

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ISADORA MAINER SEIBEL DA SILVA

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA ORIUNDA DA SÍNTESE DO
BIODIESEL MEDIANTE PROCESSO DE ADSORÇÃO: UMA
REVISÃO**

CAMPINAS/SP

2021

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ISADORA MAINER SEIBEL DA SILVA

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA ORIUNDA DA SÍNTESE DO
BIODIESEL MEDIANTE PROCESSO DE ADSORÇÃO: UMA
REVISÃO**

Trabalho de Graduação apresentado por Isadora Mainer Seibel da Silva, como pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação da Prof^ª. Dr^ª. Juliana Canto Duarte e coorientação da Prof^ª. Dr^ª. Camila Ortulan Pereira.

CAMPINAS/SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Biblioteca - Fatec Campinas – CEETEPS

S58p

SILVA, Isadora Mainer Seibel da
Purificação da glicerina oriunda da síntese do biodiesel mediante
processo de adsorção: uma revisão. Isadora Mainer Seibel da Silva.
Campinas, 2021.
44 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Tecnologia em Processos
Químicos – Faculdade de Tecnologia de Campinas.
Orientador: Profa. Dra. Juliana Canto Duarte.

1. Glicerina. 2. Purificação. 3. Adsorção. 4. Mesocarpo de coco verde.
I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 661

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ21.1

RESUMO

Devido a crescente preocupação com a preservação de nosso planeta, a busca por fontes renováveis e sustentáveis de energia tem ganhado cada vez mais força dentro do cenário mundial. Nesse quesito, um dos focos de muitos países tem sido encontrar alternativas adequadas aos combustíveis derivados de petróleo, que além de não renováveis, são fontes de poluição atmosférica. Um exemplo são os biocombustíveis, produzidos a partir de biomassa não fóssil, que surgem como uma alternativa energética mais limpa e sustentável. No Brasil, a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel comercializado aumentou significativamente a produção do mesmo que, conseqüentemente, aumentou a produção de glicerina, um coproduto da síntese desse biocombustível. Como a glicerina purificada apresenta um valor de mercado mais elevado ao da glicerina bruta, cada vez mais os produtores de biodiesel estão se empenhando e empregando recursos para apurar um método eficaz e economicamente viável para a sua purificação. Por outro lado, o mesocarpo de coco verde é um resíduo vegetal que tem apresentado potencial como um material adsorvente versátil. Desta forma, este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica que teve como objetivo estudar a purificação da glicerina bruta, oriunda da síntese do biodiesel, por processo de adsorção. Também foi estudada a capacidade de adsorção do mesocarpo de coco verde. A partir da análise exploratória dos dados existentes na literatura, concluiu-se que é possível utilizar o processo de adsorção para purificar a glicerina, também foi constatada a viabilidade de se escolher adsorventes naturais alternativos aos sintéticos. Por meio dos trabalhos estudados, foi possível averiguar a eficácia do mesocarpo de coco verde como adsorvente de vários compostos e as diversas vantagens em sua utilização. Por fim, foi proposta a utilização desse material para purificação da glicerina bruta oriunda da síntese do biodiesel.

Palavras-chave: glicerina, purificação, adsorção, mesocarpo de coco verde.

ABSTRACT

Due to the growing concern with the preservation of our planet, the search for renewable and sustainable energy sources has gained more and more strength within the world scenario. In this regard, one of the focuses of many countries has been to find suitable alternatives for fuels derived from oil, which, in addition to being non-renewable, are sources of atmospheric pollution. One example is biofuels, produced from non-fossil biomass and which appear as a cleaner and more sustainable energy alternative. In Brazil, the mandatory addition of biodiesel to commercialized diesel significantly increased its production, which consequently increased the production of glycerin, a co-product of the synthesis of this biofuel. As purified glycerin has a higher market value than crude glycerin, more and more biodiesel producers are making efforts and using resources to find an effective and economically viable method for its purification. On the other hand, green coconut mesocarp is a plant residue that has shown potential as a versatile adsorbent material. Thus, this work presents a literature review that aimed to study the purification of crude glycerin from the synthesis of biodiesel by adsorption process. The adsorption capacity of the green coconut mesocarp was also studied. From the exploratory analysis of existing data in the literature, it was concluded that it is possible to use the adsorption process to purify glycerin, as well as the feasibility of choosing alternative natural adsorbents to synthetic ones. Through the works studied, it was possible to ascertain the effectiveness of the green coconut mesocarp as an adsorbent for various compounds and the various advantages in its use. Finally, it was proposed to use this material to purify the crude glycerin from the biodiesel synthesis.

Keywords: glycerin, purification, adsorption, green coconut mesocarp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	13
Figura 2- Tipos de glicerina.	14
Figura 3- Principais setores industriais de utilização da glicerina.	15
Figura 4- Esquema do processo de adsorção.....	16
Figura 5- Estrutura do coco verde e suas partes básicas.	20
Figura 6- Clivagem oxidativa do glicerol na presença do íon periodato.....	42

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1- Comparação entre a adsorção física e química.	17
Quadro 2 - Resultados encontrados na literatura sobre a purificação da glicerina por adsorção.	24
Quadro 3 – Resultados encontrados na literatura sobre capacidade do mesocarpo de coco verde na adsorção de diversos compostos.	29

LISTA DE ABREVIACÕES

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

USP – Farmacopeia Americana (do inglês, *United States Pharmacopeia*)

FCC – Código de Produtos Químicos Alimentares (do inglês, *Food Chemicals Codex*)

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos (do inglês, *Food and Drug Administration*)

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	9
1.2. JUSTIFICATIVA	9
1.3. OBJETIVOS	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. BIODIESEL.....	12
2.2. GLICERINA	13
2.3. ADSORÇÃO	15
2.4. MATERIAIS ADSORVENTES.....	17
2.4.1. <i>Cocos nucifera L.</i>	19
3. METODOLOGIA	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFIAS.....	37
ANEXO 1 – SUGESTÃO DE METODOLOGIA	41
PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE.....	41
OBTENÇÃO DA GLICERINA	41
CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA BRUTA	41
Teor de glicérol livre	41
Densidade relativa.....	42
Determinação do potencial hidrogeniônico (pH).....	42
Determinação da condutividade elétrica	42
Umidade	43
PRÉ-PURIFICAÇÃO	43
ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO.....	43

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

O petróleo é um material fóssil de alto valor energético, sendo amplamente empregado como fonte dos mais diversos combustíveis, principalmente a partir da virada do século XIX para XX, quando começou a ser utilizado em larga escala (CARVALHO, 2008). Entretanto, com a crescente preocupação com o meio ambiente, a busca por fontes sustentáveis de energia tem ganhado cada vez mais força dentro do cenário mundial. Nesse sentido, os biocombustíveis podem ser considerados uma alternativa adequada aos combustíveis derivados de petróleo, não só por apresentarem baixos índices de emissão de poluentes, mas também por serem renováveis (RAMOS *et al.*, 2011).

O biocombustível é definido pela Lei nº 11097/2005 como “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou [...] para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) destaca que o etanol e o biodiesel são os dois biocombustíveis predominantes no Brasil (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020).

Através de uma reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) é obtida uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, que é o biodiesel propriamente dito, e a glicerina como coproduto (LOBO; FERREIRA e CRUZ, 2009). Adicionalmente, é empregado um catalisador, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, para otimizar o tempo da reação e seu rendimento. Vale salientar que glicerina é o termo aplicado aos produtos comercializados, comumente, com no mínimo 95% de glicerol. Sendo assim, é chamado de glicerol apenas o componente químico puro 1,2,3-propanotriol (MOTA; SILVA e GONÇALVES, 2009).

Na literatura são encontrados trabalhos que estudam diversas formas de purificar a glicerina oriunda do biodiesel, como por exemplo, através da utilização de resinas de troca iônica, membranas cerâmicas e através de processos de filtração seguida por destilação (FERREIRA, 2009; GALVAN; HOFFMANN, 2011; LOPES *et al.*, 2014; KAJIHARA *et al.*, 2015).

1.2. JUSTIFICATIVA

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela Lei nº 11097/2005, dando início ao Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (BRASIL, 2005). Desde 2008 é obrigatória sua inclusão no diesel comercializado e, em março de 2020, o percentual chegou a 12% (ANP, 2020).

Essa medida aumentou significativamente a produção de biodiesel, que por sua vez, aumentou a produção de glicerina, já que a mesma é um coproduto da síntese desse biocombustível. Segundo um relatório do Ministério de Minas e Energia, a glicerina corresponde a aproximadamente 10% em massa do biodiesel produzido. O mesmo relatório estima que, em 2019, tenha sido produzida pouco mais de 0,5 milhão de tonelada da mesma (BRASIL, 2019).

Como o glicerol, substância pura, apresenta um valor de mercado muito mais elevado que o da glicerina, cada vez mais os produtores de biodiesel estão se empenhando e empregando recursos para apurar um método eficaz e de baixo custo para a sua purificação, assim podendo também comercializá-lo (BRASIL, 2019).

A adsorção é uma técnica que cumpre com esses objetivos e que vem ganhando cada vez mais destaque como um processo de purificação e separação nas últimas décadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Essa técnica também tem vantagens adicionais sobre outros processos de separação pelo seu cunho ambiental, visto que tem um consumo de energia bem menor que outras técnicas, e tem-se a possibilidade de recuperação do material adsorvente para posterior utilização (SCHEER, 2002).

