVA), metodologia de superfícies de resposta e função desejabilidade.

A função desejabilidade, otimiza de forma simultânea respostas múltiplas, devido a flexibilidade da função em selecionar condições ótimas para determinadas análises de interesse. Com essa ferramenta, reduz-se significativamente o esforço experimental, tempo e custos econômicos (HERRERO et al., 2014).

A metodologia para determinação da desejabilidade envolve duas etapas: determinação dos níveis das variáveis independentes (temperatura, massa de

adsorvente e agitação) que proporcionam simultaneamente as melhores respostas (variáveis dependentes), ditas como desejáveis; e maximização da desejabilidade global, relacionada aos fatores controláveis. Ou seja, consiste na conversão da resposta em uma função de desejabilidade individual (d_i) que varia de 0 a 1 (menor para maior desejabilidade) (MOURABET et al., 2014).

3.8. Cinética de adsorção

Determinadas as melhores condições de temperatura, razão massa de adsorvente/óleo e agitação, pela função desejabilidade para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado, realizou-se o estudo cinético da adsorção, para avaliação do tempo necessário para estabilização do processo em relação às variáveis otimizadas.

O processo de adsorção envolve uma série de etapas após o contato entre o fluido (óleo) e o material adsorvente (carvão ativado e cinzas). Entre estas inclui-se a transferência de massa do soluto para a superfície exterior do sólido, difusão intra-partícula (adsorção no interior do material, no caso deste ser poroso) e adsorção na superfície do adsorvente. O período estudado para transcorrer estas fases até o ponto em que as variáveis de interesse (acidez e peróxido) estão estabilizadas é denominado como a cinética (JABARI et al., 2016).

Os ensaios de cinética foram conduzidos para ambos os materiais adsorventes na temperatura, razão massa de adsorvente/óleo e velocidade de agitação otimizados de acordo com os dados fornecidos pela função desejabilidade, avaliando-se o comportamento do processo em períodos de 0, 5, 10, 15, 20, 40, 80, 120, 180, 220, 300, 360, 420 e 480 minutos.

Para isto, os experimentos foram conduzidos em batelada em Banho Maria Dubnoff, com controle de agitação e temperatura. Em Erlenmeyers de 125 mL, pesaram-se as devidas massas de carvão e cinzas, para as 33 gramas de óleo a serem purificadas. Para cada um dos materiais, a cinética de adsorção foi realizada em triplicata, e nos determinados períodos analisaram-se os índices de acidez e peróxido (ambas em duplicata), conforme a metodologia descrita no tópico 3.6.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em quatro tópicos. Inicialmente, realizou-se o estudo da caracterização morfológica e textural dos materiais adsorventes. Na sequência abordaram-se os resultados de adsorção do tratamento do óleo residual, avaliando-se os efeitos das variáveis independentes, função desejabilidade e cinética de adsorção. Por fim, apresentou-se um comparativo da avaliação da propriedade adsorvente das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado.

4.1. Caracterização dos adsorventes

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e o carvão ativado, materiais adsorventes utilizados no tratamento do óleo residual foram caracterizados texturalmente quanto a volume e diâmetro de poros baseando-se na metodologia BJH (BARRETT et al., 1951), área superficial específica e isotermas de adsorção/dessorção de N_2 conforme o modelo de Brunauer, Emmett, Teller (BRUNAUER et al., 1938).

Ambos também foram caracterizados morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e características elementares por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

4.1.1. Fisissorção de N_2

Na Tabela 8, encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (v_p) e diâmetro de poros ($\varnothing_p$) do carvão ativado e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, obtidos pelo método Brunauer-Emmett-Teller.

Tabela 8. Parâmetros morfológicos do carvão ativado e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

	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
Cinzas de bagaço	218,435	0,004	2,2383

De acordo com os dados da Tabela 8, é possível constatar que a área superficial específica do carvão ativado utilizado nos ensaios de adsorção de origem vegetal, corresponde a $564,410 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valor próximo ao obtido por Maneechakr e Karnjanakom (2017) ($533,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Segundo Gao et al. (2016), os carvões ativados possuem áreas superficiais específicas bastante diferenciadas, relacionando-se estas as propriedades físico-químicas que os mesmos possuem, advindas do preparo, tipo de matéria-prima e agentes ativadores, tais como NaOH, KOH, H_3PO_4 , ZnCl_2 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e K_2CO_3 .

O volume de poros encontrado para o carvão ativado foi de $0,090 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Conforme relatado por Kumar et al. (2016) e Tsubouchi et al. (2016), este valor relaciona-se diretamente a concentração e tipo de agente ativante, ativação física ou química e temperatura imposta na síntese do carvão ativado.

O volume de poros total dos carvões ativados obtidos por Sethia e Sayari (2016) foram entre $0,01$ a $0,16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, variando conforme os tipos de ativação impostas aos materiais, onde as maiores taxas de aquecimento proporcionaram a maximização destes valores.

A IUPAC (2014) classifica os materiais em três grupos quanto ao diâmetro de poros: macroporosos ($> 50 \text{ nm}$), mesoporosos ($2\text{-}50 \text{ nm}$) e microporosos ($< 2 \text{ nm}$), sendo que de acordo com esta característica, os materiais adsorventes são capazes de reter em sua superfície moléculas que possuam diâmetros inferiores ao do sólido em questão (BURWELL, 1977).

O carvão ativado pertence à categoria dos materiais mesoporosos, uma vez que possui diâmetro médio de poros de $2,0126 \text{ nm}$ (Tabela 8), permitindo assim a adsorção de moléculas com diâmetro igual ou inferior a este. Wiśniewska et al. (2017) obtiveram valores de $\bar{\phi}_p$ aproximados ao do presente trabalho ($1,9 \text{ nm}$). Segundo os mesmos autores e Onat et al. (2017), carvões ativados com elevadas áreas superficiais e estrutura microporosa são eficientes da adsorção de moléculas pequenas, não sendo muito adequados para moléculas maiores. No entanto, materiais com elevada área superficial e estrutura mesoporosa, como o em questão, são apropriados para adsorção de macromoléculas, como corantes, proteínas, lipídios e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Kumar e Jena (2016) consentem com tal afirmação, explanando que carvões ativados que possuem majoritariamente em sua superfície poros inferiores a 2 nm (microporos) são amplamente utilizados na adsorção de pequenas moléculas de

poluentes. Já os carvões com diâmetros superiores, são aplicados na adsorção de moléculas maiores, como corantes, óleos e graxas.

Na Figura 5, encontra-se o gráfico das isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio para o carvão ativado, relacionando-se esta ao tipo de poro que o material possui.

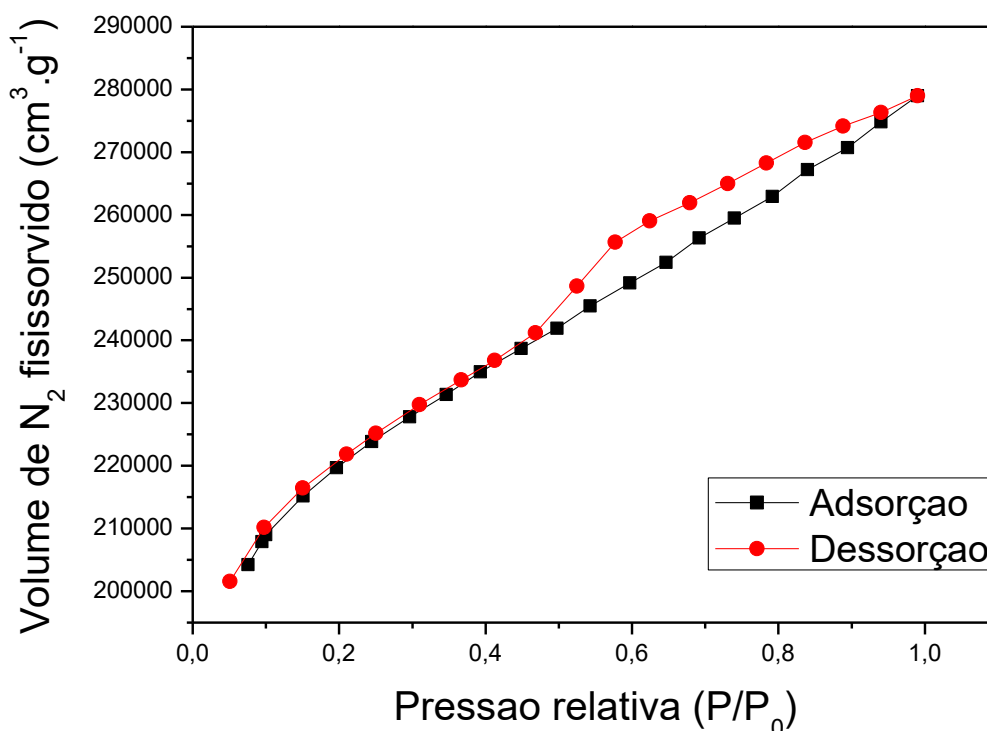


Figura 5. Isoterma de Fisissorção de N_2 do carvão ativado.

Baseando-se na Figura 2, a respeito dos tipos de isotermas de fisissorção de nitrogênio, segundo a classificação da IUPAC, é possível constatar que a isoterma do carvão ativado (Figura 5) é a do tipo IV, onde a adsorção de N_2 na superfície do material ocorre em mono e multicamadas. Posteriormente ocorre a condensação capilar pelo enchimento e esvaziamento dos poros, sendo tal isoterma típica de materiais mesoporosos (DONOHUEU; ARANOVICH, 1998; ANIA; BANDOS, 2005).

Nas caracterizações dos carvões ativados realizadas por Solomon et al. (2013) e Rashid et al. (2016), os materiais também apresentaram isotermas de fisissorção de N_2 do tipo IV, onde o volume de N_2 adsorvido na superfície do material teve início a baixa pressão, aumentando gradativamente, conforme também observado na Figura 5, indicando a presença de mesoporosidade.

Consoante aos dados de diâmetros de poros da Tabela 8, o carvão ativado foi classificado como mesoporoso, e segundo Teixeira et al. (2000) e Jedli et al. (2017) sólidos que possuem essa característica geralmente dão origem a isotermas do tipo IV, sendo a histerese relacionada a diferença entre a adsorção e dessorção associada ao fenômeno de condensação capilar.

No que diz a respeito das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, material adsorvente igualmente testado no tratamento do óleo residual, as mesmas possuem área superficial específica de $218,435 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Tabela 8), valor próximo ao encontrado por Lado et al. (2016), de $240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Segundo Embong et al. (2016) o pré-tratamento das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por meio de lavagem, secagem e moagem em moinho de bolas sob diferentes períodos, são técnicas que podem proporcionar as mesmas aumento de área superficial específica, volume e diâmetro de poros, além de metodologias como síntese do material em mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (CORDEIRO et al., 2010).

O volume de poros obtido para as cinzas de bagaço ($0,004 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) foi bastante inferior aos valores de Purnomo et al. (2012) ($1,324 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), Subramanian et al. (2013) ($0,066 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e Lado et al. (2016) ($0,107 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), sendo que estes valores podem ser diversificados de acordo com as condições de queima do bagaço, processos e granulometria de moagem das cinzas, além de técnicas de ativação (SANTOS et al., 2014).

Segundo Zhu et al. (2015), menores volumes de poros não caracterizam baixa capacidade de adsorção a um material, uma vez que a transferência e interação de partes de um fluido líquido ou gasoso para uma superfície sólida associa-se a junção de características relacionadas a área superficial específica, sítios ativos presentes na superfície do material adsorvente, volume e diâmetro de poros. Portanto mesmo com o baixo valor de v_p apresentado pelas cinzas de bagaço de cana, aliado as suas demais propriedades, estas ainda podem apresentar potencial para o tratamento de óleo residual.

De acordo com a Tabela 8, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram diâmetro médio de poros de $2,2383 \text{ nm}$, resultado próximo ao obtido por Diáz et al. (2015) (2 nm), sendo classificadas assim como o carvão ativado no grupo dos materiais mesoporosos ($\varnothing_p$ entre 2 e 50 nm). Invariavelmente, a característica mesoporosa das cinzas facilita a acessibilidade e retenção em sua superfície de moléculas com tamanhos superiores (LADO et al., 2016).

A utilização de materiais com diâmetro de poros superior em processos de purificação de óleo residual é vantajosa, uma vez que este é um adsorbato composto de ácidos graxos livres de cadeias longas e elevado peso molecular, e a utilização de sólidos mesoporosos favorecem a dispersão de espécies em sua superfície, transferência de massa e reatividade (KAZEMIAN et al., 2013; YAHYA et al., 2016).

Na Figura 6, encontra-se o gráfico da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, advindas de queima em caldeira.

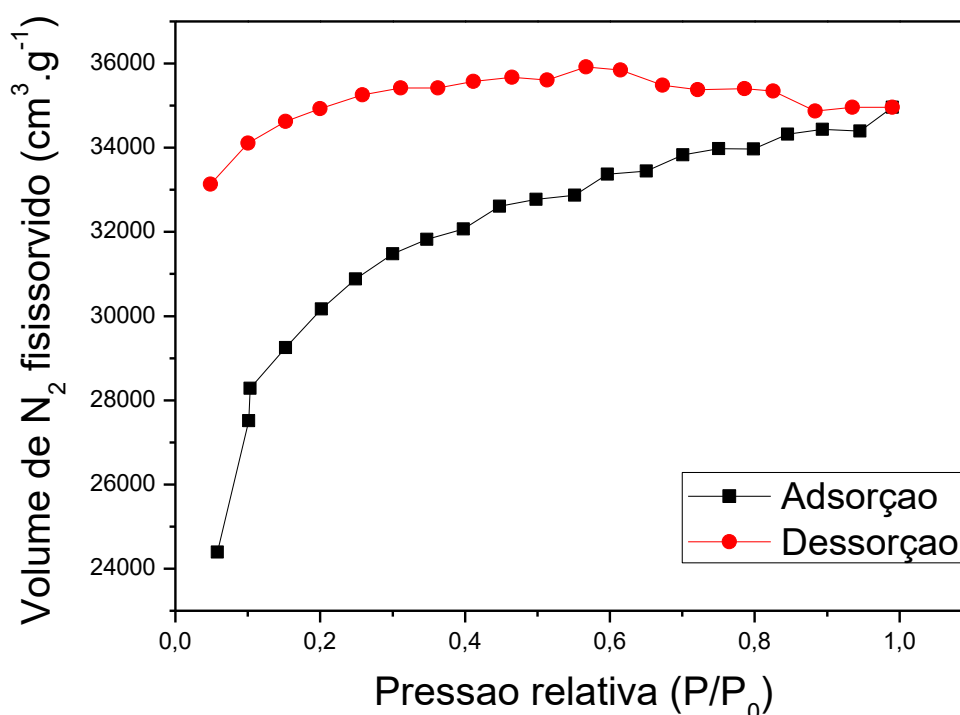


Figura 6. Isotherma de fisissorção de N_2 das cinzas de bagaço de cana.

O comportamento da isoterma de fisissorção de nitrogênio das cinzas de bagaço de cana, foi similar ao observado por Subramanian et al. (2013), onde há um gradativo aumento na adsorção de N_2 a baixas pressões seguido de um achatamento da curva, próximo a pressão relativa de 0,4, fatores que indicam segundo os mesmos autores a presença de micro e mesoporos na superfície do sólido.

Analisando a isoterma das cinzas de bagaço de cana (Figura 6) e as classificações propostas pela IUPAC (Figura 2), é possível constatar para o presente

material a difícil comparação e adequação em alguma das classes, devido à irregularidade e distância das histereses, indicando a heterogeneidade de poros que o material possui advindo de suas fases orgânicas (carbonácea) e inorgânicas (areias).

As cinzas de bagaço, subprodutos da cogeração de energia, possuem superfícies irregulares, devido ao fato de não serem sintetizadas sob condições controladas de queima e dos processos de moagem ao qual a biomassa é obtida nas usinas sucroalcooleiras. Possuem em sua superfície, além de mesoporos (Tabela 8), porcentagens de micro e macroporos. A soma destes aspectos fundamenta o fenômeno de condensação capilar observado na Figura 6 e o distanciamento e irregularidade das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (MOHEE et al., 2015; PEREIRA et al., 2015; DIÁZ et al., 2015).

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva

Com a análise das micrografias obtidas por MEV, observam-se morfologicamente as partículas e propriedades de porosidade do carvão ativado e das cinzas de bagaço de cana. E com a análise semi-quantitativa elementar obtida por EDS, identificam-se alguns compostos elementares presentes em maiores concentrações nos sólidos adsorventes.

Nas Figuras 7 e 8, encontram-se as micrografias do carvão ativado em pó, utilizado no processo de tratamento do óleo, com 200 e 1000 vezes de aumento.