Porém, os materiais geralmente utilizados para a adsorção, como carvão ativado e as resinas de troca iônica, têm um custo elevado, o que acaba se tornando um problema para indústrias que querem implementar essa técnica. Em vista disso, a utilização de resíduos de biomassa como material adsorvente se torna uma opção viável e de baixo custo (GUPTA, 2003).

O material escolhido para ser estudado como possível adsorvente e purificador da glicerina foi o mesocarpo de coco verde. A razão dessa escolha deve-se a este resíduo ser encontrado facilmente ao redor do país, além de ter baixo custo e alta porosidade, o que é uma característica essencial para um bom adsorvente. Alguns trabalhos já destacaram sua capacidade de adsorção de metais pesados, hidrocarbonetos, compostos orgânicos contendo

enxofre, corantes e agrotóxicos (SANTOS; ALSINA e SILVA, 2003; MORAIS, 2005; SOUSA, 2007; ROCHA *et al.*, 2012; CARDOSO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2019).

1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi, a partir da análise de um referencial teórico, estudar sobre a purificação da glicerina bruta, oriunda da síntese do biodiesel, por processo de adsorção, e a possibilidade de utilização do mesocarpo de coco verde como material adsorvente. Além disso, este estudo apresenta como objetivos específicos:

- i. Comparar diferentes metodologias utilizadas no processo de adsorção para purificação da glicerina;
- ii. Estudar sobre o potencial de adsorção do mesocarpo de coco verde;
- iii. Propor um método de purificação para a glicerina, empregando um processo de adsorção, tendo o mesocarpo de coco verde como material adsorvente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIODIESEL

Durante a exposição de Paris de 1900, foi demonstrado pela companhia francesa Otto, o funcionamento de um pequeno motor Diesel, utilizando como combustível óleo de amendoim, experimento este que foi muito bem-sucedido. Assim, muitos atribuíram a ideia de se utilizar óleos vegetais como combustível a Rudolf Diesel, criador do motor a ciclo Diesel. Porém, anos mais tarde, em seu livro intitulado “Combustíveis Líquidos”, Rudolf esclareceu que a visão de se fazer uso desse óleo partiu do governo francês que, na época, detinha de uma vasta quantidade dessa oleaginosa em suas colônias africanas. Portanto, é inadequada a declaração geralmente deparada na literatura de que o motor Diesel foi desenvolvido com o intuito de empregar óleos vegetais como combustíveis (KNOTHE *et al.*, 2006 *apud* RAMOS *et al.*, 2011).

Uma patente Belga de 1937 (patente nº 422.877), concedida ao pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas, é o primeiro registro do chamado biodiesel. Nesta, foi descrita a utilização de ésteres etílicos oriundos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido, explanados como um combustível equivalente ao diesel de petróleo. Entretanto, a nomenclatura biodiesel foi publicada pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, mais tarde sendo usada em um artigo de 1991, a partir do qual se tornou usual (KNOTHE *et al.*, 2006 *apud* RAMOS *et al.*, 2011).

Segundo Ramos *et al.* (2011) e Ribeiro (2012), a princípio, os óleos vegetais foram testados em sua forma *in natura* como combustíveis, contudo, por causa de sua elevada viscosidade, foram detectadas graves disfunções operacionais como combustão incompleta, entupimento dos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da vida útil do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição do glicerol. Para a utilização dos óleos vegetais *in natura* se fariam necessárias adaptações no motor.

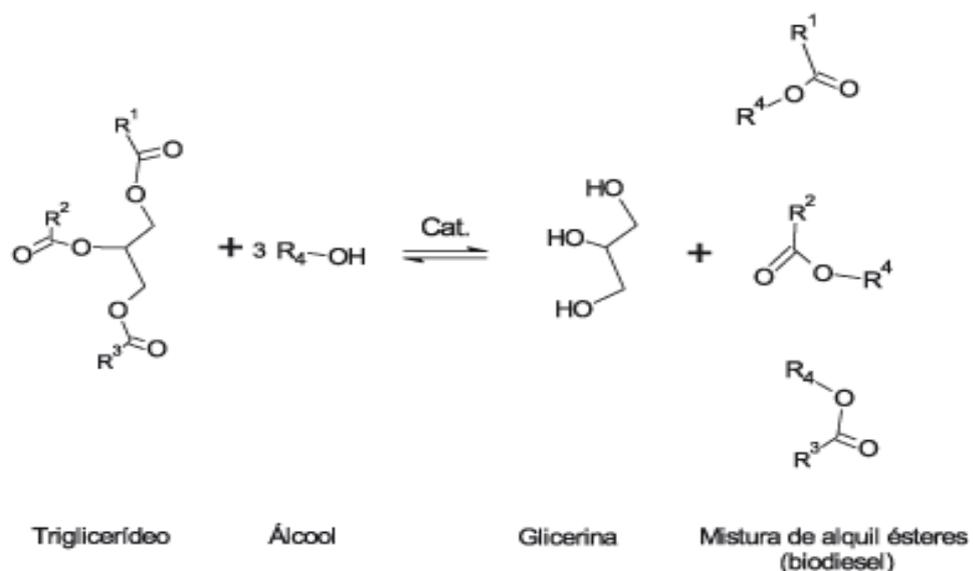
Assim, o biodiesel caracteriza-se como um meio para a problemática dos óleos vegetais, já que é um éster alquílico, produzido através de uma reação de transesterificação, com viscosidade cinemática muito próxima à do diesel proveniente do petróleo. Portanto, a utilização do biodiesel pode isentar as variações no motor (RAMOS *et al.*, 2011).

Por tornar obrigatória, desde 2008, a adição de um percentual de biodiesel no diesel comercializado, o Brasil se tornou uma referência na questão da utilização de combustíveis alternativos. Porém, isso reforça também a necessidade de achar novas utilizações para a glicerina, produto secundário desse biocombustível, de forma que possa ser absorvida pelo mercado interno e mundial (GALVAN; HOFFMANN, 2011).

2.2. GLICERINA

Glicerina é o nome dado às misturas comercialmente disponíveis com, no mínimo, 95% de glicerol. Elas diferem ligeiramente entre si no teor de glicerol e em outras características como cheiro, cor e traços de impurezas. Já o glicerol é um composto químico básico obtido principalmente como coproduto na indústria oleoquímica. Sendo assim, o termo glicerol é empregado apenas para o componente químico puro, o 1,2,3-propanotriol (KNOTHE *et al.*, 2006 *apud* LOPES *et al.*, 2014; POSADA; CARDONA, 2010).

Para a síntese do biodiesel é feita uma reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, obtendo-se assim uma mistura de alquilésteres de cadeia linear (biodiesel) e a glicerina (Figura 1) (LOBO; FERREIRA e CRUZ, 2009).

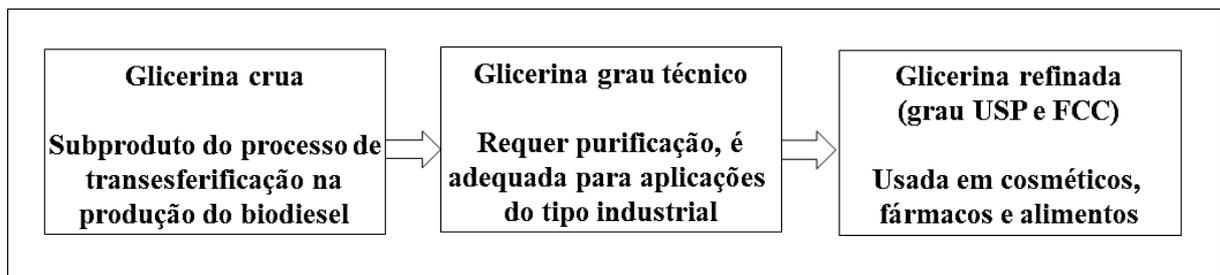


Fonte: LOBO; FERREIRA e CRUZ (2009).

Em 1779, ao aquecer uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva, Scheele foi o primeiro a descobrir o que ele chamou de "o doce princípio das gorduras", que é conhecido hoje por glicerol. Esse composto é encontrado na natureza em formas combinadas, como nos triglicerídeos e nos óleos graxos de origem animal e vegetal, e pode ser isolado por intermédio de reação de saponificação com hidróxido de sódio ou potássio, durante o processo de produção de sabões (MOTA; SILVA e GONÇALVES, 2009).

Posada e Cardona (2010), classificam a glicerina encontrada comercialmente em três tipos principais, em função de seu grau de pureza: glicerina crua, glicerina grau técnico e glicerina refinada (grau USP ou FCC). A Figura 2 apresenta os três tipos, assim como as aplicações para quais são efetivas.

Figura 2- Tipos de glicerina.



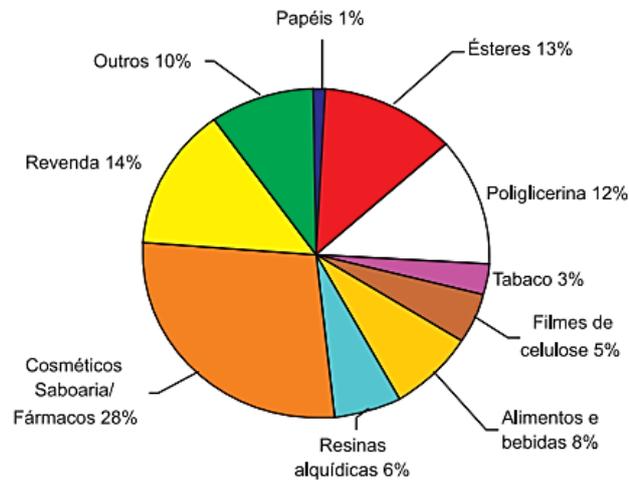
Fonte: Traduzido de Posada; Cardona e Cetina (2009).

De acordo com os autores, a glicerina crua contém uma grande quantidade de álcool, água e sabão, e geralmente apresenta entre 40 e 88% de glicerol em peso. Ela é um coproduto natural obtido durante o processo de produção do biodiesel. Já a glicerina grau técnico é um produto com a ausência da maioria dos seus contaminantes, assim ela é livre de álcool, sabões, sais e outros componentes. A glicerina refinada é considerada um produto de grau farmacêutico adequado para ser usado em alimentos, cosméticos, fármacos, entre outras aplicações. Para ser classificada como glicerina grau USP, deve-se cumprir as especificações da farmacopeia dos Estados Unidos (USP) e do FDA (*Food and Drug Administracion*), que exigem um teor de 99,5% de glicerol. A Figura 3 mostra aplicações mais usuais da glicerina através de uma distribuição percentual.

Segundo Manosak; Limpattayanate e Hunsom (2011) e Rios (2016) a glicerina crua ou bruta, como também é conhecida, apresenta como impurezas: álcool, que pode ser metanol ou etanol (dependendo do tipo que foi usado na reação de transesterificação), sais inorgânicos,

oriundos dos catalisadores utilizados, triglicerídeos que tiveram uma reação incompleta, ácidos graxos livres, ésteres e outras substâncias, dependendo do processo de síntese do biodiesel.

Figura 3- Principais setores industriais de utilização da glicerina.



Fonte: MOTA; SILVA e GONÇALVES (2009).

É possível utilizar vários métodos diferentes para purificar a glicerina bruta. Os mais empregados para essa finalidade são destilação (com ou sem utilização de vácuo) e resinas de troca iônica. Destes, a destilação se mostra ser a mais eficiente, porém, esse processo tem alto consumo de água e energia. Já a resina de troca iônica tem como desvantagem o fato de que não pode ser usada em uma glicerina com alta concentração de sais, pois pode ser danificada. Outras metodologias que também são empregadas são: separação por membranas, secagem, extração com solvente polar, neutralização, saponificação e adsorção (RIOS, 2016).

A utilização de materiais adsorventes no processo de purificação vem ganhando destaque, pois possui diversas vantagens como o consumo de energia bem menor que outras técnicas, reduzido consumo de água no processo, não são gerados efluentes líquidos e em alguns casos, é possível a recuperação do adsorvente para posterior reutilização (SCHEER, 2002; RIOS, 2016).

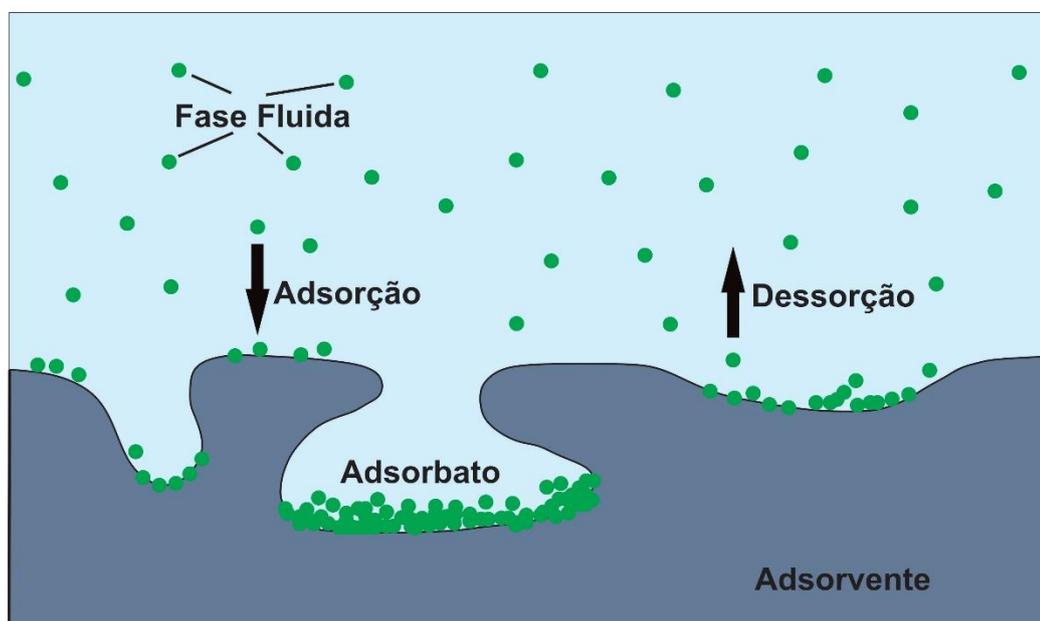
2.3. ADSORÇÃO

Basicamente, a adsorção traduz-se como uma operação unitária que implica no contato entre uma fase fluida, chamada de adsorbato ou soluto, com uma fase sólida, chamada de adsorvente, e a troca de massa entre elas (MONSALVE-BERNAL, 2012). Este método investiga a capacidade de determinados materiais sólidos em concentrar em sua superfície

certas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo assim a separação dos componentes dos mesmos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Como esquematizado na Figura 4, existem diferenças no número de coordenação entre os átomos da superfície e do interior do material adsorvente, o que tem por consequência a geração de forças desbalanceadas. Essa energia superficial favorece a atração de moléculas da fase fluida para a zona interfacial do sólido e, para balancear as forças não compensadas, as retêm (MONSALVE-BERNAL, 2012).

Figura 4- Esquema do processo de adsorção.



Fonte: Modificado de Costa (2018).

Por ser um processo de superfície, a capacidade de adsorção pode aumentar proporcionalmente à área superficial acessível ao íon ou molécula que se quer adsorver. No entanto, um valor elevado de área superficial sozinho não é suficiente para garantir o sucesso da adsorção, pois é necessário também que a estrutura e a distribuição de poros do adsorvente sejam adequadas para garantir a acessibilidade do soluto aos sítios de adsorção (COSTA, 2018).

A adsorção pode ser um processo tanto de natureza química (quimissorção), como física (fisissorção). Neste último, as forças envolvidas são eletrostáticas, como as forças de Coulomb, interações dipolo-dipolo nas moléculas polares, forças de London e Van der Waals nas partículas neutras, e também ligações de hidrogênio. Esse tipo de adsorção distingue-se por ter baixa energia e temperatura, e pode ocorrer em multicamadas. Já na quimissorção ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o material adsorvente, e é caracterizada por energias de

ligação mais elevadas, maior especificidade do componente adsorvido, menor reversibilidade e ocorrência em monocamada (DOMINGUES, 2005). O Quadro 1 especifica as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Quadro 1- Comparação entre a adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 kJ.mol^{-1}	Calor de adsorção superior a 20 kJ.mol^{-1}
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade alta
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser alta
Adsorção em multicamadas	Adsorção em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou acompanhada de transformações químicas

Fonte: Modificado de Sousa (2007).

A adsorção pode ser classificada como um processo de purificação quando as substâncias adsorvidas se encontram em pequena concentração, tem baixo valor econômico e, comumente, não são recuperadas. A elevação da pureza e do preço da fase fluida (que contém o componente majoritário) é o que traz o interesse econômico do processo. Contudo, recentemente a adsorção vem sendo mais empregada como um método de segregar misturas em duas ou mais fases, cada uma com sua importância, que poderão ser recuperadas posteriormente (SCHEER, 2002).

Esse processo vem ganhando destaque como um método alternativo e complementar ao processo de destilação. Entretanto, para que um processo de adsorção seja implementado em escala industrial, o componente adsorvente precisa estar disponível na quantidade necessária e com custo compatível. Esses aspectos incitaram as pesquisas sobre a adsorção e a elaboração e aprimoramento de adsorventes (SCHEER, 2002).

2.4. MATERIAIS ADSORVENTES

O estudo dos materiais adsorventes se faz extremamente necessário para que se obtenha sucesso no processo de adsorção, visto que suas características e propriedades são fatores que têm influência direta sobre os resultados. As qualidades físico-químicas do componente

adsorvente interferem tanto na capacidade como na velocidade de adsorção. Para que se consiga analisar o comportamento cinético de um adsorvente são necessárias algumas caracterizações estruturais do mesmo, como determinação de área e volume específicos, porosidade e tamanho dos poros (DOMINGUES, 2005).

O processo de adsorção ocorre na superfície dos materiais, portanto, uma qualidade chave é a área superficial do adsorvente. Pode-se dizer que uma porosidade elevada é uma pré-condição para uma grande área superficial, pois permite uma extensa superfície interna constituída pelas paredes dos poros. Via de regra, quanto maior o sistema de poros e mais finos os poros, mais alta é a superfície interna. Porém, certa quantidade de poros maiores é necessária para permitir o transporte rápido do adsorbato para os sítios de adsorção. Portanto, o arranjo e tamanho dos poros é outro aspecto importante. Nos processos que envolvem quimissorção, se faz necessária a análise das características químicas do adsorvente, além de seu aspecto estrutural (WORCH, 2012).