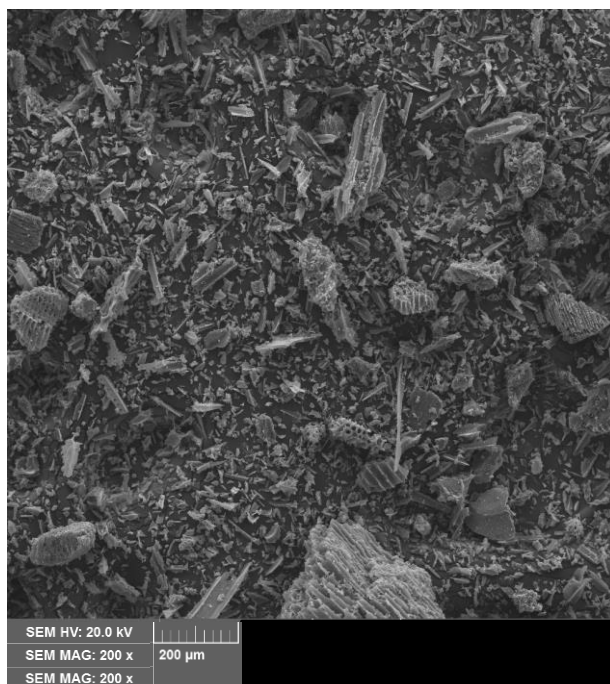


Figura 7. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado em aumento de 200x.

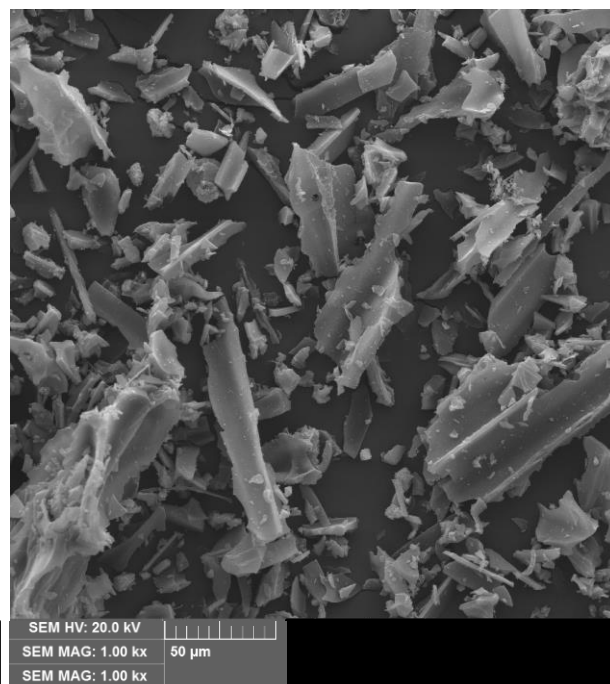


Figura 8. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado em aumento de 1000x.

O carvão ativado pode ser obtido na forma granular ou em pó, sendo que quando na segunda forma, provém do granular e resulta da desaglomeração não uniforme, guardando orifícios e grãos irregulares com diferentes dimensões em sua superfície rugosa, conforme observado nas micrografias (Figura 7 e 8) e constatado por Brito et al. (2017).

Observa-se que o carvão ativado possui morfologia heterogênea, com poros distintos e cavidades, partículas de tamanhos diversificados, e apresenta estrutura filamentosa de superfícies finas e hexagonais (RANGABHASHIYAM; SELVARAJU, 2015; SHAFEEY et al., 2016).

Segundo Fadhil (2017) e Thue et al. (2017), a rugosidade e os poros de tamanhos diferenciados constatados no carvão ativado são vantajosos, uma vez que permitem a adsorção de compostos de diversos tamanhos moleculares.

Na micrografia do carvão presente na Figura 7, é possível notar partes maiores que parecem ser uma estrutura fibrosa. Consoante a Chaitra et al. (2017),

são cavidades porosas e ocas presentes no material, as quais podem ser constituídas de aglomerados de carbono.

Na Tabela 9, encontram-se os resultados da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do carvão ativado.

Tabela 9. Composição semi-elementar do carvão ativado

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

Conforme observado na análise de EDS, os elementos majoritários presentes no carvão ativado são o carbono e oxigênio, sendo característica desse sólido a alta concentração destes. Tal composição também foi observada por Wiśniewska et al. (2017) e Tang et al. (2017).

Os aspectos morfológicos das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, observados por MEV, estão presentes nas Figuras 9 e 10, em 200 e 1000 vezes de aumento.

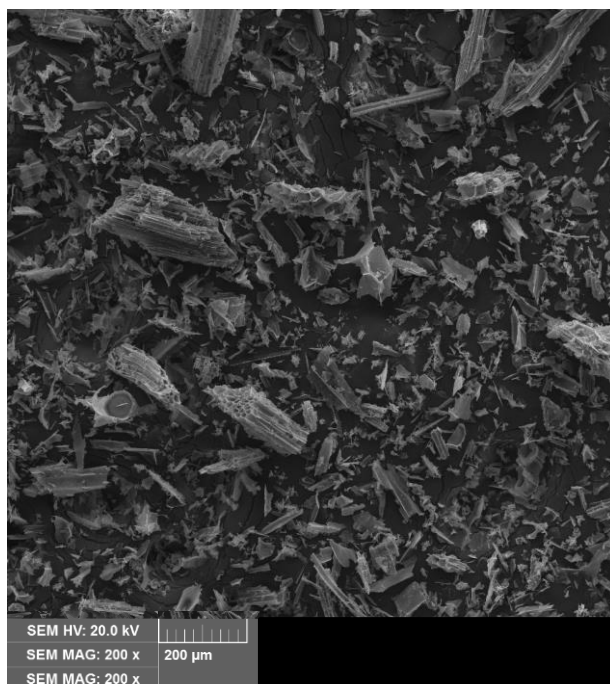


Figura 9. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas de bagaço de cana em aumento de 200x.

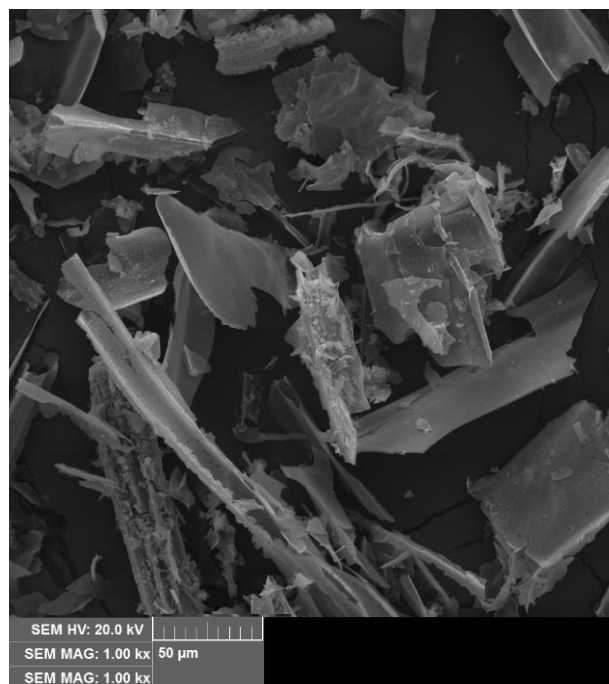


Figura 10. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas de bagaço de cana em aumento de 1000x.

Nas Figuras 9 e 10, observa-se que as cinzas de bagaço de cana, possuem uma matriz heterogênea, rugosa, fibrosa, com faces finas, partículas de maiores e menores dimensões e superfícies planas.

As cinzas dispõem de uma estrutura preservada em relação ao bagaço de cana, permanecendo em sua composição placas porosas cilíndricas e fibrosas, como nota-se nos elementos de maiores dimensões presentes na Figura 9, além de possuir partes hexagonais, esféricas e prismas de face plana, observações às quais também foram citadas por Faria et al. (2012) e Bahurudeen e Santhanam (2015).

Segundo Alves et al. (2016) e Rattanachueskul et al. (2017), a porosidade e heterogeneidade das cinzas, são advindas do reordenamento da celulose cristalina e lignina presentes no bagaço de cana, durante a combustão da matéria orgânica.

Pereira et al. (2015) citam que as partículas maiores e mais densas observadas nas micrografias das cinzas, possivelmente sejam ricas em quartzo. Já as partículas menores com superfícies rugosas nas partes mais claras, supostamente caracterizem a presença de silício e potássio, sendo estes elementos

advindos da eliminação de matéria orgânica (esses possuem massa superior ao carbono, fornecendo contraste químico por chegar um maior sinal ao detector).

Em relação à composição semi-elementar das cinzas de caldeira, na Tabela 10 encontram-se os elementos que foram detectados pelo Espectrofotômetro de Energia Dispersiva.

Tabela 10. Composição semi-elementar das cinzas de bagaço

Elementos	% Mássica
C	82,10
O	14,69
K	3,21
Total	100

Conforme observado na Tabela 10, carbono e oxigênio são os elementos presentes em maiores concentrações nas cinzas de bagaço de cana, elementos estes que caracterizam sua estrutura orgânica. Esta observação foi similar ao obtido por Bahurudeen et al. (2014). As mesmas também dispõem de quantidades significativas de potássio, quesito vantajoso por proporcionar carga residual negativa e característica básica às mesmas.

Em conformidade com Ramírez et al. (2012), o alto teor de carbono nas cinzas proporcionam coloração escura a esta devido a calcinação incompleta do bagaço, proporcionando também incremento das propriedades adsorventes do material em questão.

4.2. Tratamento do óleo residual

A análise das diferentes condições de temperatura, agitação e massa de adsorvente, objetivaram a identificação das melhores condições operacionais para o processo de purificação do óleo residual utilizando o carvão ativado e as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como materiais adsorventes.

4.2.1. Carvão Ativado

Na Tabela 11, encontra-se a matriz do planejamento aplicando-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), onde por meio dos dados reais envolvidos no processo de adsorção, avaliaram-se a influência das variáveis de

interesse (temperatura, massa de adsorvente e agitação) na purificação do óleo advindo da cocção de alimentos, utilizando como material adsorvente o carvão ativado comercial.

Tabela 11. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores (reais) e resultados obtidos de redução do índice de acidez e peróxido pelo carvão ativado

Testes	Valores Reais e codificados			Variáveis Respostas	
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Adsorvente/óleo (%)	Redução de Acidez (%)	Redução de Peróxido (%)
1	17,00 (-1)	95,00 (-1)	6,690 (-1)	33	5
2	23,00 (+1)	95,00 (-1)	6,690 (-1)	37	11
3	17,00 (-1)	155,0 (+1)	6,690 (-1)	45	8
4	23,00 (+1)	155,0 (+1)	6,690 (-1)	30	13
5	17,00 (-1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	32	10
6	23,00 (+1)	95,00 (-1)	10,30 (+1)	31	27
7	17,00 (-1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	42	12
8	23,00 (+1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	43	31
9	15,00 (-1,68)	125,0 (0)	8,510 (0)	55	16
10	25,00 (+1,68)	125,0 (0)	8,510 (0)	41	14
11	20,00 (0)	50,00 (-1,68)	8,510 (0)	41	26
12	20,00 (0)	200,0 (+1,68)	8,510 (0)	57	18
13	20,00 (0)	125,0 (0)	1,000 (-1,68)	15	11
14	20,00 (0)	125,0 (0)	15,00 (+1,68)	46	21
15	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	16	6
16	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	15	6
17	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	16	7

Observa-se na Tabela 11, que os ensaios 12 e 8, foram os que proporcionaram melhores reduções dos índices de acidez e peróxido, respectivamente. Nota-se que estes foram conduzidos com maiores velocidades de agitação e massa de adsorvente, evidenciando-se a influência de tais parâmetros na purificação do óleo residual.

As reduções médias dos índices de acidez e peróxido foram de 15 a 57 % e 5 a 31 %, utilizando como material adsorvente o carvão ativado. Buscando-se um ponto que proporcionou uma boa redução de ambos os parâmetros, observa-se que o ensaio conduzido em 20 °C, 125 rpm e 4,95 g de carvão ativado (ensaio 14), resultou em 46 e 21 % de reduções, respectivamente. Para verificação e confirmação da influência das variáveis independentes nos níveis e intervalos estudados em relação às variáveis respostas, os resultados foram analisados por meio de gráficos de pareto, ANOVA e superfícies de resposta.

4.2.1.1. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado

A influência das variáveis independentes sobre a redução do índice de acidez utilizando como material adsorvente o carvão ativado, foi avaliada através do gráfico de Pareto, presente na Figura 11, a um nível de 5 % de significância.

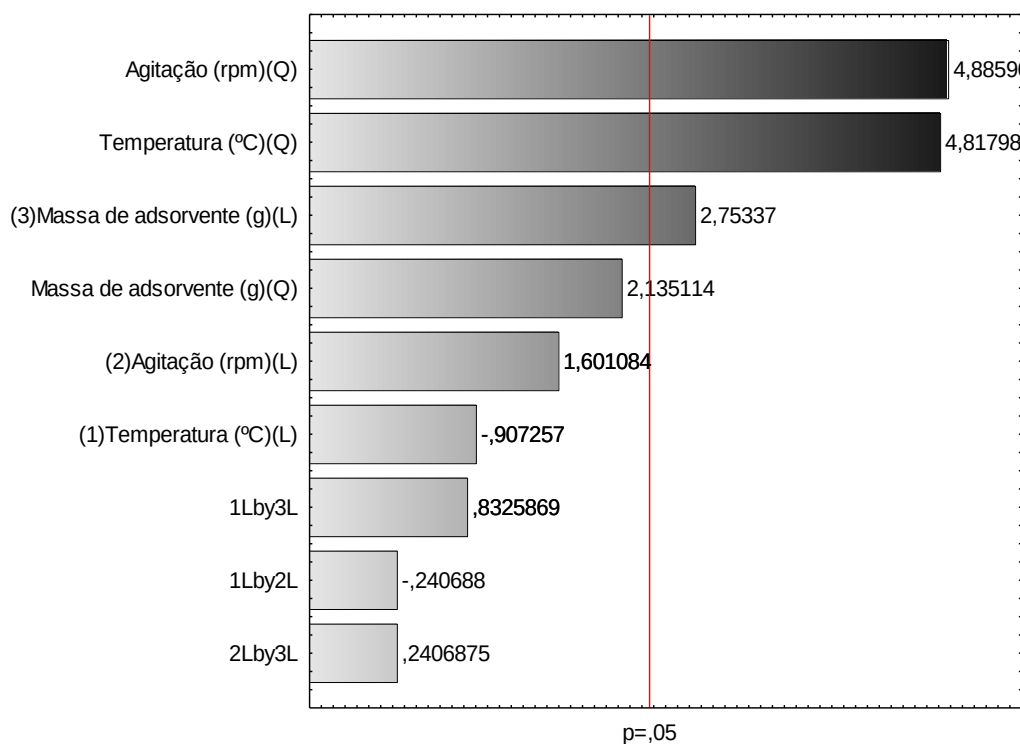


Figura 11. Gráfico de pareto para a redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.

A Figura 11 indica que nos ensaios utilizando o carvão ativado e avaliando a redução do índice de acidez, os termos quadráticos da agitação e da temperatura influenciaram esta variável resposta, bem como a massa de adsorvente em seu termo linear. Consequentemente, em alguns dos intervalos testados estas variáveis maximizaram a redução da concentração de ácidos graxos livres presentes no óleo residual, em um intervalo de confiança de 95 %, uma vez que $p < 0,05$ para temperatura, massa de adsorvente e agitação, conforme observado na ANOVA (Tabela 12), com correlação superior a 86 % (R^2).

Tabela 12. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
T (°C)	1	44,461	44,461	0,82311	0,394430	0,86826
(L)						
T (°C)	1	1253,847	1253,847	23,21295	0,001926	
(Q)						
A (rpm)	1	138,466	138,466	2,56347	0,153392	
(L)						
A (rpm)	1	1289,450	1289,450	23,87206	0,001782	
(Q)						
m (g)	1	409,490	409,490	7,58104	0,028366	0,86826
(L)						
m (g)	1	246,239	246,239	4,55871	0,070139	
(Q)						
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	16	2870,000				

Conforme observado na Tabela 12 da Análise de Variância (ANOVA), para todas as variáveis que se mostraram significativa (Figura 11), $p < 0,05$, por

consequente isso capacita o modelo de estimar a redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado, com base em superfícies de resposta.

Na Figura 12, encontra-se a superfície de resposta obtida para redução do índice de acidez em relação à temperatura e agitação, seguida do seu modelo matemático (Equação 5).