Vale destacar que materiais adsorventes ricos em carbono se comportam normalmente como adsorventes versáteis, podendo assim, serem usados tanto para a remoção de compostos orgânicos quanto para contaminantes inorgânicos. Já os adsorventes com alto teor de compostos inorgânicos em sua composição ou de base inorgânica, são geralmente bons para a remoção de inorgânicos, especialmente contaminantes com metais pesados (GUPTA, 2009).

Os materiais adsorventes podem ser de origem natural, oriundos de fabricação industrial e/ou processo de ativação. Porém, nas últimas décadas, pode ser observado um crescente interesse no uso de resíduos e subprodutos como adsorventes alternativos e de baixo custo. Em geral, os adsorventes projetados possuem maior capacidade de adsorção, pois são produzidos com rígido controle de qualidade e apresentam propriedades que, muitas vezes, são constantes, como tamanho e distribuição dos poros; no entanto, possuem um custo elevado. Em contrapartida, a capacidade de adsorção de materiais naturais e resíduos está sujeita a muitas variações, na maioria das vezes não possuindo uma constância. Entretanto, seu preço baixo e apelo ambiental são suficientes para despertar interesse de estudo (WORCH, 2012).

Por isso, vários pesquisadores têm se interessado em usar adsorventes alternativos e de baixo custo. O objetivo por trás do desenvolvimento desses insumos tem sido minimizar o custo do adsorvente e evitar a necessidade de regeneração. O uso desses materiais tem outras vantagens além das econômicas, pois muitos deles são recursos naturais abundantes ou renováveis, atualmente subutilizados; outros são resíduos industriais ou agrícolas que

atualmente não são reciclados ou não recebem novos usos. Além disso, alguns podem ser usados como adsorventes com pouco ou nenhum pré-tratamento e, deste modo, podem ser fabricados a baixo custo por pequenas empresas, mesmo em áreas não industrializadas (GUPTA, 2009).

Apesar do progresso que tem sido feito, ainda há uma necessidade de desenvolvimento contínuo de adsorventes de baixo custo que tenham um bom desempenho. Neste sentido, o mesocarpo de coco verde se mostra uma alternativa interessante a ser estudada, pois além de ser uma biomassa abundante em nosso país, apresenta algumas características favoráveis a esse uso, conforme é mostrado abaixo (SOUSA, 2007).

2.4.1. *Cocos nucifera L.*

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é uma palmeira muito cultivada no Brasil. Isso se deve a diversos fatores, como por exemplo, o fato de ser uma planta tropical, que necessita de clima quente e grande intensidade solar. Além disso, tem várias facilidades em sua cultura, como prolongado período de produtividade e capacidade de crescimento na areia salgada da praia - lugar onde nenhuma outra lavoura consegue crescer (SENHORAS, 2003).

O coco verde, fruto do coqueiro, é constituído pelas seguintes partes básicas: água de coco, copra (albúmem pouco solidificado), exocarpo ou epicarpo (parte mais externa e lisa), o mesocarpo (parte espessa e fibrosa) e o endocarpo (casca dura e lenhosa), conforme esquematizado na Figura 5. A maior parte (~ 80%) do peso bruto do coco verde é composto por sua casca (fonte das fibras). Embora venha recebendo novas formas de utilização, muito desse material ainda é descartado e destinado a aterros e lixões, gerando grande volume de resíduos (EMBRAPA, 2001; EMBRAPA, 2014; SIQUEIRA *et al.*, 2016).

O mesocarpo do coco verde, tem se mostrado uma biomassa muito versátil, tanto em forma de fibras, briquetes ou pó e pode ser utilizado como, por exemplo: combustível para caldeiras, substrato para o cultivo de plantas ornamentais e hortaliças, complemento na alimentação humana e animal; na fabricação de cordas, estofamentos, tapetes e capachos; na indústria de papel; na produção de enzimas e na área da construção civil (SENHORAS, 2003).

Figura 5- Estrutura do coco verde e suas partes básicas.



Fonte: EMBRAPA (2014).

Outra utilização que tem despertado interesse é o emprego do mesocarpo de coco verde como material adsorvente. Suas características, como a porosidade elevada, alto teor de lignina (entre 35 e 45%) e celulose (23-43%), favorecem seu uso para este fim (NOGUERA *et al.*, 2000 *apud* LACERDA *et al.*, 2006; SOUSA, 2007). Diversas pesquisas já mostraram sua eficiência na adsorção de íons metálicos, hidrocarbonetos, compostos orgânicos contendo enxofre, corantes e agrotóxicos (SANTOS; ALSINA e SILVA, 2003; MORAIS, 2005; SOUSA, 2007; ROCHA *et al.*, 2012; CARDOSO, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2019).

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido por intermédio de uma análise exploratória qualitativa a partir de um referencial teórico. Foram estudados os trabalhos de Ferreira (2009), Lopes *et al.* (2014), Santos; Pereira e Silva (2013) e Peruch e Velloso (2021), para comparação dos resultados de purificação da glicerina por intermédio de diferentes metodologias de adsorção. Os trabalhos de Cardoso (2017), Souza (2007), Nascimento *et al.* (2019), Rocha *et al.* (2012), Morais (2005), Santos; Alsina e Silva (2003), foram utilizados para comparar a capacidade do mesocarpo de coco verde em adsorver diferentes compostos.

Em sua dissertação, Ferreira (2009), conduziu um experimento de purificação da glicerina, obtida da reação de transesterificação do óleo de algodão, utilizando carvão ativado e resinas de troca iônica em diversas condições experimentais. Em uma dessas condições a glicerina passou por um processo de pré-purificação, seguido por adsorção em batelada, utilizando carvão ativado, resina catiônica forte, resina aniônica fraca e resina mista, obtendo um teor final de 56,4 % de glicerol.

Lopes *et al.* (2014) também estudaram o uso do carvão ativado e resinas de troca iônica na purificação da glicerina - proveniente da reação de transesterificação de diversos óleos, tanto de origem vegetal quanto animal. Os autores obtiveram 94,2 % de teor de glicerol na glicerina, oriunda do óleo de soja usado, após passar pelas etapas de pré-purificação, adsorção em batelada com carvão ativado, resina catiônica (três vezes) e resina aniônica (três vezes).

Já Santos; Pereira e Silva (2013) escolheram por estudar um resíduo de matéria vegetal como adsorvente alternativo: a casca de semente de moringa. A glicerina utilizada em seu estudo foi proveniente do biodiesel sintetizado a partir do óleo de mamona. O adsorvente escolhido teve de ser triturado e peneirado para se conseguir uma granulometria de 20 *mesh*. Eles também optaram por fazer uma etapa de pré-purificação seguida pelo processo de adsorção, que foi realizado em batelada, utilizando uma concentração de 2% em massa de adsorvente/volume de glicerina. Após o processo de adsorção, a glicerina purificada apresentou um teor de glicerol de 67,9 %.

Peruch e Velloso (2021) visando também estudar materiais adsorventes alternativos, utilizaram a fibra (mesocarpo) de coco verde para purificar a glicerina oriunda da transesterificação do óleo de soja novo. Para ser utilizada, a fibra de coco foi seca em estufa e passada por uma peneira de 35 *mesh*. Foi feita uma etapa de pré-purificação seguida da

purificação com o adsorvente. Este processo foi feito em batelada utilizando 1% em massa do adsorvente/volume da glicerina. Após estas etapas foi obtido o teor de 89,0% de glicerol.

Cardoso (2017) também desenvolveu seu estudo com base na capacidade adsorptiva da fibra (mesocarpo) de coco verde. Em sua dissertação propôs a utilização da fibra para remoção de parationa metílica (agrotóxico) de efluentes aquosos. Para o processo em batelada realizado em temperatura ambiente, com tempo de adsorção fixado em 90 minutos, conseguiu o resultado de, aproximadamente, 40 mg de agrotóxico adsorvido por grama de adsorvente.

Souza (2007) também analisou o emprego do mesocarpo de coco verde como material adsorvente, usando alguns metais (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}) como adsorbato. Foram estudados, utilizando processo em batelada, diversos parâmetros para verificar sua influência no processo de adsorção, como pré-tratamento com solução de NaOH no adsorvente, granulometria e dosagem do mesmo e o pH do sistema.

Para averiguar o potencial do mesocarpo de coco verde em remover compostos de enxofre presentes na gasolina comercial, Nascimento *et al.* (2019) promoveram um experimento de adsorção de tiofeno disperso em n-octano. Em sua metodologia, utilizaram tanto o adsorvente *in natura*, como com tratamento com soluções de HCl 1 mol.L⁻¹ e NiCl₂ 1 mol.L⁻¹. O resultado de seu ensaio demonstrou uma capacidade de adsorção de, aproximadamente, 36 mg de tiofeno por grama de adsorvente, tanto *in natura* como com pré-tratamento.

Rocha *et al.* (2012) conduziram um experimento para remoção do corante cinza reativo BF-2R utilizando também o mesocarpo de coco verde como adsorvente. O material foi seco, triturado e lavado, e foram estudados os efeitos do pH, massa do adsorvente, granulometria e velocidade de agitação. Com essas variáveis aprimoradas, conseguiu-se adsorver aproximadamente 22 mg de corante por grama de adsorvente.

Morais (2005) usou o mesmo material adsorvente para simular o tratamento de efluentes contaminados com hidrocarbonetos, como hexano, heptano e isoctano. A fibra de coco verde foi seca, triturada e passada por peneiras de 1 a 2 mm, para garantir uma granulometria homogênea. Foram feitos testes de adsorção em coluna e batelada, misturando diversas concentrações dos hidrocarbonetos em água. Os resultados obtidos (para o sistema em batelada) de capacidade de adsorção para a mistura dos hidrocarbonetos ficou entre ~ 4 e 6 mL de hidrocarbonetos por grama de adsorvente.

Santos; Alsina e Silva (2003) também estudaram o emprego do mesocarpo de coco verde na remoção de contaminantes orgânicos de um efluente, porém, a substância orgânica utilizada para simular o poluente disperso em água foi a gasolina comercial, que contém em sua composição aproximadamente 23 % de etanol. A fibra de coco verde foi moída triturada, lavada com água destilada e seca em temperatura ambiente. Após, por meio de um processo em batelada, foi realizado o ensaio de adsorção, utilizando o adsorvente *in natura* e também tratado com solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹. Nos dois casos a capacidade de adsorção ficou em, aproximadamente, 13 mL de gasolina comercial por grama de adsorvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para poder discutir sobre a eficácia da purificação da glicerina, via processo de adsorção, foram estudados três trabalhos, como já explanado na metodologia, que fizeram uso dessa técnica e tiveram como finalidade conseguir o maior teor possível de glicerol no produto final glicerinado. A fim de se ter uma base comparativa entre esses estudos, foi elaborado o Quadro 2, o qual relaciona o material adsorvente usado, o modo de operação do processo, o tempo total de adsorção e o teor de glicerol alcançado, para cada autor consultado.

Quadro 2 - Resultados encontrados na literatura sobre a purificação da glicerina por adsorção.

Material Adsorvente	Modo de Operação	Tempo Total de Adsorção (h)	Teor Final de Glicerol (%)	Referência
Carvão ativado e resinas de troca iônica	Processo em batelada. Uma passagem pelo carvão ativado, uma pela resina catiônica forte, uma pela resina aniônica fraca e uma pela resina mista.	16	56,4	Ferreira, 2009
Carvão ativado e resinas de troca iônica	Processo em batelada. Uma passagem pelo carvão ativado, três pela resina catiônica e três pela resina aniônica.	4	94,2	Lopes <i>et al.</i> , 2014
Cascas de semente de moringa	Processo em batelada. Uma passagem pela semente de moringa.	1	67,9	Santos; Pereira e Silva, 2013
Mesocarpo de coco verde	Processo em batelada. Uma passagem pela fibra de coco.	2	89,0	Peruch; Velloso, 2021

Fonte: Próprio autor.

Por meio do Quadro 2 é possível verificar que tanto Ferreira (2009) como Lopes *et al.* (2014) fizeram uso do carvão ativado e das resinas de troca iônica como material adsorvente, porém, nota-se uma grande diferença em seu teor final de glicerol. Isso pode ser explicado pelas diferenças no modo de operação utilizado pelos autores.

Antes de realizar os ensaios de purificação da glicerina, Ferreira (2009) realizou um processo de pré-purificação - para remoção de sais solúveis de ácidos graxos - que consistiu nas etapas de acidificação com H₂SO₄, separação de duas fases (uma formada por ácidos graxos e outra por glicerina), neutralização da glicerina com NaOH, filtração para retenção de impurezas, *salting-outing* e, por fim, evaporação. Após a etapa de acidificação e separação das fases, foi constatado que cerca de 10 % da amostra de glicerina bruta era composta por ácidos graxos. O processo realizado também contribuiu para amenização da cor da mesma. Então, partindo de uma glicerina bruta com 57,5 % de glicerol, após a pré-purificação o percentual passou para 69,3 %.

Para a etapa de purificação com o carvão ativado e as resinas de troca iônica, foram feitos testes para averiguar qual o melhor tempo de contato com a glicerina. Depois dos testes constatou-se que 1 hora de contato entre o carvão e a glicerina foi o suficiente para deixá-la incolor e que, acima desse tempo, o teor de glicerol diminuiu, possivelmente porque o material começa a adsorver o glicerol ao invés dos contaminantes. A determinação do tempo ideal de contato para as resinas de troca iônica foi feita através da aferição da condutividade da glicerina em diferentes momentos, o que mostrou que 5 horas, para cada uma das resinas, foi o suficiente para que ocorresse a troca iônica antes que saturassem. Também foram feitos testes de adsorção com o carvão e cada resina separadamente e, posteriormente, um teste final com esses tratamentos em série (FERREIRA, 2009).

É importante ressaltar que, para a etapa de adsorção com as resinas, Ferreira (2009) optou por diluir a glicerina em água destilada, para ter uma melhor difusão do adsorbato no adsorvente, ficando assim com um percentual de 35 % glicerina/água. Após o tratamento da amostra de glicerina utilizando, sequencialmente, o carvão ativado, a resina catiônica, a resina aniônica e a resina mista, obteve-se, por meio de análise cromatográfica, um percentual de 56,4 % de glicerol.

Comparando ao resultado da glicerina que foi tratada apenas com carvão ativado, que teve percentual de 76,8 % de glicerol, pode-se observar que o tratamento com as resinas acabou restando esse componente, causando essa diminuição no percentual. Isso pode ter sido causado

pelo longo tempo de contato de cada resina com a glicerina, favorecendo a adsorção da mesma. Porém, em seus resultados, a autora discutiu que isso não comprova que o tratamento com as resinas é ineficaz, visto que, ao analisar a condutividade das mesmas amostras nota-se que ocorreu uma queda significativa entre a amostra tratada apenas com carvão ativado (1045 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e a amostra tratada com o carvão e as três resinas (catiônica, aniônica e mista) em série (29 $\mu\text{S}/\text{cm}$), o que pode indicar a adsorção de contaminantes que não foram detectados por análise cromatográfica (FERREIRA, 2009).

Assim como Ferreira (2009), Lopes *et al.* (2014) também fizeram a pré-purificação da glicerina antes dos ensaios de adsorção, porém com algumas diferenças na metodologia. Eles realizaram primeiramente a lavagem da glicerina bruta com hexano, para remoção de resíduos de ésteres e triacilgliceróis, o que resultou em duas fases distintas, posteriormente separadas. Em seguida, a glicerina proveniente da lavagem foi acidificada com H_2SO_4 , para remoção de ácidos graxos, seguida de uma neutralização com NaOH e posterior centrifugação para remoção dos sais formados. Por último, foi aplicada a técnica de *salting-outing*, para remoção de álcoois. Após todas as etapas de pré-purificação, a glicerina proveniente do óleo de soja usado apresentou 90,0 % de glicerol, o que foi um resultado relevante, considerando que a mesma glicerina, em seu estado bruto, continha 56,5 % de glicerol, além de ocorrer uma amenização da cor da mesma, ou seja, ficou mais clara.

Para os ensaios de adsorção, Lopes *et al.* (2014) estudaram em seu artigo como a quantidade de passagens pelas resinas aniônica e catiônica afetava o teor final de glicerol do produto glicerinado, oriundo do óleo de soja usado. Primeiramente, as amostras foram deixadas em contato com o carvão ativado, por uma hora, para adsorção de possíveis íons metálicos presentes. Depois, as amostras foram diluídas em água destilada, ficando com um percentual de 33 % glicerina/água, para serem realizados os testes com as resinas.

A amostra que foi submetida a uma passagem pela resina catiônica e uma pela aniônica, tendo duração de 2 horas cada passagem, teve como resultado 90,9 % de pureza. Já a amostra que foi exposta a três passagens pela resina aniônica e três passagens pela catiônica, sendo de 30 minutos cada passagem, obteve como resultado 94,2 % de pureza, lembrando que, esses resultados são correspondentes as amostras que foram concentradas novamente, por meio de rotaevaporação (para remoção da água), e foram obtidos pelo uso do método do periodato de sódio (AOCS Ea 6-94, 1998).

O estudo de Santos; Pereira e Silva (2013) também utilizou a adsorção como método de purificação da glicerina, porém, o foco de seu estudo foi a utilização de um resíduo de biomassa vegetal, a casca da semente de moringa, como material adsorvente. Os autores optaram também por fazer uma pré-purificação na glicerina bruta, que apresentou 35,9 % de glicerol, para separação dos ácidos graxos presentes. Para isso foi feita uma acidificação com H_3PO_4 , a qual resultou na separação de três fases distintas, a menos densa sendo composta por ácidos graxos, a intermediária sendo a glicerina e a mais densa composta por sais de fósforo, formados possivelmente por associação com a base utilizada como catalisador na reação de transesterificação do óleo de mamona. Depois da separação dessas fases, a glicerina foi colocada em estufa a 70 °C para evaporação de resíduos de álcool. Após essa etapa foi analisado o teor de glicerol da amostra pelo método do periodato de sódio (AOCS Ea 6-94, 1998), chegando ao valor de 55,6 %.

Para o teste de adsorção, foi montado um esquema em batelada, com agitação de 600 rpm, temperatura de 30 °C e contato de uma hora entre adsorvente e a glicerina. Após o teste foi feita novamente a análise do teor de glicerol no produto glicerinado, tendo como resultado 67,9 % de pureza. Apesar do resultado não ter atingido o valor de pureza especificado para uma glicerina refinada (99,5 %), houve um aumento no teor de glicerol.

Peruch e Velloso (2021) que utilizaram o mesocarpo de coco verde como adsorvente também realizaram uma etapa de pré-purificação. A metodologia utilizada por elas foi parecida com a utilizada por Santos; Pereira e Silva (2013), já que também empregaram o ácido fosfórico (H_3PO_4) para fazer a separação trifásica da glicerina bruta. Neste sistema, a fase superior é composta por ácidos graxos, a inferior por sais de fósforo e a intermediária é a glicerina pré-purificada. Após essa etapa de tratamento, a glicerina pré-purificada apresentou 71% de teor de glicerol.