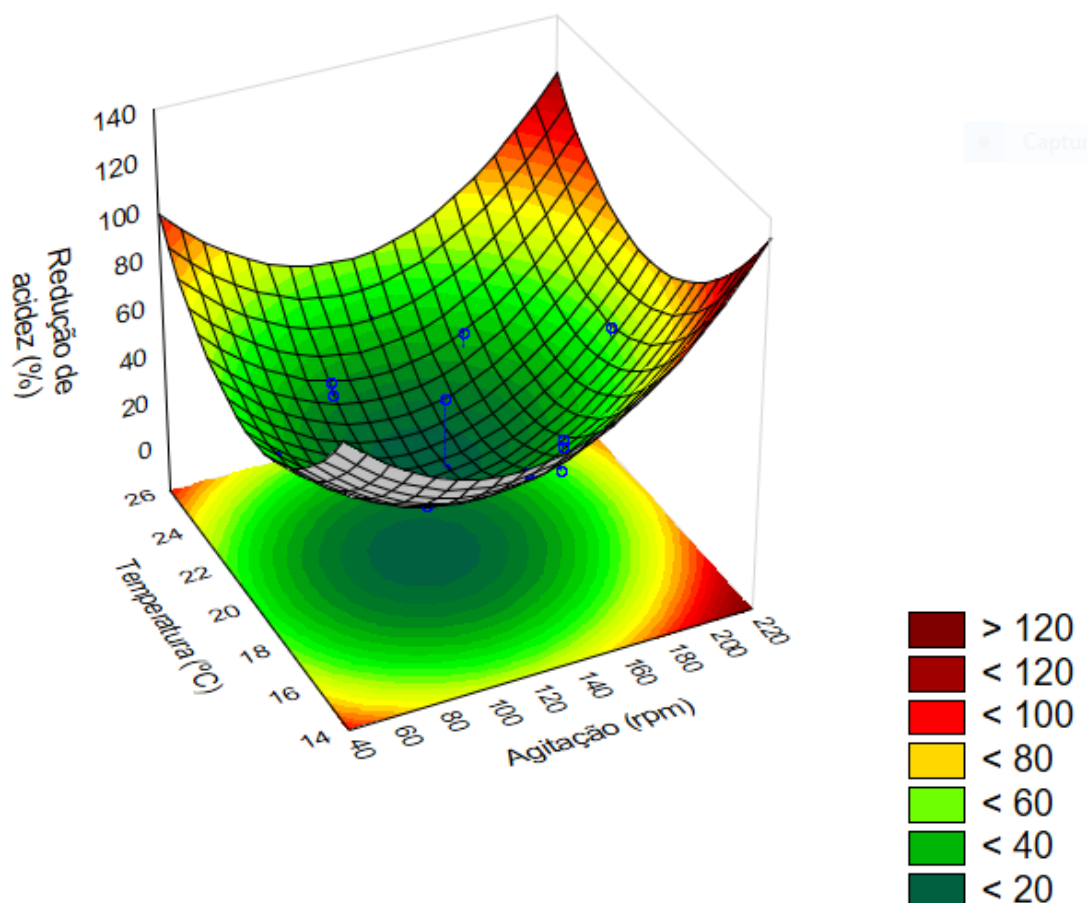


Figura 12. Superfície de resposta da influência da agitação e temperatura na redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado.

$$z = 697,86 - 54,949 \times y + 1,2881 \times y^2 - 1,3095 \times x + 0,0057 \times x^2 - 0,0076 \times y \times x + 1,3321 \times 2,81 \times y + 0,0383 \times 2,81 \times x - 92,895 \quad (5)$$

A condução do processo de tratamento do óleo residual nos extremos de maiores e menores condições de agitação e temperatura proporcionam as máximas reduções de acidez, consoante ao observado na superfície de resposta (Figura 12). Fatos estes também observados nos ensaios conduzidos em maior agitação (ensaio

12, 57 %), menor agitação (ensaio 11, 41 %), maior temperatura (ensaio 10, 41 %) e menor temperatura (ensaio 9, 55 %).

Fil et al. (2014) também observaram que a temperatura e agitação têm efeito direto na capacidade de adsorção. Sendo que a temperatura faz-se importante para o aumento da taxa de difusão das moléculas da camada externa do adsorbato e interna dos poros do adsorvente, enquanto a agitação proporciona melhor distribuição e diminuição da resistência das partículas do adsorbato, aumentando a transferência de massa (DOGAN et al., 2004; CRINI et al., 2007).

A superfície de resposta presente na Figura 13, relaciona a redução do índice de acidez do óleo residual com a massa de adsorvente e agitação, seguidamente têm-se o modelo matemático (Equação 6), o qual pode ser utilizado para estimar a purificação do óleo por meio de tais parâmetros.

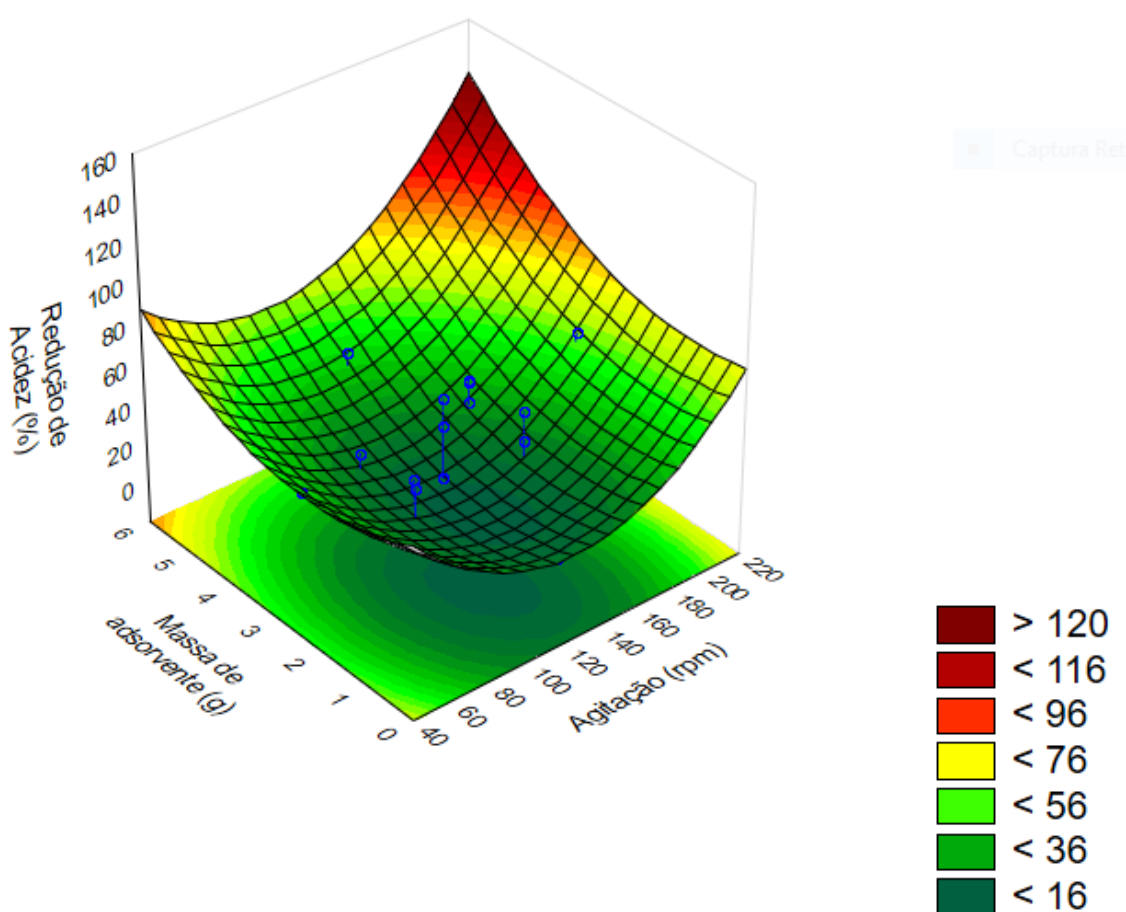


Figura 13. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e agitação na redução do índice de acidez.

$$z = 697,86 - 1,3095 \times x + 0,0057 \times x^2 - 40,423 \times y + 2,6207 \times y^2 - 0,0076 \times 20 \times x + 1,3321 \times 20 \times y + 0,0383 \times x \times y - 583,75 \quad (6)$$

Utilizando o carvão ativado, como é possível notar na Figura 13, quando maiores massas de adsorvente são testadas aliadas a maiores velocidades de agitação, a concentração de ácidos graxos livres no óleo residual diminui, como no ensaio 14, que com 4,95 g (15 %) e 125 rpm, obteve-se 46 % de redução.

A influência da massa de adsorvente na adsorção de ácidos graxos livres também foi relatada no trabalho de Suseno et al. (2013), na purificação de óleo de peixe com quitosana e argilas atapulgita e bentonita.

Encontra-se na superfície de resposta da Figura 14, a influência conjunta da temperatura e massa de adsorvente na redução do índice de acidez do óleo residual, juntamente com o modelo matemático da mesma (Equação 7).

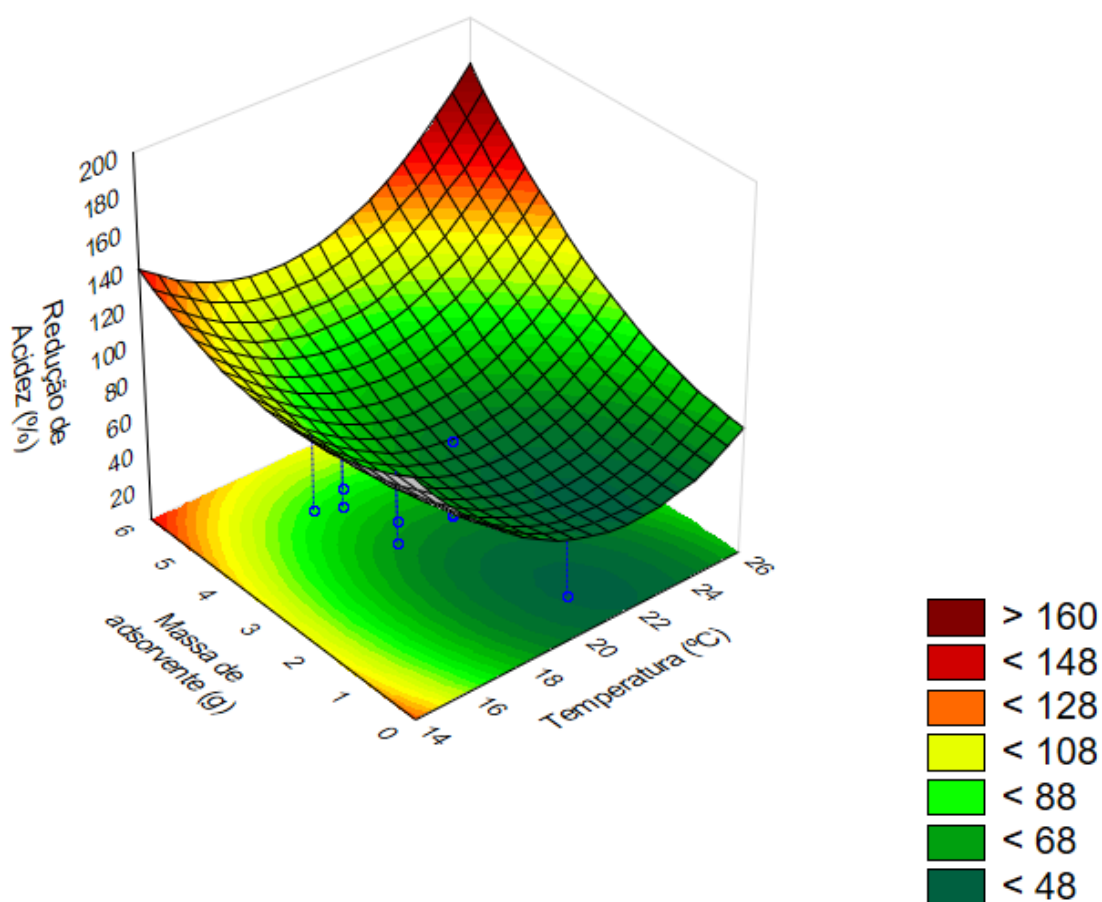


Figura 14. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e temperatura na redução do índice de acidez.

$$z = 697,86 - 54,949 \times x + 1,2881 \times x^2 - 40,4232 \times y + 2,6207 \times y^2 - 0,0076 \times 200 \times x + 1,3321 \times x \times y + 0,0383 \times 200 \times y - 30,626601 \quad (7)$$

De acordo com a superfície de resposta presente na Figura 14, constata-se que relacionando-se a temperatura e massa de adsorvente, a maximização de ambas as variáveis acarretam em maiores reduções do índice de acidez, obtendo-se também reduções intermediárias em mínimas condições de temperatura e dosagens superiores de carvão. O ensaio 8, conduzido com 3,41 g e 23 °C, proporcionou 43 % de redução dos ácidos graxos livres, e com mesma massa e 17 °C, 42 % (ensaio 7).

4.2.1.2. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de peróxido utilizando o carvão ativado

Com base nos dados apresentados na Tabela 11, elaborou-se o gráfico de Pareto para avaliação da significância da massa de carvão ativado, temperatura e agitação em relação à redução do índice de peróxido do óleo residual (Figura 15), a um nível de 5 % de significância.

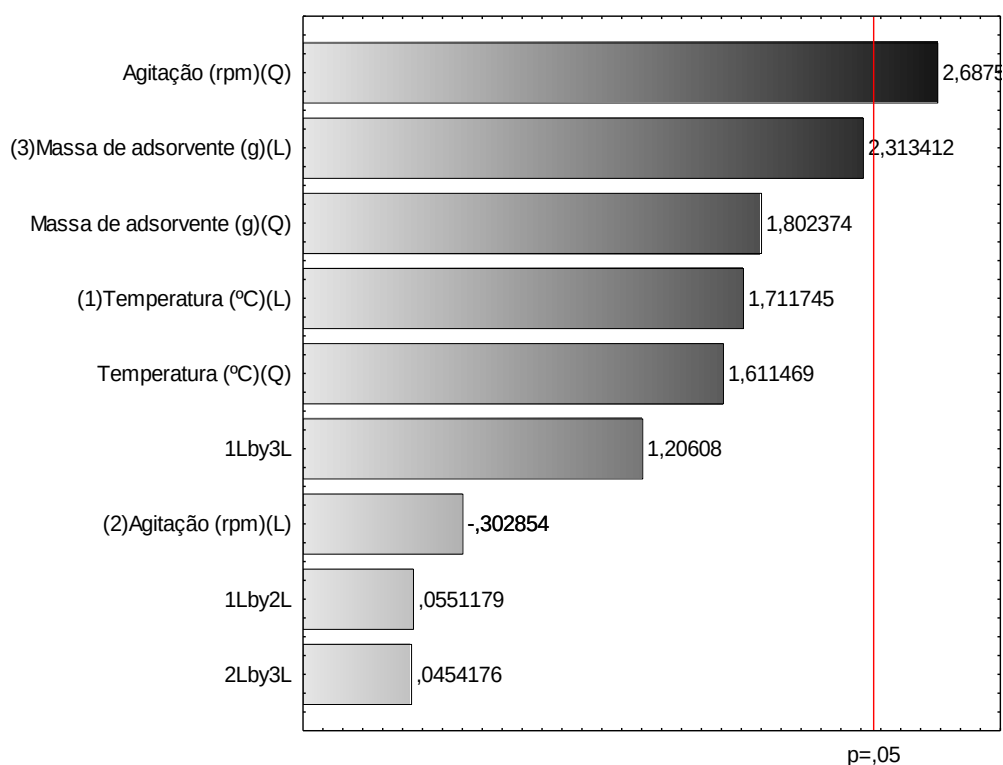


Figura 15. Gráfico de pareto da redução do índice de peróxido utilizando o

carvão ativado.

A partir dos níveis testados, é possível identificar na Figura 15, que a agitação em sua forma quadrática apresentou efeito significativo sobre a redução do índice de peróxido do óleo residual. Com isso, afirma-se a influência de tal variável e possibilidade do aumento da redução de peróxidos por intermédio do controle em intervalos otimizados da agitação, com 95 % de confiança, uma vez que de acordo com a ANOVA (Tabela 13) $p < 0,05$, em um coeficiente de correlação de 72 %.

Tabela 13. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
T (°C)	1	118,704	118,7043	2,930070	0,130678	0,71728
(L)						
T (°C)	1	105,204	105,2040	2,596833	0,151113	
(Q)						
A (rpm)	1	3,716	3,7158	0,091720	0,770803	
(L)						
A (rpm)	1	292,611	292,6110	7,222744	0,031198	
(Q)						
m (g)	1	216,818	216,8176	5,351876	0,053915	
(L)						
m (g)	1	131,607	131,6068	3,248552	0,114486	
(Q)						
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	
Erro	7	283,587	40,5124			
Total	16	1003,059				

Através da ANOVA apresentada na Tabela 13, observa-se que o modelo quadrático da agitação é válido, pois $p < 0,05$, o que torna possível estimar a

redução do índice de acidez utilizando o carvão ativado a partir de superfícies de resposta.

Na Figura 16, encontra-se a superfície de resposta obtida para redução do índice de acidez em relação à massa de adsorvente e agitação, juntamente com seu modelo matemático (Equação 8).