A etapa de purificação com o adsorvente foi feita por meio de processo em batelada, no qual foram adicionados em béquer 10 mL de glicerina pré-purificada e 0,1 g de adsorvente, gerando uma concentração de 1% m/v. O sistema foi mantido sob agitação e temperatura constante de 40 °C. Após 2 horas de contato entre o adsorvente e o adsorbato, foi obtido 89,0% de teor de glicerol.

Pode-se verificar que o teor de glicerol obtido por Santos; Pereira e Silva (2013) e Peruch e Velloso (2021) foi maior que o resultado final obtido por Ferreira (2009). Isso indica a viabilidade de se escolher adsorventes naturais alternativos aos sintéticos. Além disso, o

tempo de adsorção da casca da semente de moringa (1 hora) e da fibra de coco verde (2 horas) foi bem menor se comparado tanto ao processo utilizado por Ferreira (2009) que durou 16 horas no total, como também ao utilizado por Lopes *et al.* (2014), que durou 4 horas no total.

Os resultados de Lopes *et al.* (2014), se comparados aos de Ferreira (2009), mostram que mais passagens pelas resinas melhoram a eficiência do processo e aumentam o teor de pureza do produto final. Porém, outras variáveis podem também ter causado essa diferença nos resultados, como o fato de as resinas serem de marcas diferentes. Em razão disso, algumas características, como tamanho de partícula, porosidade, seletividade, estabilidade, entre outras, podem ter variações e, conseqüentemente, grande influência no desempenho do processo de troca iônica (DOFNER, 1991 *apud* CREN, 2005). Por esse motivo, as resinas usadas por Ferreira (2009) podem ter tido mais afinidade com o glicerol, assim tendendo a adsorvê-lo, enquanto as resinas usadas por Lopes *et al.* (2014) podem ter tido mais afinidade com os contaminantes da glicerina, resultando em um produto final mais puro.

Outro fator que pode ter gerado diferença entre os resultados dos três estudos citados, além do modo de operação, é a etapa de pré-purificação. Ferreira (2009), Lopes *et al.* (2014), Santos; Pereira e Silva (2013) e Peruch e Velloso (2021) tiveram um aumento no teor de glicerol de 11,8 %, 37,7 %, 19,7% e 18,0%, respectivamente, após a etapa de pré-purificação. Apesar de serem baseadas no mesmo princípio básico, que é a remoção de ácidos graxos e de alguns sais formados da associação desses ácidos com a base usada como catalisador da reação de transesterificação do óleo, as metodologias utilizadas por cada um tiveram algumas diferenças, e isso também pode ter influenciado a pureza final.

Comparando todos os fatores e parâmetros citados, pode-se verificar que a casca da semente de moringa e o mesocarpo de coco verde tiveram um bom desempenho sendo empregados como materiais adsorventes para purificação da glicerina, tendo possivelmente como principal vantagem o baixo tempo necessário para adsorção, mesmo se comparados com as resinas e o carvão ativado, que são adsorventes sintéticos projetados exclusivamente para esse fim.

O mesocarpo de coco verde vem ganhando destaque como material adsorvente alternativo, por se tratar de um resíduo de biomassa vegetal que apresenta características favoráveis para esse fim (NOGUERA *et al.*, 2000 *apud* LACERDA *et al.*, 2006; SOUSA, 2007). O Quadro 3 apresenta alguns estudos que também fizeram uso desse material como adsorvente, fazendo assim um paralelo entre o tipo de composto adsorvido, a capacidade

máxima de adsorção para aquele composto e o tempo total de adsorção necessário. Todos os resultados mostrados no quadro são correspondentes aos processos em batelada estudados por cada autor, para melhor comparação.

Quadro 3 – Resultados encontrados na literatura sobre capacidade do mesocarpo de coco verde na adsorção de diversos compostos.

Composto Adsorvido	Capacidade Máxima de Adsorção ($Q_{máx}$)	Tempo Total de Adsorção (min)	Referência
Parationa metílica (agrotóxico)	39,9 mg.g ⁻¹	90	Cardoso, 2017
Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ e Cu ²⁺	7,9 mg.g ⁻¹ (Pb ²⁺); 1,7 mg.g ⁻¹ (Ni ²⁺); 3,2 mg.g ⁻¹ (Cd ²⁺); 13,3 mg.g ⁻¹ (Zn ²⁺); 5,1 mg.g ⁻¹ (Cu ²⁺)	5	Souza, 2007
Tiofeno	35,6 mg.g ⁻¹	60	Nascimento <i>et al.</i> , 2019
Cinza reativo BF-2R (corante)	21,9 mg.g ⁻¹	150	Rocha <i>et al.</i> , 2012
Hexano, heptano, isooctano	4,3 – 5,8 mL.g ⁻¹	60	Morais, 2005
Gasolina comercial (com 23% etanol)	13,7 mL.g ⁻¹	60	Santos; Alsina e Silva, 2003

Fonte: Próprio autor.

Cardoso (2017) estudou o uso do mesocarpo de coco verde para adsorção do agrotóxico parationa metílica em efluente aquoso. Em sua dissertação, avaliou a interferência que um pré-tratamento na fibra teria no resultado final da adsorção. Portanto, parte dos testes foram realizados com a fibra *in natura*, parte com a fibra tratada com HCl 0,01 mol.L⁻¹ e parte com a fibra tratada com NaOH 0,01 mol.L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que tanto o pré-tratamento ácido quanto o básico não interferiram na adsorção, tendo praticamente o mesmo desempenho da fibra *in natura*, que removeu aproximadamente 75% do agrotóxico disperso em água.

Mediante estudo cinético, realizado pela autora, do processo de adsorção, foi constatado que em 90 minutos é atingido o tempo de equilíbrio, e que a cinética de adsorção não é constante, pois ocorre por diversos mecanismos. Ao fazer o ajuste dos dados experimentais com as isotermas de adsorção, se constatou que os modelos de Freundlich e Sips foram os que melhor se adequaram, mostrando que o sistema é heterogêneo e que, durante o processo, são formadas múltiplas camadas de adsorbato sobre o adsorvente. Também, com esse estudo foi possível averiguar que a capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) do mesocarpo de coco verde para o agrotóxico parationa metílica é de $39,9 \text{ mg.g}^{-1}$.

Ao utilizar o mesocarpo de coco verde para adsorver alguns íons metálicos, Souza (2007) também optou por analisar o efeito de um pré-tratamento no mesmo, fazendo uso de soluções ácidas (HCl 0,1 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, HNO_3 0,1 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e H_3PO_4 0,1 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), soluções básicas (NaOH 0,1 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 0,1 e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) para ativação. Através de seus resultados constatou que todos os tratamentos aplicados à fibra foram eficientes para aumentar sua capacidade de adsorção, com relação aos íons, em comparação com o mesmo material *in natura*. Porém, o tratamento com a solução básica foi o que apresentou melhor desempenho, sendo a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a escolhida para o tratamento do adsorvente usado nos ensaios posteriores, devido a sua boa performance, melhor facilidade de manipulação e menor custo.

O tempo de equilíbrio de adsorção, conseguido através do estudo cinético, para a solução multielementar (mistura dos íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}), foi de 5 minutos. A rápida cinética de adsorção é considerada uma vantagem ao processo, visto que pode gerar boa eficiência na remoção dos íons metálicos em menor tempo, trazendo economia para o processo (PINO, 2005, SOUZA, 2007).

Também foi constatado que o processo de adsorção dos íons metálicos pela fibra do coco verde segue o modelo cinético de adsorção pseudo-segunda ordem. Ao ajustar os dados experimentais obtidos às isotermas de adsorção, verificou-se que a isoterma de Langmuir se adequou mais ao mecanismo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , já a isoterma de Freundlich se adequou melhor ao mecanismo de adsorção dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} . Através desse estudo obteve-se os valores da capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) de 7,9, 1,7, 3,2, 13,3 e $5,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para os íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente (SOUZA, 2007).

Nascimento *et al.* (2019) também empregaram o mesocarpo de coco verde para adsorção de tiofeno, um composto orgânico que contém enxofre e está presente em combustíveis. Eles realizaram um pré-tratamento no material adsorvente, deixando-o primeiramente em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ por 24 h e em seguida deixando-o em solução de NiCl₂ 1,0 mol.L⁻¹ por mais 24 h, com o intuito de incorporar o níquel à fibra e assim proporcionar a formação de complexo de coordenação entre ele e o enxofre presente no tiofeno.

Em seu teste de adsorção, utilizaram uma solução de tiofeno dissolvido em n-octano, para simular um combustível. Seus resultados mostraram que o tratamento realizado no adsorvente não impactou no processo de adsorção, visto que o mesmo foi capaz de remover aproximadamente 71% do tiofeno disperso na solução, e teve uma capacidade de adsorção de aproximadamente 35 mg.g⁻¹ tanto em sua forma *in natura* quanto após ativação (NASCIMENTO *et al.*, 2019)

Por meio do estudo cinético realizado verificou-se que a cinética de adsorção da fibra ocorre por mecanismo pseudo-segunda ordem, e que seu equilíbrio de adsorção pode ser representado pelo modelo de Redlich-Peterson, o que indica a heterogeneidade da superfície de adsorção e possível ligação química entre os grupos hidroxílicos do adsorvente e o enxofre do tiofeno (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Rocha *et al.* (2012) propuseram em sua pesquisa a utilização do mesocarpo de coco verde para adsorção do corante Cinza reativo BF-2R, visto que seu descarte em efluentes aquosos causa muitos problemas, como o aumento da toxicidade e a redução da penetração da luz, afetando a fotossíntese de organismos aquáticos. Eles optaram por usar apenas a fibra *in natura*, sem nenhum tipo de pré-tratamento ou ativação.

Seu estudo da cinética de adsorção mostrou que nos primeiros 10 minutos a adsorção ocorre rapidamente, mas que só após 150 minutos é que ocorre o equilíbrio do sistema. O mecanismo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, e o modelo de adsorção de Langmuir se adaptou melhor aos dados experimentais, obtendo-se através dele a capacidade máxima (Q_{max}) de adsorção de 21,9 mg.g⁻¹ (ROCHA *et al.*, 2012).

Morais (2005) usou o mesocarpo de coco verde para adsorção de hexano, heptano e isooctano, hidrocarbonetos considerados contaminantes presentes em vários tipos de efluentes industriais. O material adsorvente escolhido foi utilizado em sua forma *in natura*, e os

hidrocarbonetos foram dispersos em água, em diversas concentrações, para simulação do efluente contaminado.

Após os experimentos de adsorção, os dados conseguidos foram ajustados adequadamente à isoterma de Langmuir, para a mistura dos três hidrocarbonetos. A capacidade máxima de adsorção conseguida foi de $4,5 \text{ mL.g}^{-1}$, quando o hexano, heptano e isooctano estavam em proporções iguais na solução inicial, e variou entre 4,2 e $5,8 \text{ mL.g}^{-1}$ com as diferentes proporções iniciais testadas para os hidrocarbonetos.

Santos; Alsina e Silva (2003) também estudaram o emprego do mesocarpo de coco verde para purificação de efluentes contaminados com compostos orgânicos. Para simular esse efluente utilizaram gasolina comercial (que contém 23% de álcool em sua composição) dispersa em água. Para os testes de adsorção utilizaram a biomassa tanto *in natura* como com pré-tratamento com solução de HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A isoterma de Langmuir foi a que se adequou melhor aos dados experimentais obtidos. A cinética de adsorção se mostra rápida nos primeiros 10 minutos, atingindo o equilíbrio por volta de 60 minutos. Por meio dos resultados obtidos foi possível verificar que o pré-tratamento na fibra não é um fator determinante para adsorção, visto que tanto o material *in natura* como com o pré-tratamento ácido tiveram capacidade máxima de adsorção por volta de 13 mL.g^{-1} (SANTOS; ALSINA e SILVA, 2003).

Ao comparar os resultados dos trabalhos apresentados, que utilizaram o mesocarpo de coco verde como adsorvente, pode-se observar que não se faz necessário um pré-tratamento ou ativação no mesmo, para que tenha um bom desempenho como adsorvente de diferentes componentes, como deixam claro os resultados de Cardoso (2017), Nascimento *et al.* (2019), Santos; Alsina e Silva (2003) e também o trabalho de Peruch e Velloso (2021), discutido anteriormente. Isso pode ser considerada uma vantagem econômica e ambiental ao processo, visto que não necessita do emprego de reagentes químicos para esse fim. Porém, esse parâmetro deve ser avaliado para cada tipo de adsorbato utilizado, visto que Souza (2007) teve um resultado positivo para a remoção de íons metálicos aplicando um pré-tratamento básico na fibra.

Ao analisarmos os dados contidos no Quadro 3 também verificamos que a capacidade de adsorção do mesocarpo de coco verde é maior quando utilizada para adsorver apenas um tipo de componente, como realizado por Cardoso (2017), Nascimento *et al.* (2019), Rocha *et*

al. (2012) e Santos; Alsina e Silva (2003), do que quando aplicada para adsorção de multicomponentes, como feito por Souza (2007) e Moraes (2005). Isso se dá com a maioria dos adsorventes, visto que em um sistema de multicomponentes acaba ocorrendo uma competição pelos sítios de adsorção (WORCH, 2012).

Também, os trabalhos analisados mostram a rápida cinética de adsorção do mesocarpo de coco verde, considerando que, quatro dos seis trabalhos apresentados no Quadro 3, tiveram um tempo de adsorção menor ou igual a 60 minutos. O baixo tempo de adsorção também é considerado uma vantagem, principalmente para possível aplicação em processos de grande escala.

Tanto Cardoso (2017) como Souza (2007) fizeram a caracterização do adsorvente por meio de análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Ambos os trabalhos relataram, por meio dos resultados dessa análise, a presença de grupos funcionais como hidroxila, carboxila, carboxilato, dentre outros. Esses grupos presentes na superfície do adsorvente podem favorecer a interação físico-química entre o mesocarpo e alguns contaminantes presentes na glicerina oriunda da síntese do biodiesel.

Também, mediante resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os autores citados descrevem a superfície do adsorvente como sendo bastante irregular, porém extremamente porosa, o que é uma característica desejável para um material adsorvente (WORCH, 2012).

Por intermédio desta análise exploratória dos dados existentes na literatura é possível averiguar a eficácia do mesocarpo de coco verde como adsorvente de diversos compostos. Isso está ligado ao seu alto teor de carbono, e à presença de lignina, que é organofílica, e celulose, que é hidrofílica, o que o torna um adsorvente versátil. (MORAIS, 2005; GUPTA, 2009). Assim como mostrado por Peruch e Velloso (2021), é possível aumentar o grau de pureza da glicerina empregando o mesocarpo de coco verde. Este se mostrou um material promissor a ser estudado e empregado para esse fim, trazendo não só vantagens ambientais agregadas, como também vantagens econômicas e de manuseio.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A literatura revisada revelou que a glicerina oriunda da reação de transesterificação para produção de biodiesel, também chamada de glicerina bruta, é melhor aproveitada pelo mercado brasileiro se passar por algum tipo de processo de purificação, visto que possui muitas impurezas em sua composição (BRASIL, 2019). Levando em consideração que seu maior emprego é na produção de cosméticos e fármacos, e para isso é necessário um alto grau de pureza (99,5 % de glicerol), diversos métodos de purificação vêm sendo estudados (MOTA; SILVA e GONÇALVES, 2009).

Dentre esses métodos, a adsorção se destaca por ser uma técnica eficiente, além de também possuir um cunho ambiental, por ter um menor consumo de energia e água que outras técnicas, por ter a possibilidade de recuperação do adsorvente para reutilização e por se tratar de um processo relativamente simples, não necessitando equipamentos complexos (SCHEER, 2002).

Diversos materiais podem ser empregados como agentes purificantes da glicerina, como por exemplo, o carvão ativado e as resinas de troca iônica, materiais utilizados nos estudos de Ferreira (2009) e Lopes *et al.* (2014), ou materiais alternativos de baixo custo, como a casca da semente de moringa, utilizada por Santos; Pereira e Silva (2013), e o mesocarpo de coco verde, utilizado por Peruch e Velloso (2021).

Por intermédio da análise dos trabalhos citados, verificou-se a viabilidade de se escolher adsorventes naturais alternativos aos sintéticos. Isso porque, após o processo de purificação, Santos; Pereira e Silva (2013) e Peruch e Velloso (2021) conseguiram um teor maior de pureza na glicerina do que o obtido por Ferreira (2009), que fez uso de adsorventes sintéticos projetados especificamente para esse fim. Também, o tempo de adsorção da casca da semente de moringa (1 hora) e do mesocarpo de coco (2 horas) foi bem menor se comparado tanto ao processo utilizado por Ferreira (2009) que durou 16 horas no total, como também ao utilizado por Lopes *et al.* (2014), que durou 6 horas no total.

Os trabalhos estudados também mostraram a importância da etapa de pré-purificação da glicerina, que é feita para a remoção de ácidos graxos e de alguns sais formados da associação desses ácidos com a base usada como catalisador da reação de transesterificação do óleo, e que podem ter uma interferência negativa no processo de adsorção (RUCH, 1900).

Para ampliar o estudo sobre a capacidade de adsorção do mesocarpo de coco verde, foram explanados alguns trabalhos que fizeram uso deste material como adsorvente de diversos compostos. Esse material possui características favoráveis a esse uso, como o alto teor de lignina e celulose, e uma superfície porosa, como demonstrado por Cardoso (2017) e Souza (2007), por intermédio de análise MEV.

Outra vantagem da utilização da fibra de coco no processo de adsorção é que a mesma não necessita de um pré-tratamento ou ativação para sua utilização, como ocorre com outros materiais adsorventes, como mostrado nos resultados de Cardoso (2017), Nascimento *et al.* (2019), Santos; Alsina e Silva (2003) e Peruch e Velloso (2021). Isso pode ser considerada uma vantagem econômica e ambiental ao processo, visto que não necessita do emprego de reagentes químicos para esse fim.

Porém, uma limitação do mesocarpo de coco verde é que sua capacidade de adsorção diminui quando empregado para adsorver multicomponentes, como estudado por Souza (2007) e Morais (2005), do que se empregado para adsorver apenas um tipo de componente, como realizado por Cardoso (2017), Nascimento *et al.* (2019), Rocha *et al.* (2012) e Santos; Alsina e Silva (2003). Mas, isso se dá com a maioria dos adsorventes, visto que em um sistema de multicomponentes acaba ocorrendo uma competição pelos sítios de adsorção (WORCH, 2012).