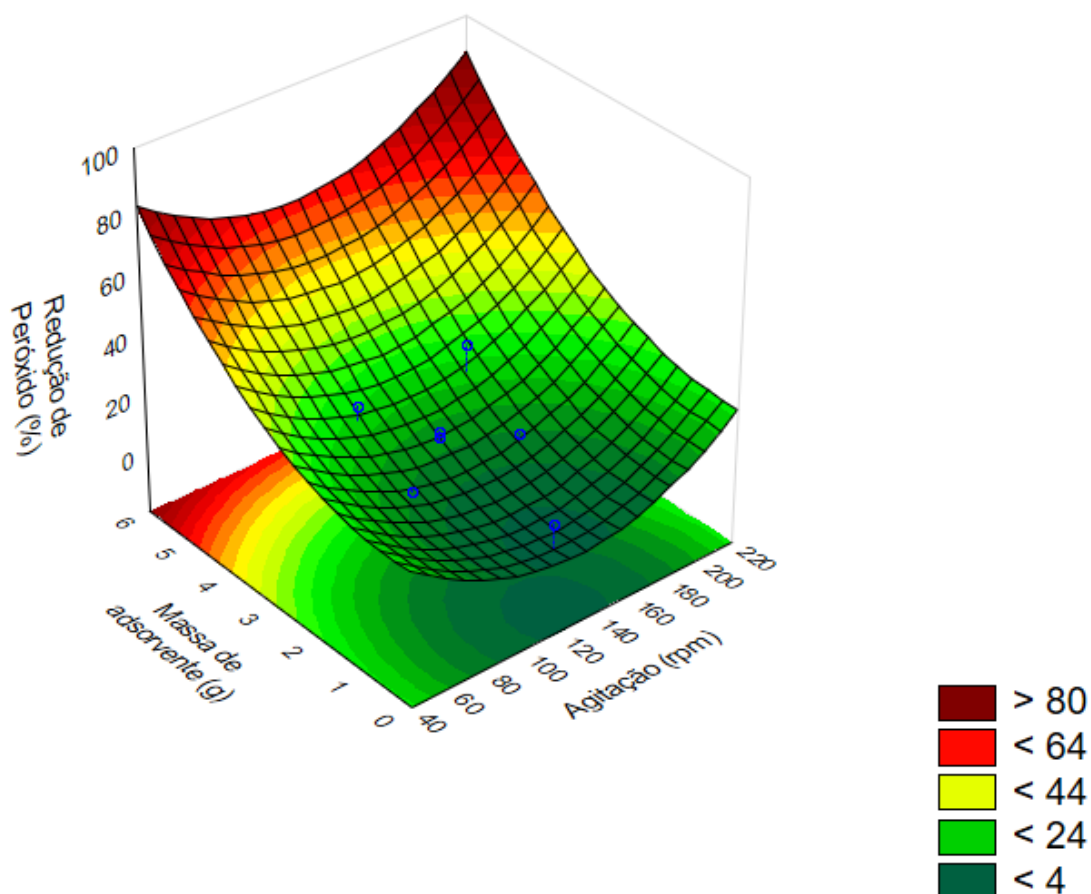


Figura 16. Superfície de resposta da influência da massa de carvão ativado e agitação na redução do índice de peróxido.

$$z = 283,59 - 0,7515 \times x + 0,0027 \times x^2 - 40,793 \times y + 1,9159 \times y^2 + 0,0015 \times 23 \times x + 1,6711 \times 23 \times y + 0,0062 \times x \times y - 234,11 \quad (8)$$

A aplicação do carvão ativado no tratamento do óleo residual em mínimas e máximas condições de agitação, com maiores dosagens de adsorvente, condizente ao observado na Figura 16, proporcionam maiores reduções no índice de peróxido,

afirmações estas certificadas pelos ensaios 11 (50 rpm e 26 % de redução) e 8 (155 rpm e 31 % de redução).

Em estudos realizados por Wannahari e Nordin, empregando bagaço de cana-de-açúcar na purificação do óleo de palma advindo da cocção de alimentos, os autores afirmam que dentre as variáveis testadas, as maiores massas de adsorvente e agitações também proporcionaram as maiores reduções no índice de peróxido (21 %).

4.2.1.3. Função desejabilidade utilizando o carvão ativado

Uma vez que constatou-se a influência estatisticamente significativa de alguns parâmetros dentro dos intervalos estudados, sob o processo de tratamento do óleo residual utilizando o carvão ativado, avaliou-se a desejabilidade, no intuito de otimização da adsorção por meio do ajuste da temperatura, massa de adsorvente e agitação.

Segundo Varala et al. (2016) e Askari et al. (2017), a função da desejabilidade consiste na conversão dos modelos respostas estimados, os quais comumente são de segunda ordem (quadráticos), em funções de desejabilidade individual para cada resposta, ou seja, a determinação de um ponto ótimo para cada uma das variáveis independentes envolvidas no processo, que simultaneamente proporcionem condições ótimas para o objetivo em questão.

Na Figura 17, encontram-se os gráficos da função desejabilidade para a temperatura, agitação e massa de adsorvente, na finalidade da máxima redução do índice de acidez e peróxido.

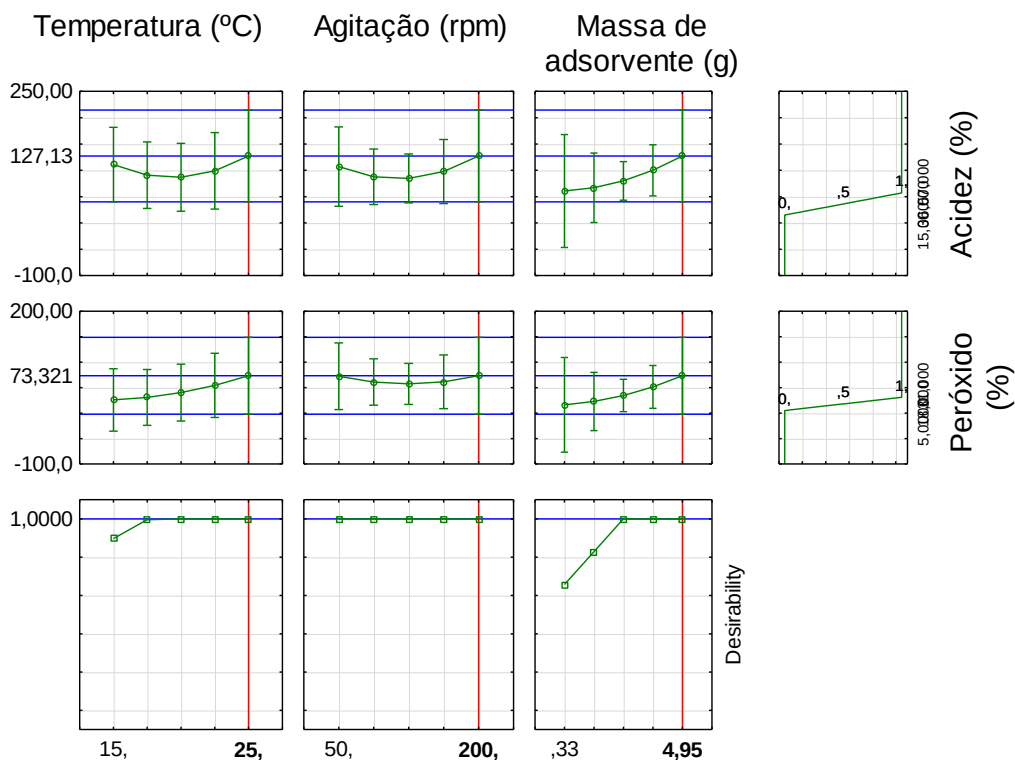


Figura 17. Desejabilidade do processo de purificação do óleo residual utilizando o carvão ativado.

As condições experimentais para atingir os valores ótimos de redução de acidez e peróxido utilizando o carvão ativado, são os pontos axiais +1,68, que correspondem a 25 °C, 200 rpm e 4,95 g. Para tais variáveis, $d_i(\hat{y}_i) = 1$, indicando que os valores são completamente desejáveis para uma resposta ideal (Figura 17).

4.2.2. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

Os resultados dos efeitos da temperatura, massa de adsorvente e agitação (variáveis independentes) em relação às reduções dos índices de acidez e peróxido (variáveis dependentes), são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Matriz do planejamento (DCCR) com os fatores (reais) e resultados obtidos de redução do índice de acidez e peróxido, pelas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

Testes	Valores Reais e codificados			Variáveis Respostas	
	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Adsorvente/óleo (%)	Redução de Acidez (%)	Redução de Peróxido (%)
1	17,00 (-1)	95,00 (-1)	6,690 (-1)	32	12
2	23,00 (+1)	95,00 (-1)	6,690 (-1)	37	11
3	17,00 (-1)	155,0 (+1)	6,690 (-1)	30	10
4	23,00 (+1)	155,0 (+1)	6,690 (-1)	41	7
5	17,00 (-1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	49	10
6	23,00 (+1)	95,00 (-1)	10,30 (+1)	40	17
7	17,00 (-1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	50	10
8	23,00 (+1)	155,0 (+1)	10,30 (+1)	48	25
9	15,00 (-1,68)	125,0 (0)	8,510 (0)	41	5
10	25,00 (+1,68)	125,0 (0)	8,510 (0)	41	3
11	20,00 (0)	50,00 (-1,68)	8,510 (0)	25	6
12	20,00 (0)	200,0 (+1,68)	8,510 (0)	45	12
13	20,00 (0)	125,0 (0)	1,000 (-1,68)	27	8
14	20,00 (0)	125,0 (0)	15,00 (+1,68)	59	20
15	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	36	3
16	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	35	3
17	20,00 (0)	125,0 (0)	8,510 (0)	38	5

Com base nos dados presentes na Tabela 14, verifica-se que os ensaios 8 e 14 foram os que proporcionaram melhores reduções dos índices de acidez e peróxido, mutuamente. Observa-se que estes foram conduzidos com maiores concentrações de cinzas em relação à massa de óleo (10 e 15 %), em 23 e 20 °C e 155 e 125 rpm, evidenciando-se a influência das massas de adsorvente e agitação superiores no processo de tratamento do óleo residual.

As reduções médias dos índices de acidez e peróxido foram de 25 a 59 % e 3 a 25 %, respectivamente, utilizando como material adsorvente as cinzas de

bagaço. Verificando-se um ponto de proporcionou uma boa redução de ambos parâmetros, observa-se que o ensaio conduzido em 20 °C, 200 rpm e 2,81 g de cinzas (ensaio 12), resultou em 45 e 12 % de reduções.

Para investigação e certificação da influência das variáveis independentes nos níveis e intervalos estudados em relação às variáveis respostas, para as cinzas de bagaço os resultados foram igualmente analisados por meio de gráficos de pareto, ANOVA e superfícies de resposta.

4.2.2.1. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço

Com base nos dados da Tabela 14, elaborou-se o gráfico de Pareto (Figura 18) para avaliar a influência da temperatura, massa de adsorvente e agitação sobre a redução do índice de acidez.

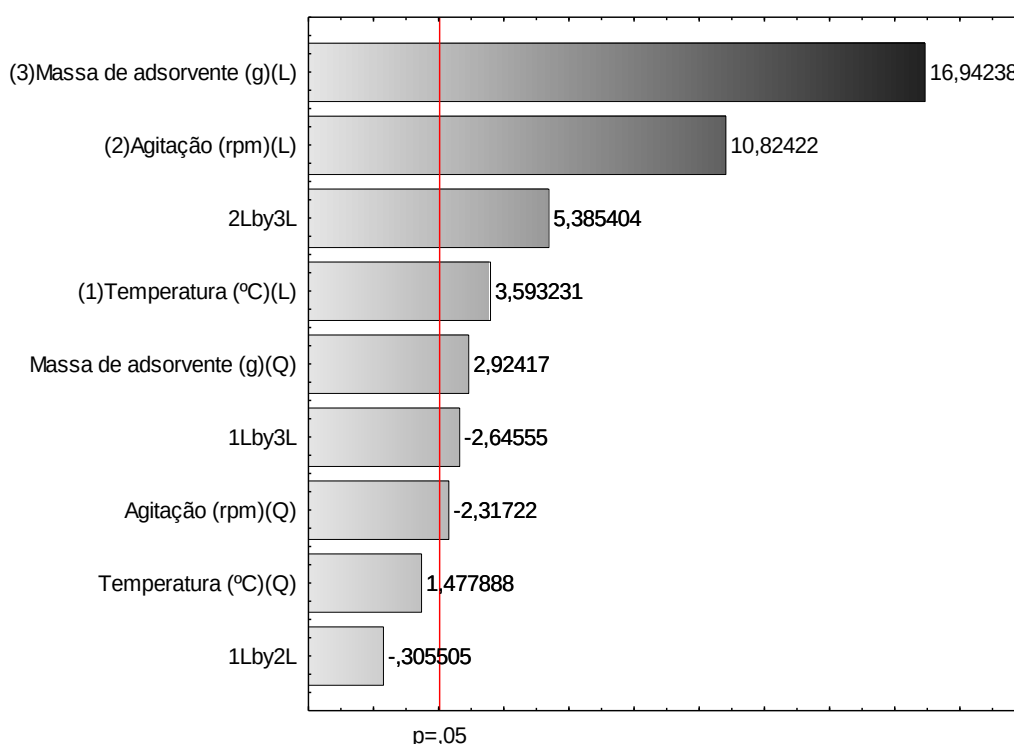


Figura 18. Gráfico de pareto da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.

Pode-se observar na Figura 18, que ao nível de 5 % de significância, a massa de adsorvente (linear e quadrática), agitação (linear e quadrática),

temperatura (linear) e interações entre agitação e massa de adsorvente e temperatura e massa de adsorvente, apresentaram efeito estatisticamente significativo acerca da redução do índice de acidez do óleo residual.

Uma vez que houve significância de variáveis independentes, os dados da matriz do planejamento DCCR foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 15).

Tabela 15. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
T (°C)	1	64,768	64,768	12,9113	0,000994	0,94116
(L)						
T (°C)	1	10,957	10,957	2,1842	0,148381	
(Q)						
A (rpm)	1	587,740	587,740	117,1636	0,000000	
(L)						
A (rpm)	1	26,936	26,936	5,3695	0,026464	
(Q)						
m (g)	1	1439,929	1439,929	287,0443	0,000000	
(L)						
m (g)	1	42,894	42,894	8,5508	0,006022	
(Q)						
1L by 2L	1	0,468	0,468	0,0933	0,761791	0,94116
1L by 3L	1	35,109	35,109	6,9989	0,012134	
2L by 3L	1	145,489	145,489	29,0026	0,000005	
Erro	35	175,574	5,016			
Total	44	2983,911				

Conforme observa-se na Tabela 15, em um intervalo de confiança de 95 %, todas as variáveis independentes identificadas anteriormente no gráfico de Pareto (Figura 18) se mostraram significativas, uma vez que $p < 0,05$. Consequentemente,

o modelo é válido com concordância superior a 94 % (R^2) para estimar a redução do índice de acidez utilizando as cinzas, com base em superfícies de resposta.

O modelo empírico de redução do índice de acidez com as cinzas, teve um bom ajuste, devido ao coeficiente de correlação ser próximo a 1 ($R^2 = 0,94116$), havendo portanto maior exatidão em descrever o processo em questão por meio de superfícies de resposta, devido a melhor correlação entre as respostas estimadas e o obtido experimentalmente (BAROI; DALAI, 2014).

A superfície de resposta presente na Figura 19 acompanhada do seu modelo matemático (Equação 9), relacionam a interferência conjunta da agitação e massa de adsorvente perante a redução do índice de acidez.

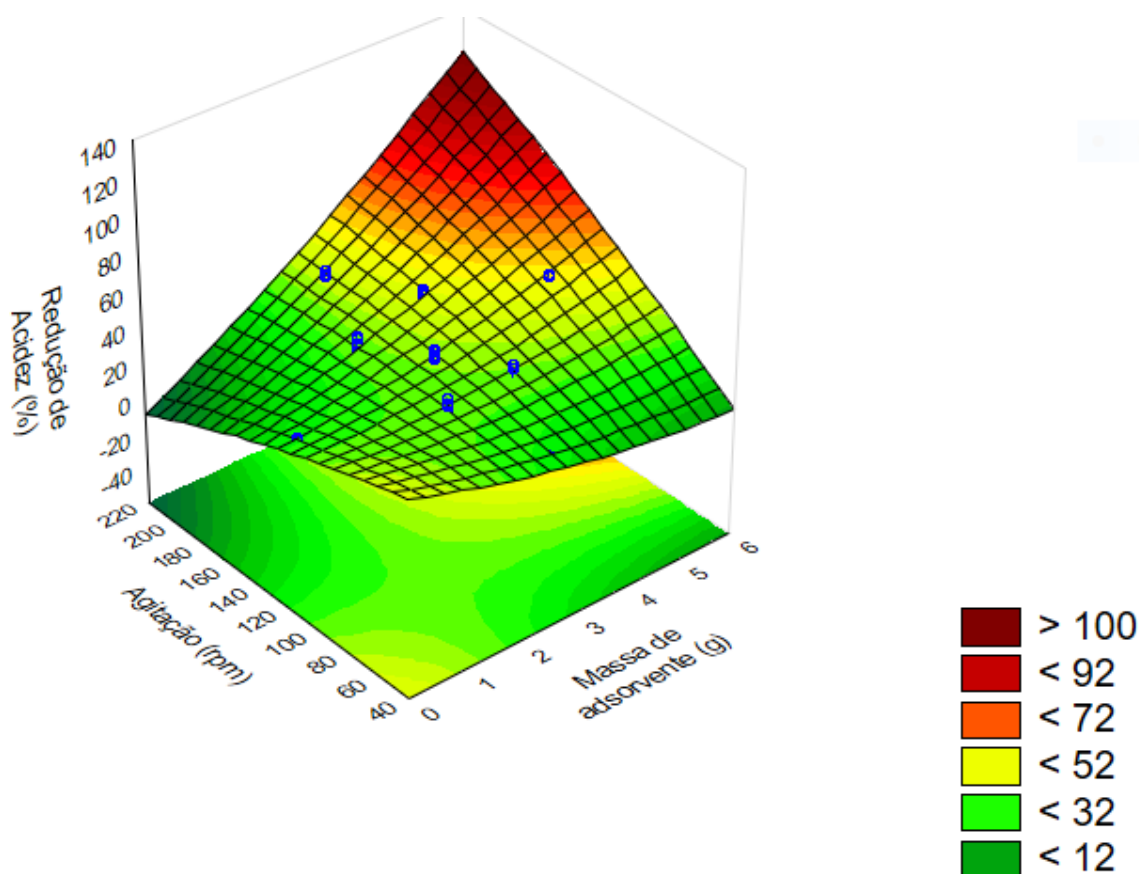


Figura 19. Superfície de resposta da influência da agitação e massa de cinzas na redução do índice de acidez.

$$z = 37,176 - 0,1384 \times y - 0,0005 \times y^2 - 2,0837 \times x + 0,7528 \times x^2 - 0,0017 \times 20 \times y - 0,7464 \times 20 \times x + 0,1521 \times y \times x + 19,636 \quad (9)$$

A maior eficiência na redução de ácidos graxos livres do óleo residual foi obtida utilizando as máximas condições de massa de adsorvente e agitação, conforme observa-se na Figura 19. Estas explicações podem ser certificadas nos ensaios conduzidos com maiores dosagens de massa de cinzas (ensaio 14, 4,95 g) e agitação (ensaio 12, 200 rpm), os quais proporcionaram reduções de acidez de 59 e 45 %, respectivamente (Tabela 14).

Em estudos anteriormente realizados por Bonassa et al. (2016), também certificou-se maiores reduções de acidez nos experimentos conduzidos com valores superiores de massa de adsorvente e agitação.

A utilização de maiores massas de adsorvente proporciona maior disponibilidade de sítios ativos para as moléculas de adsorbato, e juntamente com a agitação imposta ao processo durante o contato óleo/adsorvente, ocorre à diminuição da resistência da camada mais externa do fluido, proporcionando maior interação e transferência de massa entre ambas as fases.

Encontra-se na superfície de resposta da Figura 20, a influência da temperatura e massa de adsorvente na redução do índice de acidez do óleo residual, juntamente com o modelo matemático da mesma (Equação 10).

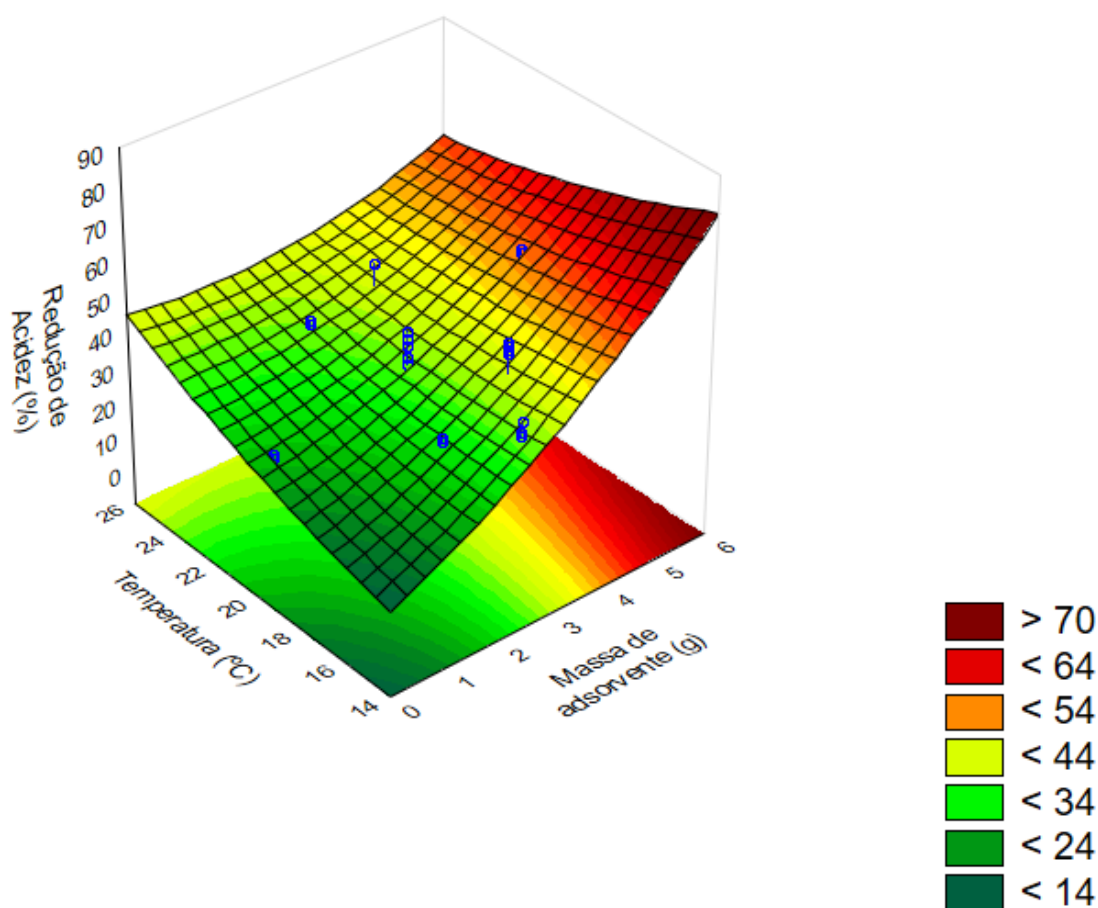


Figura 20. Superfície de resposta da influência da massa de cinzas e temperatura na redução do índice de acidez.

$$z = 37,176 - 0,7985 \times y + 0,0891 \times y^2 - 2,0837 \times x + 0,7528 \times x^2 - 0,0017 \times 125 \times y - 0,7464 \times y \times x + 0,1522 \times 125 \times x - 26,482 \quad (10)$$

Na superfície de resposta para o efeito temperatura e massa de adsorvente (Figura 20) nota-se que o incremento da quantidade de cinzas aliado a diminuição da temperatura, induzem as maiores reduções da concentração de ácidos graxos livres no óleo. A influência destas variáveis foi observada de maneira similar em ensaios de adsorção conduzidos por Fakhri et al. (2015).

Em relação à interação conjunta da agitação e temperatura, a superfície de resposta (Figura 21) e o modelo matemático (Equação 11) explicam tal fenômeno.

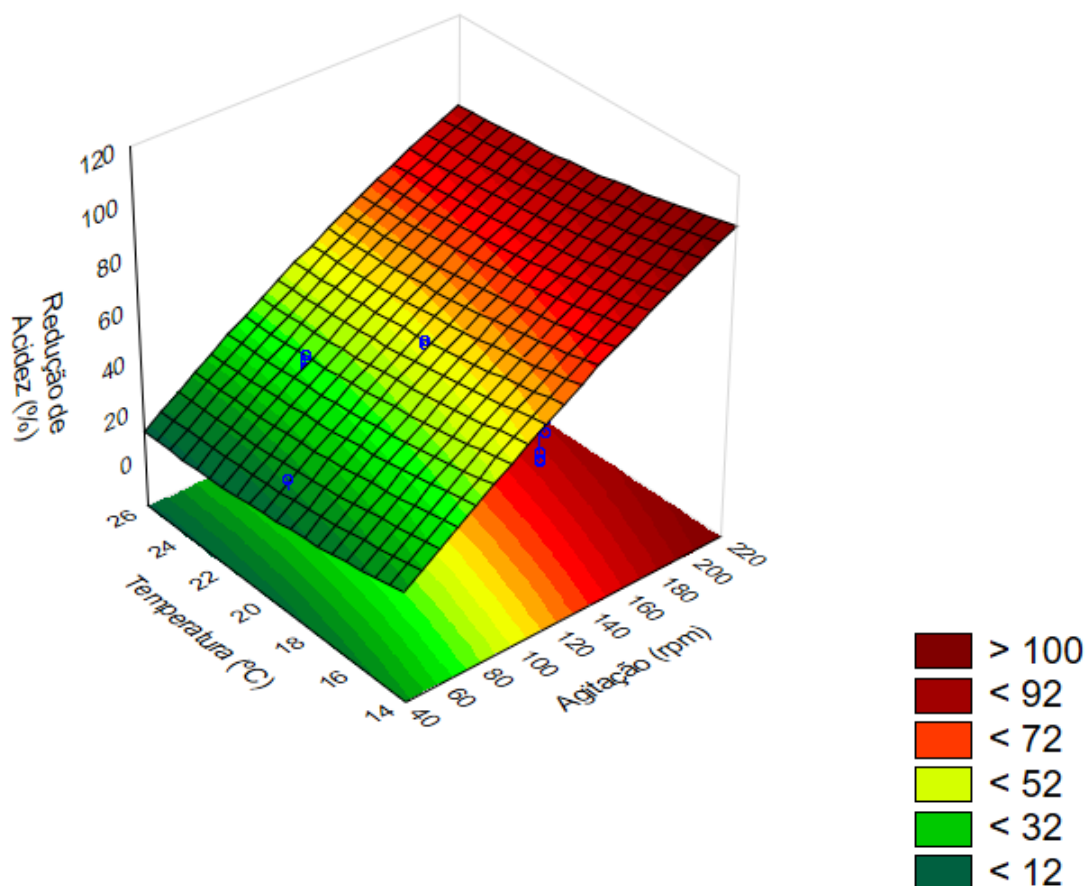


Figura 21. Superfície de resposta da influência da agitação e temperatura na redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço.

$$z = 37,176 - 0,7984 \times y + 0,0891 \times y^2 - 0,1384 \times x - 0,0005 \times x^2 - 0,0017 \times y \times x - 0,7464 \times 4,95 \times y + 0,1522 \times 4,95 \times x + 8,1334 \quad (11)$$

Constata-se na Figura 21, que o incremento na agitação, independentemente da temperatura, propicia as maiores reduções de acidez. A agitação de um meio sólido juntamente a um líquido cria forças de cisalhamento durante o colapso das duas fases, sendo que maiores velocidades proporcionam energia suficiente para romper os aglomerados de adsorvente gerando um sistema de mistura do óleo e cinzas de bagaço de cana, melhorando a acessibilidade aos sítios ativos e transferência de massa (SHAMS et al., 2016).

De acordo com a Tabela 14, o menor resultado de redução de acidez foi obtido no ensaio 11 (25 %), conduzido na mínima agitação (50 rpm). Isso comprova a importância de maiores velocidades no processo de purificação do óleo residual.

4.2.2.2. Efeito das variáveis independentes sob a redução do índice de peróxido utilizando as cinzas de bagaço

Os dados da Tabela 14 foram utilizados para análise do efeito singular e conjunto da massa de adsorvente, agitação e temperatura para a variável independente de redução do índice de peróxido. Esses efeitos são representados no gráfico de Pareto (Figura 22) a um nível de 5 % de significância.

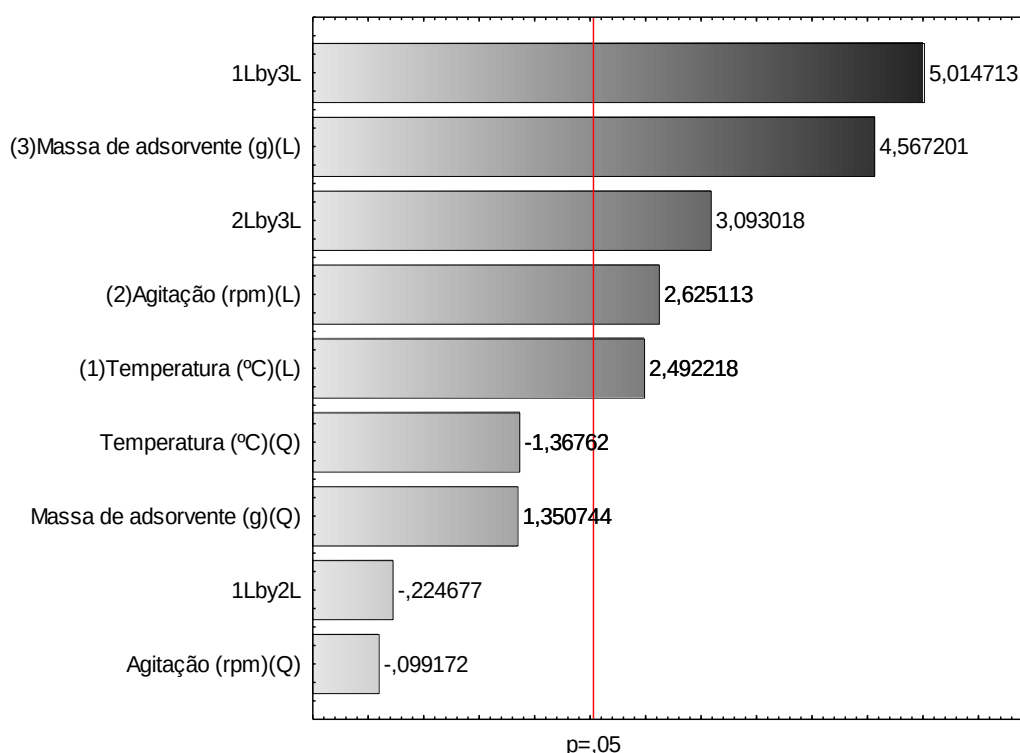


Figura 22. Gráfico de pareto da redução do índice de peróxido utilizando as cinzas de bagaço.

Observa-se na Figura 22, que em seus termos lineares a massa de adsorvente, agitação e temperatura tiveram efeito significativo na redução do índice de peróxido, bem como a interação da massa de adsorvente tanto com a temperatura como com a agitação. Encontra-se na Tabela 16, a Análise de Variância (ANOVA) da matriz do planejamento para avaliação da significância destas informações e validação do modelo.

Tabela 16. Análise de Variância da redução do índice de acidez utilizando as cinzas de bagaço

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	P _{valor}	R ²
T (°C) (L)	1	97,727	97,7266	6,21115	0,017579	0,66527
T (°C) (Q)	1	29,429	29,4285	1,87037	0,180151	
A (rpm) (L)	1	108,427	108,4268	6,89122	0,012756	
A (rpm) (Q)	1	0,155	0,1547	0,00984	0,921567	
m (g) (L)	1	328,202	328,2017	20,85932	0,000059	
m (g) (Q)	1	28,707	28,7069	1,82451	0,185446	
1L by 2L	1	0,794	0,7942	0,05048	0,823537	
1L by 3L	1	395,670	395,6697	25,14735	0,000015	
2L by 3L	1	150,524	150,5239	9,56676	0,003878	
Erro	35	550,692	15,7341			
Total	44	1645,200				

No presente estudo, em um nível de concordância de 95 %, todas as variáveis e interações que tiveram efeito significativo no gráfico de Pareto (Figura 22), dado que $p < 0,05$, com coeficiente de determinação de 66 % (R^2). Uma vez validado o modelo, também torna-se possível estimar a redução do índice de peróxido utilizando as cinzas de bagaço de cana, através de superfícies de resposta e modelos matemáticos.

Na Figura 23, encontra-se a superfície de resposta obtida para redução do índice de peróxido em relação à temperatura e massa de cinzas, seguida do seu modelo matemático (Equação 12).

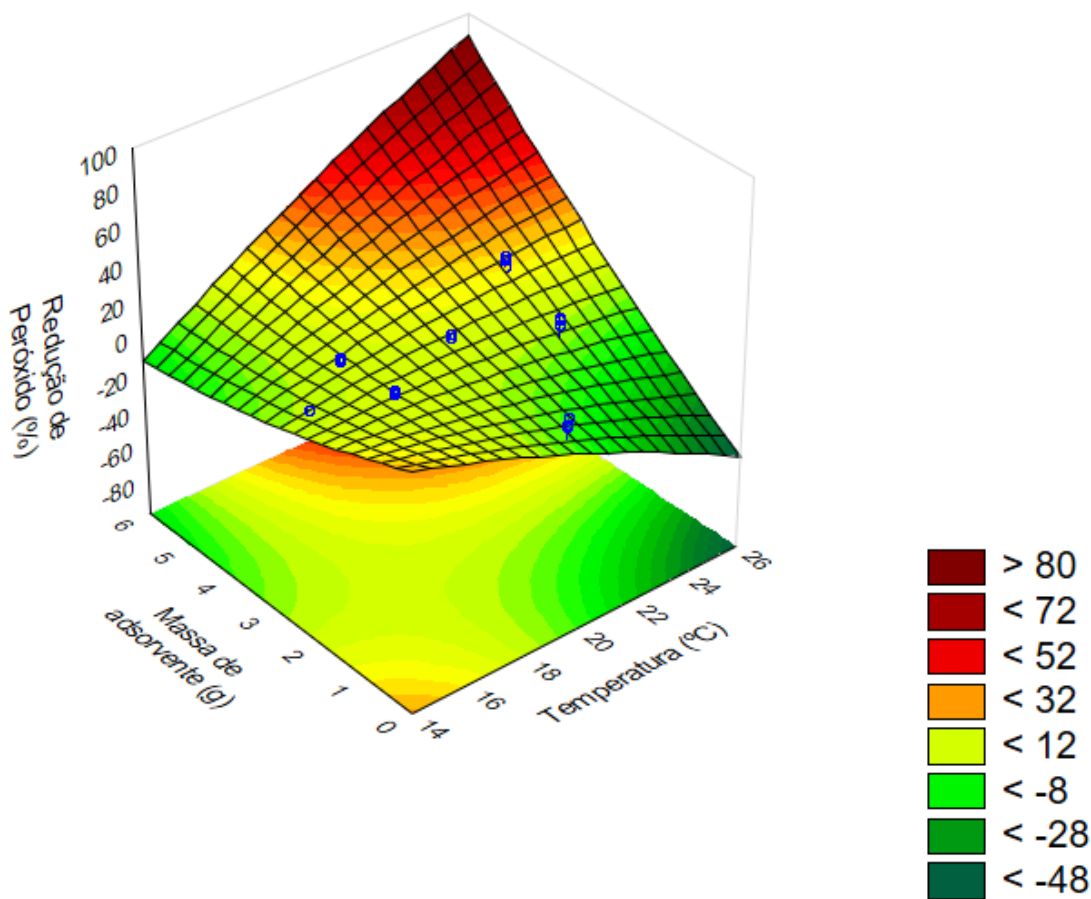


Figura 23. Superfície de resposta da influência da massa de cinzas e temperatura na redução do índice de peróxido.

$$z = 120,57 - 0,3738 \times x - 0,1458 \times x^2 - 69,947 \times y + 0,6159 \times y^2 - 0,0022 \times 155 \times x + 2,5059 \times x \times y + 0,1547 \times 155 \times y - 52,609 \quad (12)$$

Na Figura 23 observa-se que a máxima redução do índice de peróxido, ocorre em condições superiores de massa de adsorvente e temperatura. No ensaio 8, conduzido em 23 °C, 155 rpm e 3,41 g de cinzas, obteve-se a maior redução de peróxido dentre os ensaios realizados, 25 %, enquanto a menor temperatura (ensaio 9, 15 °C) proporcionou somente 5 % de redução.

A influência conjunta da agitação e massa de adsorvente em relação à redução do índice de peróxido no processo de purificação do óleo residual é observada na superfície de resposta exposta na Figura 24, juntamente com seu modelo matemático (Equação 13).

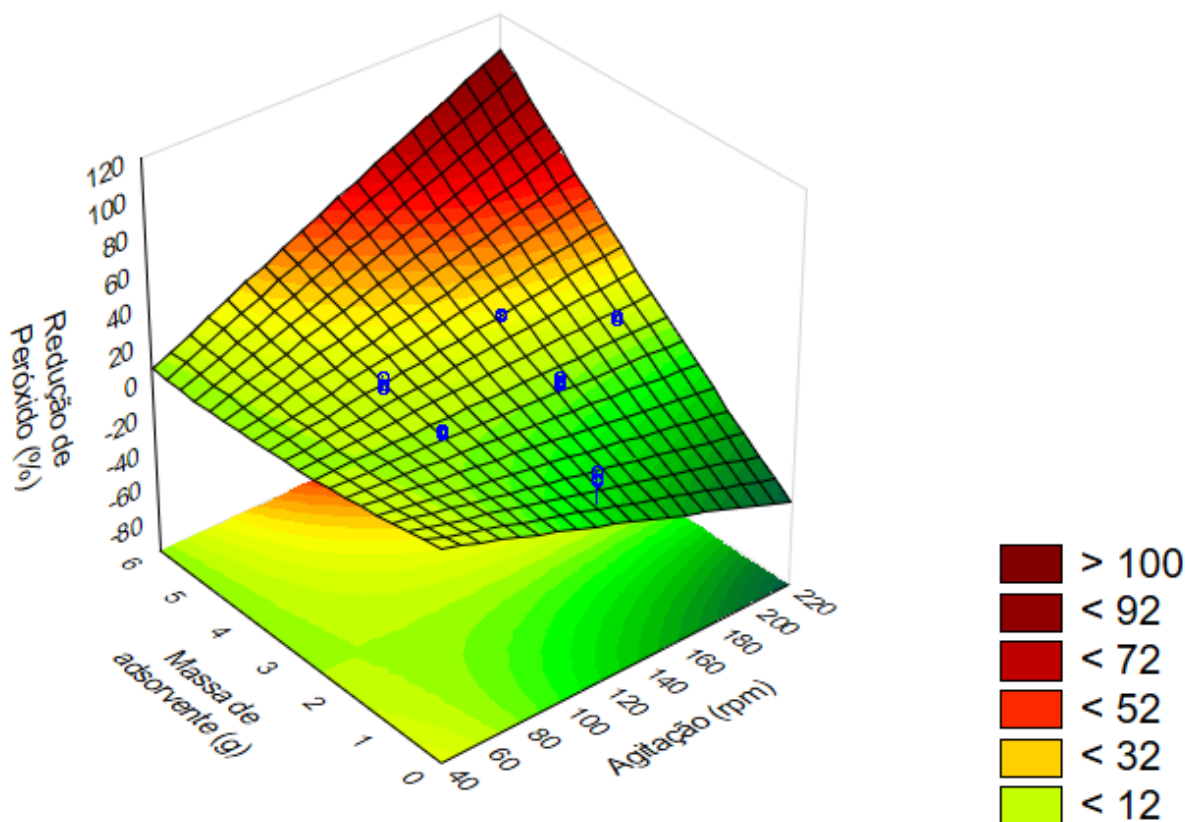


Figura 24. Superfície de resposta da influência da agitação e massa de cinzas na redução do índice de peróxido.

$$z = 120,57 - 0,3325 \times x - 0,00004 \times x^2 - 69,947 \times y + 0,6159 \times y^2 - 0,0022 \times 23 \times x + 2,5059 \times 23 \times y + 0,1547 \times x \times y - 85,772 \quad (13)$$

A utilização de maiores velocidades de agitação, juntamente a maiores dosagens de cinzas de bagaço, proporcionam maiores reduções no índice de peróxido do óleo (Figura 24). Isso porque o aumento da velocidade de agitação no contato óleo/adsorvente é eficiente para diminuição da resistência das camadas mais externas do adsorbato, melhorando invariavelmente a transferência de massa entre as fases e maximizando a diminuição da variável de interesse (índice de peróxido).

Tais informações foram certificadas pelo ensaio 8, que com 3,41 g, 155 rpm e 23 °C, auferiu-se minimizações de 25 % e ensaio 14, o qual com 4,95 g, 125 rpm e 20 °C, 20 % de redução foi alcançada.

4.2.2.3. Função desejabilidade utilizando as cinzas de bagaço

Determinada a influência significativa das variáveis independentes, seja em suas formas lineares ou quadráticas, visando à otimização do processo de purificação do óleo residual com as cinzas de bagaço de cana, estudou-se igualmente a função desejabilidade (Figura 25).

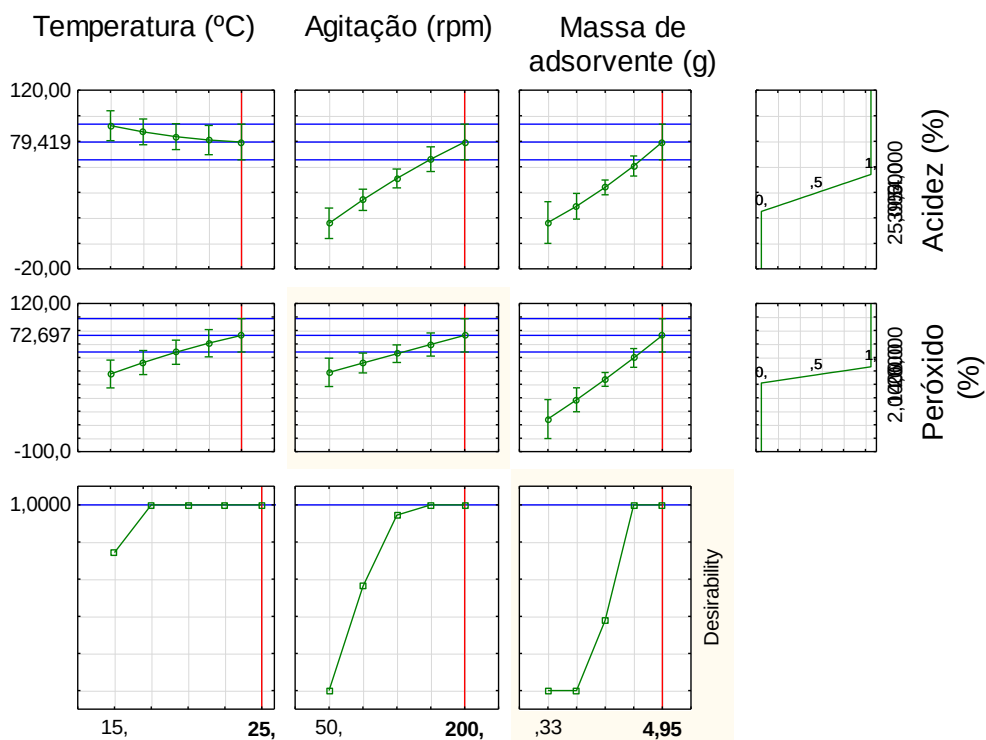


Figura 25. Desejabilidade do processo de purificação do óleo residual utilizando as cinzas de bagaço.

Para as cinzas de bagaço, como nota-se na Figura 25, as condições que otimizam o processo de adsorção, situam-se entre 17 a 25 °C, 200 rpm e 4,95 g. Uma vez que o aumento da temperatura proporciona a diminuição da viscosidade do óleo residual, facilitando o contato entre a fase fluida e o material adsorvente, adotou-se a utilização das condições de 25 °C, 200 rpm e 4,95 g de cinzas.

4.3. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é primordial para o entendimento da dinâmica do processo de adsorção, relacionando-se ao tempo necessário para estabilização do processo em questão (MANEECHAKR; KARNJANAKOM, 2017).

Segundo Qiu et al. (2009) e Hassan e Elhadidy (2017), o estudo cinético de um processo de adsorção em batelada é de grande importância para avaliação da possibilidade de aplicação do mesmo em escala piloto, devido a determinação do tempo de equilíbrio para estabilização da adsorção, ou seja, período necessário para que os sítios ativos do material sólido estejam repletos de adsorbato.

4.3.1. Carvão ativado

Os ensaios experimentais de cinética de adsorção do óleo residual utilizando o carvão ativado, nas condições otimizadas pela função desejabilidade (4,95 g, 200 rpm e 25 °C) estão presentes na Figura 26.

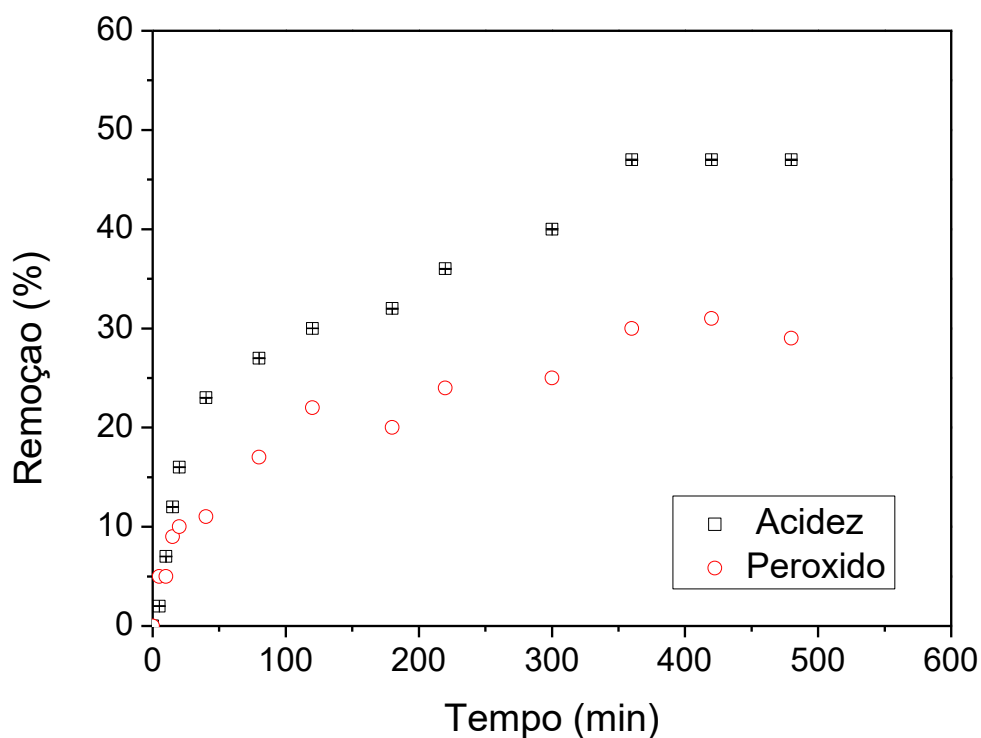


Figura 26. Cinética do tratamento do óleo residual utilizando o carvão ativado.

Observa-se na Figura 26, o declínio da concentração de ácidos graxos livres e peróxidos ao longo do tempo, o equilíbrio da adsorção foi atingido em 360 minutos, com remoções médias de 47 e 29 %, respectivamente.

Nota-se no gráfico de cinética uma alta taxa de adsorção nos primeiros minutos, devido à elevada concentração de adsorbato e a superfície do sólido ter mais locais disponíveis para sorção. Após saturar os sítios disponíveis na superfície exterior, a adsorção de moléculas na superfície interior do sólido ou nos poros, demanda mais tempo, tornando-se o processo relativamente mais lento. Estas informações também observadas por AHMED (2017).

Segundo García et al. (2017), a cinética de adsorção indica os estágios de evolução que ocorrem durante o contato do fluido com o material adsorvente, havendo etapas difusivas e transferência de massa entre as fases, e quando os sítios alocados sobre a superfície do sólido estão repletos de adsorbato, ocorre o equilíbrio dinâmico do processo em questão, conforme observado nos pontos dispersos entre 360 a 480 minutos da Figura 26.

O carvão ativado é comumente aplicado como material adsorvente devido às características superficiais e texturais que o mesmo possui. De acordo com o tipo de ativação, possui em sua superfície diferentes grupos funcionais ácidos, básicos e/ou neutros (TSONCHEVA et al., 2015; LASHAKI et al., 2016).

Geralmente segundo Wang et al. (2015) e Guo et al. (2016) a superfície do carvão é composta por grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio. Tais grupos possuindo oxigênio contemplam grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, os quais proporcionam ao sólido caráter ácido. Possuem também benzoquinonas, que garantem características neutras e grupos alcalinos (quinoides, pironas e benzopiranos). Portanto a presença dos diferenciados grupamentos funcionais, garantem ao carvão ativado característica ácida, básica e neutra.

Consoante aos resultados obtidos relacionados ao processo de tratamento do óleo residual, mesmo não tendo conhecimento exato de quais são é possível afirmar que os grupos funcionais presentes no carvão ativado foram susceptíveis para a purificação em questão, devido à interação entre o adsorbato e adsorvente, desta forma apresenta-se este como um bom material para ser utilizado nestes fins, devido às minimizações significativas dos índices de acidez e peróxido. McNeill et al. (1986), Putra et al. (2014) e Asri et al. (2015) também verificaram a eficiência deste sólido na purificação de óleo residual.

4.3.2. Cinzas de bagaço

A função desejabilidade para as cinzas de bagaço, também indicaram as condições de 4,95 g, 200 rpm e 25 °C. Os ensaios realizados nestas condições, no intervalo de 0 a 480 minutos, estão apresentados no gráfico da Figura 27.

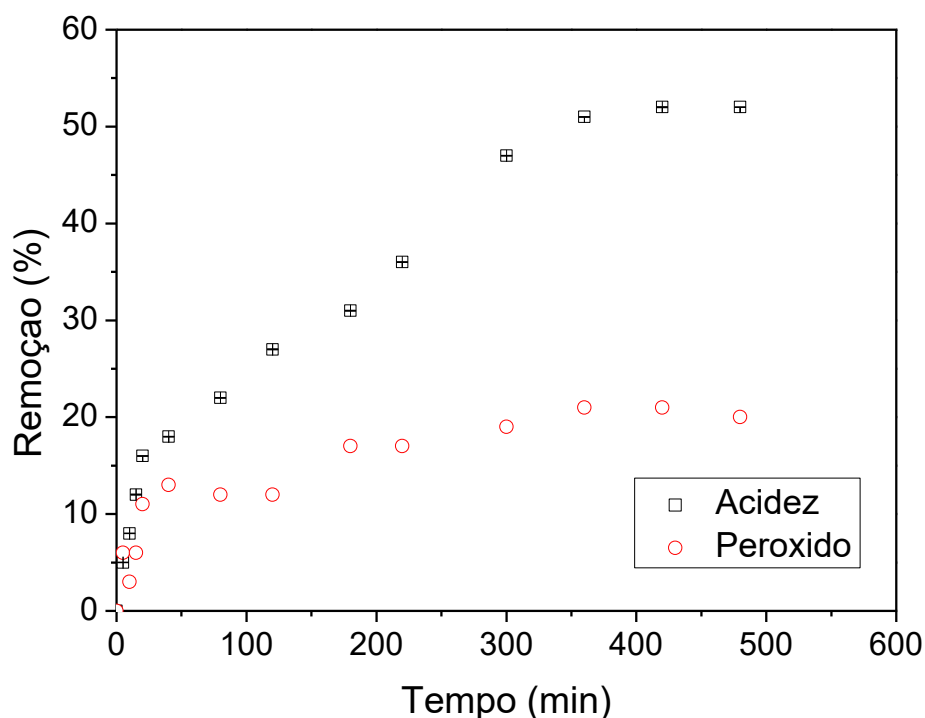


Figura 27. Cinética do tratamento do óleo residual utilizando as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

O estudo da cinética de adsorção utilizando as cinzas de bagaço para determinação do tempo de contato necessário para estabilização do processo, conforme observa-se na Figura 27, indica que com o passar do tempo a minimização dos índices de acidez e peróxido aumentaram gradativamente, atingindo o equilíbrio devido ao preenchimento dos sítios ativos frente a essas variáveis em 360 minutos, com reduções de 52 e 20 %, respectivamente.

Este comportamento também foi observado por Banerjee et al. (2014), onde os mesmos descrevem que durante a adsorção, ao início do processo as moléculas a serem tratadas atingem por transferência de massa a camada limite do sólido (mais externa) e após isso devido a disponibilidade de sítios ativos, o adsorbato se

difunde para dentro dos poros do adsorvente. Neste segundo evento, por demandar mais tempo, o processo de adsorção ocorre de forma mais lenta até estabilização total devido ao preenchimento dos sítios ativos por interações ou ligações.

A utilização das cinzas como material adsorvente na redução da acidez e peróxido do óleo residual foi possível devido às características adsorptivas que as mesmas possuem relacionadas à sua estrutura porosa e partículas irregulares com elevado teor de carbono. Também dispõem de caráter básico, alocando em sua superfície sítios ativos contendo sílica, alumina, óxido ferroso e óxido de cálcio, quesitos os quais permitem a adsorção de ácidos em sua superfície, devido à diferenciação de cargas (GAO et al., 2017; HUANG et al., 2017).

Os sítios ativos são os pontos de adsorção de determinadas moléculas, sendo constituídos de grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do material adsorvente. Os grupos funcionais são responsáveis pelas ligações e interação entre o adsorvente e adsorbato, dentre os mais comuns presentes na estrutura das cinzas de bagaço encontram-se grupamentos silanóis, alifáticos, fenólicos, carbonilas e carboxilas, carbono em suas formas sp^2 e sp^3 , hidrogênio ligado a grupos aromáticos, C-O, C-H, N-H, C=O, Si-O-Si, C=C (SRIVASTAVA et al., 2006; PURNOMO et al., 2011; SUBRAMANIAN et al., 2013; LADO et al., 2016; BAJWA et al., 2016).

As cinzas possuem composições diferenciadas de acordo com o plantio e manejo da cana-de-açúcar, condições de moagem e queima do bagaço. Mesmo com a ausência de informações a respeito de grupos funcionais presentes na estrutura do material utilizado na presente pesquisa, as informações texturais e morfológicas, resultados do planejamento experimental e cinética de adsorção, foram suficientes para evidenciar a capacidade das mesmas na redução dos índices de acidez e peróxido de óleos residuais.

4.4. Considerações finais dos resultados

As condições impostas durante a fritura de alimentos, relacionadas às altas temperaturas, múltiplas utilizações e contato com água e ar, levam a degradação do óleo residual, e devido a reações de oxidação e hidrolíticas, este passa a possuir elevado teor de acidez e peróxido.

Tendo em vista a necessidade de purificação do mesmo, para melhorar alguns parâmetros que influenciam durante a síntese de biodiesel, verificou-se que as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e o carvão ativado, demonstraram potencial em relação à redução do índice de acidez (59 e 57 %, respectivamente) e peróxido (25 e 27 %) desta matéria-prima, sendo que para ambos os materiais retratou-se resultados semelhantes.

Dentre os fatores de significativa influência durante a adsorção, têm-se a área superficial específica. O carvão ativado, apresentou S_{BET} ($564,410 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) superior as cinzas de bagaço ($218,435 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), no entanto os valores em relação a redução de acidez e peróxido demonstram que mesmo com esta discrepância o material advindo de caldeira não proporcionou resultados inferiores, isso porque os grupos funcionais de características alcalinas, a alta concentração de dióxido de silício e as características morfológicas que as mesmas possuem, influenciam positivamente na utilização das cinzas no tratamento de óleo residual.

De acordo com Heister (2016), a área superficial específica afeta a reatividade das reações, sendo que normalmente espera-se que o processo de adsorção seja beneficiado com a utilização de materiais que possuam valores superiores para esta característica. Porém, nem sempre isso é auferido, uma vez que os sítios ativos, diâmetro de poros, polaridade, hidrofobicidade e condições operacionais também possuem domínio sobre o sucesso da adsorção.

Observa-se nas micrografias presentes nas Figuras 7 e 9, que o carvão ativado possui maior homogeneidade, regularidade e porosidade que as cinzas de bagaço, no entanto, ambos os materiais possuem o carbono e oxigênio como elementos majoritários em sua composição elementar, sendo estes precursores de grupos funcionais.

Com base no custo e determinação de qual seria o melhor material para ser utilizado na purificação do óleo residual, uma vez que ambos proporcionaram resultados semelhantes, leva-se em conta que o carvão ativado é um material comercial e as cinzas de bagaço são subprodutos da queima da biomassa da cana-de-açúcar, sendo perceptível que a condução do processo utilizando as cinzas apresenta vantagens técnico-econômicas, além de ambientais, tendo em vista a viabilização de uma aplicação nobre a um resíduo agroindustrial abundante e potencialmente nocivo.

A produção de biodiesel utilizando o óleo residual minimiza significativamente os gastos frente à utilização de óleo vegetal e gordura animal, porém mesmo com isto é desejável que os custos de tratamento também sejam baixos e acessíveis, para que industrialmente, seja vantajosa a aplicação de tratamentos em óleos residuais para posterior síntese deste biocombustível.

5. CONCLUSÕES

As cinzas de bagaço de cana e o carvão ativado, de acordo com a caracterização textural e morfológica, possuem estrutura porosa e mesoporosidade, fatores que influenciaram positivamente na adsorção de algumas moléculas presentes no óleo residual.

Ambos os materiais demonstraram eficiência na purificação do óleo advindo da cocção de alimentos, proporcionando reduções máximas utilizando as cinzas de 59 % para acidez e 25 % para peróxido, e com o carvão ativado, 57 e 27 %, respectivamente. Os ensaios realizados demonstraram que diferentes condições de temperatura, massa de adsorvente e agitação possuem efeito significativo para redução de tais parâmetros, sendo estes importantes na taxa de adsorção e transferência de componentes da fase fluida para a superfície do sólido.

Diante disso, a utilização das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material alternativo no tratamento de 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 sejam vantajosos do ponto de vista técnico-econômico e propiciem purificações desejáveis aos óleos residuais, amplia-se a possibilidade e viabilidade da utilização desta matéria-prima na síntese de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th edition. 1997, 755 p.
- AGNIHOTRI, S.; KIM, P.; ZHENG, Y.; MOTA, J. P. B.; YANG, L. Regioselective Competitive Adsorption of Water and Organic Vapor Mixtures on Pristine Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. **Langmuir**, v. 24, p. 5746-5754, 2008.
- AHMAD, R.; HASEEB, S. Adsorption of Pb(II) on Mentha piperita carbon (MTC) in single and quaternary systems. **Arabian Journal of Chemistry**. Available online, 2012.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.
- AHMED, N. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, p. 997–1026, 2005.
- ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, 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.
- ALMEIDA, F. C. R.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; MENDES, P. C. D. Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 31-38, 2015.
- ALVES, M. J.; CAVALCANTI, I. V.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 119-127, 2016.
- ANIA, C. O.; BANDOS, T. J. Mesoporous carbons obtained from polystyrene sulfonic acid-based organic salts by template carbonization method. **Preprints of Papers-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 121-123, 2005.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel, maio de 2016**. Disponível em

<<http://www.anp.gov.br/?pg=81043&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1466100749063>> Acesso em: 30 junho 2016.

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**, v. 27, p. 445-452, 2013.

ASKARI, H.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; AZGHANDI, M. H. A. Rapid and high-capacity ultrasonic assisted adsorption of ternary toxic anionic dyes onto MOF-5-activated carbon: Artificial neural networks, partial least squares, desirability function and isotherm and kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 71-82, 2017.

ASRI, N. P.; SARI, A. P. POEDJOJONO, B.; SUPRPTO. Pre-Treatment of Waste Frying Oils for Biodiesel Production. **Modern Applied Science**, v. 9, n. 7, p. 99-106, 2015.

ATTIA, A. M. A.; HASSANEEN, A. E. Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance. **Fuel**, v. 167, p. 316-328, 2016.

AYGÜN, A.; KARAKAS, S. Y.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2-3, p. 189-195, 2003.

BAHURUDEEN, A.; MARCKSON, A. V.; KISHORE, A.; SANTHANAM, M. Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 465–475, 2014.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32-45, 2015.

BAJWA, A.; BALAKRISHNAN, M.; SVENSSON, G.; BATRA, V. S. Removal of volatile organic compounds over bagasse ash derived activated carbons and monoliths. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1561–1573, 2016.

BANERJEE, S.; SHARMA, G. C.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; SHARMA, Y. C. Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from

aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1870–1880, 2014.

BARRET, E. P.; JOYER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BAROI, C.; DALAI, A. K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 99-107, 2014.

BAUSK, A. S.; DVORAK, B. I. Selecting the column configuration with lowest media replacement cost for small adsorption systems. **Water Research**, v. 93, p. 38-47, 2016.

BEDIAKO, J. K.; WEI, W.; YUN, Y. S. Low-cost renewable adsorbent developed from waste textile fabric and its application to heavy metal adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 250-258, 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.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied energy**, v. 88, n. 11, p. 3625–3631, 2011.

BHANGU, S. K.; GUPTA, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 305-309, 2017.

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

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

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. Second edition, IWA Publishing, London, Seattle, 2006.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I.; SANTOS, L. S.; MONTEIRO, K. A. Activated carbons preparation from yellow mombin fruit

stones for lipase immobilization. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 421-428, 2017.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

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.

BURWELL, R. L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units—appendix II heterogeneous catalysis. **Advanced Catalysis**, v. 26, p. 351-392, 1977.

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.

CALLERY, O.; HEALY, M. G.; ROGNARD, F.; BARTHELEMY, L.; BRENNAN, R. B. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. **Water Research**, v. 101, p. 429-440, 2016.

CAMARGO, J. R.; GODOY JR, E.; EBINUMA, C. D. An Evaporative and Desiccant Cooling System for Air Conditioning in Humid Climates. **J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng**, v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl_2 : A Kinetic Investigation. **Energies**, v. 1, p. 79-92, 2008.

CHAI, M.; TU, Q.; LU, M.; YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106-113, 2014.

CHAITRA, K.; VINNY, R. T.; SIVARAMAN, P.; NARENDRA, R.; CHUNYAN, H. KRISHNA, V.; VIVEK, C. S.; NAGARAJU, N.; KATHYAYINI, N. KOH activated carbon derived from biomass-banana fibers as an efficient negative electrode in high performance asymmetric supercapacitor. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 56-62, 2017.

CHAKRABORTY, A. Thermodynamic trends for the adsorption of non polar gases on activated carbons employing a new adsorption isotherm modeling. **Applied Thermal Engineering**, v. 105, p. 189-197, 2016.

- CHANG, J. S.; CHENG, J. C.; LING, T. R.; CHERN, J. M.; WANG, G. B.; CHOU, T. C.; KUO, C. T. Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Available online, 2016.
- CHEN, D.; CHEN, X.; SUN, J.; ZHENG, Z.; FU, K. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: Quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 629-636, 2016.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, safra 2016/2017**. v. 3, n. 3, p. 1-74, 2016.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine sugar cane bagasse ash: high potential pozzolanic material for tropical countries. **IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 3, n. 1, p. 50-67, 2010.
- 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.
- CVENGROŠ, J.; CVENGROŠOVÁ, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 173-181, 2004.
- DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.
- DANG, Y.; LUO, X.; WANG, F.; LI, Y. Value-added conversion of waste cooking oil and post-consumer PET bottles into biodiesel and polyurethane foams. **Waste Management**, v. 52, p. 360–366, 2016.
- DEVI, M. G.; HASHMI, Z. S. S. A.; SEKHAR, G. C. Treatment of vegetable oil mill effluent using crab shell chitosan as adsorbent. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 4, p. 713-718, 2012.
- DÍAZ, J. M. R.; GARCÍA, J. O. M.; SÁNCHEZ, L. R. B.; SILVA, M. G. C.; SILVA, V. L.; PÉREZ, L. E. A. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. **BioEnergy Research**, v. 8, n. 4, p. 1885–1895, 2015.
- DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, ed. 3, p. 164-179, 2012.

DODSON, J. R.; PARKER, H. L.; GARCÍA, A. M.; HICKEN, A.; ASEMAVE, K.; FARMER, T. J.; HE, F. H.; CLARK, J. H.; HUNT, A. J. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. **Green Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 1951-1965, 2015.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; TURKYILMAZ, A.; OZDEMIR, Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 10, n. 1-3, p. 141–148, 2004.

DOGAN, T. H. The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils. **Renewable Energy**, v. 94, p. 466-473, 2016.

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

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

DUTA, A.; VISA, M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO₂ composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 306, p. 21-30, 2015.

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

EMBONG, R.; SHAFIG, N.; KUSBIANTORO, A.; NURUDDIN, M. F. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 1, p. 953-962, 2016.

ENNACIRI, K.; BAÇAOU, A.; SERGENT, M.; YAACOUBI, A. Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbons from Argan shells. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 139, p. 48-57, 2014.

FADHIL, A. B. Evaluation of apricot (*Prunus armeniaca* L.) seed kernel as a potential feedstock for the production of liquid bio-fuels and activated carbons. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 307-317, 2017.

- FAKHI, A. Investigation of mercury (II) adsorption from aqueous solution onto copper oxide nanoparticles: Optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, p. 1-8, 2015.
- FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 7-12, 2012.
- FARIA, K. C. P.; HOLANDA, J. N. F. Incorporation of sugarcane bagasse ash waste as an alternative raw material for red ceramic. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 473-480, 2013.
- FIL, B. A.; YILMAZ, M. T.; BAYAR, S.; ELKOCA, M. T. Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 171-182, 2014.
- FOUST, A.S.; CLUMP, C.W.; WENZEL, L.A. **Princípios de Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.
- FU, J.; LI, Z.; XING, S.; WANG, Z.; MIAO, C.; LV, P.; YUAN, Z. Cation exchange resin catalysed biodiesel production from used cooking oil (UCO): Investigation of impurities effect. **Fuel**, v. 181, p. 1058-1065, 2016.
- FUSHIMI, C.; KAKIMURA, M.; TOMITA, R.; UMEDA, A.; TANAKA, T. Enhancement of nutrient recovery from microalgae in hydrothermal liquefaction using activated carbon. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 282-288, 2016.
- GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 515-524, 2007.
- GAO, M.; MA, Q.; LIN, Q.; CHANG, J.; BAO, W.; MA, H. Combined modification of fly ash with $\text{Ca(OH)}_2/\text{Na}_2\text{FeO}_4$ and its adsorption of Methyl orange. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 323-330, 2015.
- GAO, M.; MA, Q.; LIN, Q.; CHANG, J.; MA, H. Fabrication and adsorption properties of hybrid fly ash composites. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 400-411, 2017.
- GAO, Y.; XU, S.; YUE, Q.; WU, Y.; GAO, B. Chemical preparation of crab shell-based activated carbon with superior adsorption performance for dye removal from wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 327-335, 2016.
- GARCÍA, A. M.; CORZO, M. G.; DOMÍNGUEZ, M. A.; FRANCO, M. A.; NAHARRO, J. M. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within

thermally and chemically modified activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 46-55, 2017.

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

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98-106, 2016.

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

GONZÁLEZ, P. G.; CUERVO, Y. B. P. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2715-2724, 2014.

GUELFÍ, L. R.; SHCEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. ANP, Curitiba, 2007.

GUO, Z.; FAN, J.; ZHANG, J.; KANG, Y.; LIU, H.; JIANG, L.; ZHANG, C. Sorption heavy metal ions by activated carbons with well-developed microporosity and amino groups derived from *Phragmites australis* by ammonium phosphates activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 290–296, 2016.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 135-143, 2013.

HAIGH, K. F.; ABIDIN, S. Z.; SAHA, B.; VLADISAVLJEVIC, G. T. Pretreatment of Used Cooking Oil for the Preparation of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysis. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 139, p. 19-22, 2012.

HASSAN, A. F.; ELHADIDY, H. Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Available online, 2017.

HAYYAN, A.; ALAM, M. Z.; MIRGHANI, M. E. S.; KABBASHI, N. A.; HAKIMI, N. I. N. M.; SIRAN, Y. M.; TAHIRUDDINB, S. Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 920-924, 2011.

HEISTER, K. How accessible is the specific surface area of minerals? A comparative study with Al-containing minerals as model substances. **Geoderma**, v. 263, p. 8-15, 2016.

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

HILL, G. J.; ROOT, T. W. **Elements of Heterogeneous Catalysis. Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**, Second edition, John Wiley & Sons, 1977.

HUANG, Q.; YAN, Q.; FU, J.; LV, X.; XIONG, C.; LIN, J.; LIU, Z. Comparative study of different alcoholate pretreatments for enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 464-471, 2016.

INSTITULO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. 5 ed., 1020 p., 2008.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**. Version 2.3.3, 2014.

IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology of Colloid Surface**, Butterworths, London, 1982.

JABARI, M. A. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer. **Environmental Technology & Innovation**, v. 6, p. 27-37, 2016.

JANOS, P.; BUCHTOVA, H.; RYZNAROVA, M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 4938-4944, 2003.

- JEDLI, H.; JBARA, A.; HEDFI, H.; BOUZGARROU, S.; SLIMI, K. Carbon dioxide adsorption isotherm study on various cap rocks in a batch reactor for CO₂ sequestration processes. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 199–207, 2017.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- JOHARI, K.; SAMAN, N.; SONG, S. T.; CHEU, S. C.; KONG, H.; MAT, H. Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance – Effect of pyrolysis temperatures. **Chemosphere**, v. 156, p. 56-68, 2016.
- KABIR, I.; YACOB, M.; RADAM, A. Households' Awareness, Attitudes and Practices Regarding Waste Cooking Oil Recycling in Petaling, Malaysia. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 8, n. 10, p. 45-51, 2014.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. A New Method for Free Fatty Acid Reduction in Frying Oil Using Silicate Films Produced from Rice Hull Ash. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 6, p. 593-598, 2000.
- KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALE, J. O.; PEREIRA, C. F. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 1, p. 42-50, 2008.
- KAZEMIAN, H.; TUROWEC, B.; SIDDIQUEE, M. N.; ROHANI, S. Biodiesel production using cesium modified mesoporous ordered silica as heterogeneous base catalyst. **Fuel**, v. 103, p. 719–724, 2013.
- 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.
- KOŁODZIEJCZYK, A. H.; TING, V. P.; BIMBO, N.; MAYS, T. J. Improving comparability of hydrogen storage capacities of nanoporous materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2728-2736, 2012.
- KOMBE, G. G.; TEMU, A. K.; RAJABU, H. M.; MREMA, G. D.; KANSEDO, J.; LEE, K. T. Pre-Treatment of High Free Fatty Acids Oils by Chemical Re-Esterification for

Biodiesel Production—A Review. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 3, p. 242-247, 2013.

KUKUČKA, M.; KUKUČKA, N.; KUKUČKA, A. A novel approach to adsorption kinetics calculation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 123-131, 2016.

KULKARNI, M. D.; DALAI, A. K. Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 . **Results in Physics**, v. 6, p. 651-658, 2016.

KUŚMIEREK, K.; ŚWIĄTKOWSKI, A. The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 116, n. 1, p. 261-271, 2015.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N.; MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 87-93, 2015.

LADO, J. J.; ZORNITTA, R. L.; CALVI, F. A.; TEJEDOR, M. I. T.; ANDERSON, M. A.; RUOTOLO, L. A. M. Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 389-398, 2016.

LASHAKI, M. J.; ATKINSON, J. D.; HASHISHO, Z.; PHILIPS, J. H.; ANDERSON, J. E.; NICHOLS, M. The role of beaded activated carbon's surface oxygen groups on irreversible adsorption of organic vapors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 284–294, 2016.

LEOFANTI, G.; PADOYAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998.

LI, L.; DING, Z.; LI, K.; XU, J.; LIU, F.; LIU, S.; YU, S.; XIE, C.; GE, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using ultrastable zeolite USY as catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 268-272, 2016.

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

- LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; SANTOS, J. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnológica**, Edição Especial ENTECA 2009, p. 87-97, 2009.
- MADANI, S. H.; DIAZ, L. H.; BIGGS, M. J.; PENDLETON, P. Uncertainty in pore size distribution derived from adsorption isotherms: II. Adsorption integral approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 217-223, 2015.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 14610-14628, 2012.
- MANEECHARK, P.; KARNJANAKOM, S. Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 106, p. 104-112, 2017.
- MANSOUR, R. B.; HABIB, M. A.; BAMIDELE, O. E.; BASHA, M.; QASEM, N. A. A.; PEEDIKAKKAL, A.; LAOUI, T.; ALI, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225-255, 2016.
- MANUALE, D. L.; TORRES, G. C.; BADANO, J. M.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Adjustment of the Biodiesel Free Fatty Acids Content by Means of Adsorption. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6763-6772, 2013.
- MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, ed. 4, p. 339-345, 2010.
- McNEILL, J.; KAKUDA, Y.; KAMEL, B. Improving the Quality of Used Frying Oils by Treatment with Activated Carbon and Silica. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 12, p. 1564-1567, 1986.
- 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.
- MILANO, J.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; CHONG, W. T.; LAM, M. K.; LOH, P. K.; VELLAVAN, V. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 180-197, 2016.

- MINELLI, M.; MEDRI, V.; PAPA, E.; MICCIO, F.; LANDI, E.; DOGHIERI, F. Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 267-274, 2016.
- MOECKE, E. H. S.; FELLER, R.; SANTOS, H. A.; MACHADO, M. M.; CUBAS, A. L. V.; DUTRA, A. R. A.; SANTOS, L. L. V.; SOARES, S. R. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: Integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, Available online, 2016.
- MOHEE, R.; BOOJHAWON, A.; SEWHOO, B.; RUNGASAMY, S.; SOMAROO, G. D.; MUDHOO, A. Assessing the potential of coal ash and bagasse ash as inorganic amendments during composting of municipal solid wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 209–217, 2015.
- MOISÉS, M. P.; SILVA, C. T. P.; MENEGUIN, J. G.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E. Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash. **Materials Letters**, v. 108, p. 243-246, 2013.
- MOPOUNG, S.; INKUM, S.; ANUWETCH, L. Effect of temperature on micropore of activated carbon from sticky rice straw by H₃PO₄ activation. **Carbon – Science and Technology**, v. 7, n. 3, p. 24-29, 2015.
- MORUZZI, R. B.; LIMA, V. B.; COLOMBO, R.; CONCEIÇÃO, F. T.; LANZA, M. R. V. Remoção do ácido mefenâmico em água utilizando carvão ativado em pó, lama vermelha e oxidação com cloro. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1594-1599, 2014.
- MOURABET, M.; RHILASSI, A. E.; BOUJAADY, H. E.; ZIATNI, M. B.; HANRI, R. E.; TAITAJ, A. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 10, p. 4402–4410, 2012.
- 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.
- NORAINI, M. Y.; ONG, H. C.; BADRUL, M. J.; CHONG, W. T. A review on potential enzymatic reaction for biofuel production from algae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 24-34, 2014.
- OLIVEIRA, W. S.; BRITO, M. E. B.; ALVES, R. A. B.; SOUZA, A. S.; SILVA, E. G. Cultivo da cana-de-açúcar sob fertirrigação com vinhaça e adubação mineral. **Revista Verde**, v. 9, n. 1, p. 1-5, 2014.

- OMAR, W. N. N.; NORDIN, N.; MOHAMED, M.; AMIN, N. A. S. A Two-Step Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: Optimization of Pre-Treatment Step. **Journal of Applied Sciences**, v. 9, n. 17, p. 3098-3103, 2009.
- ONAT, M. D.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 583-590, 2017.
- OROZCO, N. T.; CABRERA, R. I.; TECANTE, A.; GIMENO, M.; PARRA, R.; ARRAZOLA, R. G. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Available online, 2016.
- ORTNER, M. E.; MÜLLER W.; SCHNEIDER, I.; BOCKREIS, A. Environmental assessment of three different utilization paths of waste cooking oil from households. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 106, p. 58-67, 2016.
- ÖZGÜR A.; ÇEÇEN F. Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 59, n. 4, p. 257-272, 2007.
- PANG, Z. W.; LU, W.; ZHANG, H.; LIANG, Z. W.; LIANG, J. J.; DU, L. W.; DUAN, C. J. Butanol production employing fed-batch fermentation by *Clostridium acetobutylicum* GX01 using alkali-pretreated sugarcane bagasse hydrolysed by enzymes from *Thermoascus aurantiacus* QS 7-2-4. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 82-91, 2016.
- PEREIRA, A.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13012-13024, 2015.
- POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, Available online, 2016.
- PURNOMO, C. W.; SALIM, C.; HINODE, H. Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse fly ash-based activated carbon. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 132-139, 2012.
- PUTRA, R. S.; JULIANTOA, T. S.; HARTONO, P.; PUSPITASARIA, R. D.; KURNIAWAN, A. Pre-treatment of Used-Cooking Oil as Feed Stocks of Biodiesel

Production by Using Activated Carbon and Clay Minerals. **International Journal of Renewable Energy Development**, v. 3, n. 1, p. 33-35, 2014.

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

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

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 77, n. 1-3, p. 70-80, 2010.

RAHMAN, N. A.; WIDHIANA, I.; JUIASTUTI, S. R.; SETYAWAN, H. Synthesis of mesoporous silica with controlled pore structure from bagasse ash as a silica source. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 476, p. 1-7, 2015.

RAJAMOCHAN, N.; RAIASIMMAN, M.; RAJESHKANNAN, R.; SARAVANAN, V. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of Aluminum by modified *Eucalyptus camaldulensis* barks. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 409-415, 2014.

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

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N. Efficacy of unmodified and chemically modified *Swietenia mahagoni* shells for the removal of hexavalent chromium from simulated wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 487-497, 2015.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; BORHAN, A. Isotherm and Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide on Activated Carbon. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 630-337, 2016.

RATTANACHUESKUL, N.; SANING, A.; KAOWPHONG, S.; CHUMBA, N.; CHUENCHOM, L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for

adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164-172, 2017.

RAZACK, S. A.; DURAIARASAN, S. Response surface methodology assisted biodiesel production from waste cooking oil using encapsulated mixed enzyme. **Waste Management**, v. 47, part A, p. 98-104, 2016.

REBELATO, M. G.; MADALENO, L. L.; RODRIGUES, A. M. Weighting of environmental impact of wastes and by-products of sugar energy industrial production. **Revista Gestão Industrial**. v. 9, n. 2, p. 392, 415, 2013.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, 2016.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.

SANGWICHEN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1-3, p. 313-320, 2002.

SANJID, A.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; ZULKIFLI, N. W. B. M.; ABEDIN, M. J. Performance and emission of multi-cylinder diesel engine using biodiesel blends obtained from mixed inedible feedstocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 5, p. 4114-4122, 2016.

SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S.; CABRERA, F. C.; REIS, E. A. P.; RUIZ, M. R.; BUDEMBERG, E. R.; TEIXEIRA, S. R.; JOB, A. E. Sugarcane bagasse ash: new filler to natural rubber composite. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 646-653, 2014.

SCHEPPER, P.; DENAYER, J. F. M. Theoretical study of the effect of trickle phase conditions on competitive adsorption in packed bed adsorption columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 35-44, 2016.

SELVAKUMAR SUBRAMANIAN, S.; PANDE, G.; WEIRELD, G. D.; GIRAUDON, J. M.; LAMONIERA, J. F.; BATRA, V. S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 108-116, 2013.

SETHIA, G.; SAYARI, A. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. **Carbon**, v. 99, p. 289-294, 2016.

- SHAFEY, E. E.; ALI, S. N. F.; BUSAFI, S. A.; LAWATI, H. A. J. A. Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2713-2724, 2016.
- SHAMS, M.; DEHGHANI, M. H.; NABIZADEH, R.; MESDAGHINIA, A.; ALIMOHAMMADI, M.; NAJAFPOOR, A. A. Adsorption of phosphorus from aqueous solution by cubic zeolitic imidazolate framework-8: Modeling, mechanical agitation versus sonication. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 151–157, 2016.
- SILVA, G. T.; CHIARELLO, L. M.; LIMA, E. M.; RAMOS, L. P. Sono-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for cellulosic ethanol production. **Catalysis Today**, v. 269, p. 21-28, 2016. b
- SILVA, T. L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; SOUZA, L. S.; LEANDRO, P. K. T.; BEDIN, K. C. BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 467-476, 2016.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SINGH, V.; CHAUDHARY, D. K.; MANI, I.; DHAR, P. K. Recent advances and challenges of the use of cyanobacteria towards the production of biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 1-10, 2016.
- SOARES, M. M. N. S.; GARCIA, D. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20-25, 2016.
- SOLOMON, I.; RIBEIRO, A. M.; SANTOS, J. C.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E.; SANDU, I.; MAMALIGA, I. Adsorption equilibrium of water vapor on activated carbon and alumina and carbon and alumina impregnated with hygroscopic salt. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 37, p. 358-365, 2013.
- SONGOLZADEH, M.; RAVANCHI, M. T.; SOLEIMANI, M. Carbon dioxide capture and storage: a general review on adsorbents. **World academy of Science Engineering and Technology**, p. 225–232, 2012.

- 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.
- SOUZA, A. O.; BIONDO, V.; SARVEZUK, P. W. C.; BELLINIA, J. V.; ANIZELLI, P. R.; ZAIA, D. A. M.; PAESANO JR, A. Síntese, liofilização e caracterização de acetato de ^{57}Fe (III). **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1132-1137, 2014.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 177, n. 1, p. 79–91, 2006.
- SUBRAMANIAN, S.; PANDE, G.; WEIRELD, G. D.; GIRAUDON, J. M.; LAMONIER, J. F.; BATRA, V. S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 108-116, 2013.
- SUPPLE, B.; HILDIGE, R. H.; GOMEZ, E. G.; LEAHY, J. J. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 175-178, 2002.
- SUSENO, S. H.; IZAKI, A. F.; SUPTIJAH, P.; JACOB, M. A.; SARASWAT. Kinetic Study of Free Fatty Acid Adsorption Using Adsorbent in Sardine (*Sardinella* sp.) Oil Refining. **Asian Journal of Agriculture and Food Science**, v. 1, n. 5, p. 286-293, 2013.
- TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; HIPOLITO, C. N.; YAP, Y. H. T. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, v. 160, p. 58-70, 2015.
- TANG, C.; HU, D.; CAO, Q.; YANG, W.; XING, B. Silver nanoparticles-loaded activated carbon fibers using chitosan as binding agent: Preparation, mechanism, and their antibacterial activity. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 457–465, 2017.
- TAO, H. C.; LEI, T.; SHI, G.; SUN, X. N.; WEI, X. Y.; ZHANG, L. J.; WU, W. M. Removal of heavy metals from fly ash leachate using combined bioelectrochemical systems and electrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 1-7, 2014.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. The development of adsorption technology. **Adsorption Technology & Design**, p. 1-7, 1998.

THUE, P. S.; LIMA, E. C.; SIELIECHI, J. M.; SAUCIER, C.; DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; RODEMBUSCH, F. S.; PAVAN, F. A. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, p. 163-175, 2017.

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.

TSONCHEVA, T.; VELINOV, N.; IVANOVA, R.; STOYCHEVA, I.; TSYNTSARSKI, B.; SPASSOVA, I.; PANEVA, D.; ISSA, G.; KOBACHEVA, D.; GENOVA, I.; MITOV, I.; PETROV, N. Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 87–95, 2015.

TSUBOUCHI, N.; NISHIO, M.; MOCHIZUKI, Y. Role of nitrogen in pore development in activated carbon prepared by potassium carbonate activation of lignin. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 301-306, 2016.

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

VANSANT, E. F.; VOORT, P. V.; VARNKEN, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, Amsterdam, 1995.

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

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016.

WAGHMAR, G. V.; RATHOD, V. K. Ultrasound assisted enzyme catalyzed hydrolysis of waste cooking oil under solvent free condition. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 60-67, 2016.

- WANG, L.; ZHANG, H.; CAO, G.; ZHANG, W.; ZHAO, H.; YANG, Y. Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 654–663, 2015.
- WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUËIB, A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1401-1407, 2005. a
- WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 440-446, 2005. b
- WANNAHARI, R.; NORDIN, M. F. N. Reduction of Peroxide Value in Used Palm Cooking Oil Using Bagasse Adsorbent. **American International Journal of Contemporary Research**, v. 2, n. 1, p. 185-191, 2012.
- WEBB, P. A. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. **MIC Technical Publications**, p. 1-12, 2003.
- WENG, C. H.; PAN, Y. F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 355-362, 2007.
- WIŚNIEWSKA, M.; CHIBOWSKI, S.; URBAN, T. Influence of temperature on adsorption mechanism of anionic polyacrylamide in the Al_2O_3 –aqueous solution system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 205-211, 2016.
- WISNIEWSKA, M.; NOWICKI, P.; WIERCINSKA, A. N.; PIETRZAK, R.; KARPISZ, K. S.; OSTOLSKA, I.; STERNIK, D. Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 514, p. 137–145, 2017.
- XIANG, Y.; WANG, L.; JIAO, Y. Ultrasound strengthened biodiesel production from waste cooking oil using modified coal fly ash as catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 818-824, 2016.
- XING, B. L.; GUO, H.; CHEN, L. J.; CHEN, Z. F.; ZHANG, C. X.; HUANG, G. X.; XIE, W.; YU, J. L. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 734-642, 2015.
- YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p.184–193, 2013.

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

YANG, Y.; NAKADA, N.; TANAKA, H. Adsorption of fullerene nC_{60} on activated sludge: Kinetics, equilibrium and influencing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 365–371, 2013.

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

ZHU, B.; WEI, W.; MA, G.; ZHUANG, Y.; LIU, J.; SONG, L.; HU, X.; WANG, H.; LI, J. A pressurized carbonation sol–gel process for preparing large pore volume silica and its performance as a flattening agent and an adsorbent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, p. 1-5, 2015.