Pode-se também constatar, por intermédio da análise dos trabalhos que usaram o mesocarpo de coco verde como adsorvente, citados nesse estudo, que a cinética de adsorção desse material é rápida considerando que, quatro dos seis trabalhos apresentados no Quadro 3, tiveram um tempo de adsorção menor ou igual a 60 minutos. Isso se destaca principalmente no estudo de Souza (2007), no qual o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 5 minutos, tendo os íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} como adsorbato.

Por meio dos trabalhos estudados, é possível averiguar a eficácia do mesocarpo de coco verde como adsorvente de diversos compostos e as diversas vantagens em sua utilização. Por se tratar de um resíduo, apresenta baixo custo, não necessitando de tratamento ou beneficiamento para que seja empregado para esse fim. Também sua alta disponibilidade no território brasileiro, facilidade de manuseio e apelo ambiental fazem com que seja uma opção viável de adsorvente alternativo.

Mediante as precedentes disposições aqui explanadas, levando em conta a possibilidade do aumento do teor de glicerol no produto glicerinado da síntese do biodiesel, por meio de

processo de adsorção, utilizando resíduo de biomassa vegetal para isso (SANTOS; PEREIRA E SILVA, 2013; PERUCH; VELLOSO, 2021), e a capacidade de adsorção de mesocarpo de coco verde, propõe-se utilizar esse material para purificação da glicerina bruta oriunda da síntese do biodiesel. O Anexo 1 traz uma sugestão de metodologia para a implementação do estudo proposto. Essa metodologia propõe diferentes temperaturas para o processo de adsorção, para que possa ser analisada qual a influência da mesma no processo, assim aprimorando o estudo já desenvolvido por Peruch e Velloso (2021).

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFIAS

ALVES, A. P. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

ANP. Biodiesel. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 24 jun. 2020.

BASTIANI, D. **Determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo éster metílico de ácidos graxos, glicerina bruta e metanol**. 2014. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2014.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Brasília: Diário Oficial da União, 2005. Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso em: 24 de jun. 2020.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **Análise de conjuntura dos biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 2019. 79 p. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-489/Analise_de_Conjuntura_Ano_2019.pdf>. Acesso em: 20 set. 2020.

CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de Cocos nucifera L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, 2017.

CARVALHO, J. F. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. **Ciência e Cultura**, São Paulo, set. 2008, v. 60, n. 3, p. 30-33.

COSTA, L. F. **Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação na adsorção de ácido cafeico**. 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2018.

CREN, E. C. **Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica**. 2005. 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

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

EMBRAPA. **Comunicado técnico 61 - Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde**. Fortaleza, CE, 2001. 4 p.

EMBRAPA, Agroindústria Tropical. **Beneficiamento da casca de coco verde**. [S.l.], 2014. v. 25. 38p.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

GALVAN, D.; HOFFMANN, D. S. **Purificação da glicerina bruta obtida da alcoólise de triglicerídeos**. 2011. 46 f. Monografia (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2011.

GUPTA, V. K. *et al.* Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. **Water Research**, [S.l.], set. 2003, v. 37, n. 16, p. 4038-4044.

GUPTA, V. K. *et al.* Low-Cost Adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [S.l.], out. 2009, v. 39, n. 10, p. 783-842.

KAJIHARA, V. Y. *et al.* **Purificação de glicerina por processos com membranas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas, SP, Proceedings, p. 2111-2116.

LACERDA, M. R. B. *et al.* Características físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* benth). **Revista árvore**, Viçosa, MG, abr. 2006. v. 30, n. 2, p. 163-170.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, set. 2009. v. 32, n. 6, p. 1596-1608.

LOPES, A. P. *et al.* Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel a partir de óleos residuais. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], nov. 2014. v. 6, n. 6, p. 1564-1582.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], janeiro de 2011. v. 92, n. 1, p. 92-99.

MONSALVE-BERNAL, P. A. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 2012. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

MORAIS, V. L. M. **Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa**. 2005. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2005.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, mar. 2009. v. 32, n. 3, p. 639-648.

NASCIMENTO, J. L. *et al.* Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. **Matéria**, Rio de Janeiro, 2019. v. 24, n. 3.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PERUCH, K. F. C.; VELLOSO, M. H. R. Estudo comparativo entre o bagaço da cana de açúcar e fibra de coco verde na purificação da glicerina obtida da síntese de biodiesel. **Brazilian Journal of Production Engineering**, abr. 2021, [S.l.], p. 01-15.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucífera)**. 2005. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

POSADA, J. A.; CARDONA, C. A.. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. **Ingeniería y universidad**, Bogotá, 2010. v. 14, n. 1, p. 9-27. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/477/47715438001.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2020.

POSADA, J. A.; CARDONA, C. A.; CETINA, D. M. Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado. In: CARDONA, C.A., *Avances investigativos en la producción de biocombustibles*. Manizales: Artes Graficas Tizán, 2009, p. 103-127.

RAMOS, L. P. *et al.* Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, [S.l.], 2011. v. 3, n. 5, p. 385-405. Disponível em: <<http://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/190>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

RIBEIRO, L. F. T. S. **Análise do aproveitamento do glicerol no mercado brasileiro**. 2012. 89 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2012.

RIOS, E. A. M. **Avaliação de metodologia de purificação da glicerina gerada como coproduto na produção de biodiesel**. 2016. 57 p. Monografia (Bacharelado em Química). Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016.

ROCHA, O. R. S. *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, jun. 2012. v. 35, n. 7, p. 1369-1374.

RUCH, Emile Alphonse. **Process of purifying glycerin**. Depositante: Emile Alphonse Ruch. US654023A. Depósito: 23 dez. 1897. Concessão: 17 jul. 1900.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de Adsorção de Poluentes Orgânicos por Bioadsorventes**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., 2003.

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

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 2002. 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.

SCHIAVONE, T. E. C. **Síntese de biodiesel a partir do óleo vegetal residual**. 2019. 36 f. Monografia (Tecnologia em Processos Químicos) - Faculdade de Tecnologia de Campinas, Campinas, SP, 2019.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. 2003. 38 f. Monografia – Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

SIQUEIRA, J. O. *et al.* Comportamento ingestivo e digestibilidade in vivo de caprinos alimentados com copra de coco verde. **Boletim de Indústria Animal**, Nova Odessa, mar. 2016. v. 73, n. 1, p. 24-31.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2007.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Dresden: Walter de Gruyter, 2012.

ANEXO 1 – SUGESTÃO DE METODOLOGIA

PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

Isolar o mesocarpo de coco verde do epicarpo e exocarpo, cortar em pequenos pedaços e triturar em um moinho de facas. Em seguida, peneirar o material e lavar com água destilada, para remoção de materiais como areia, pedra e outros resíduos que possam alterar os resultados do experimento e, posteriormente, secar em temperatura ambiente (SANTOS; ALSINA e SILVA, 2003; SANTOS; PEREIRA e SILVA, 2013).

OBTENÇÃO DA GLICERINA

A glicerina a ser purificada poderá ser proveniente de uma reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol, utilizando NaOH ou KOH como catalisador. Sugere-se a metodologia estudada por Schiavone (2019) para tal reação.

CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA BRUTA

Para a determinação das características físico-químicas da glicerina a ser purificada, podem ser feitas as análises descritas a seguir.

Teor de glicerol livre

Para a determinação do teor de glicerol pode ser utilizado o método do periodato de sódio (AOCS Ea 6-94, 1998), que tem como base a clivagem oxidativa da molécula de glicerol que, ao reagir com o íon periodato (IO_4^-), produz ácido fórmico, formaldeído e iodato (Figura 6). Ao medir o iodato produzido na reação consegue-se determinar o teor de glicerol na amostra, por intermédio de uma titulação potenciométrica ácido-base (ALVES, 2017).

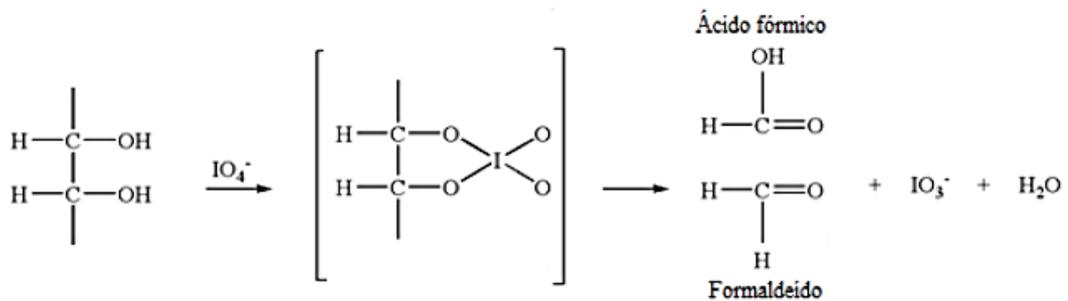
Primeiramente, fazer a diluição de 0,4 g de glicerina em água deionizada, em um balão volumétrico de 50 mL. Após, adicionar de 5 à 7 gotas de indicador azul de bromotimol 1 mg/mL. Acidificar a amostra até pH 4, com H_2SO_4 (0,2 N), e neutralizar com NaOH (0,05 N) até coloração azul. Então, adicionar 100 mL de periodato de sódio (60 g/L). Deixar a amostra no escuro por 30 minutos, depois adicionar 10 mL de etilenoglicol, e deixar no escuro por mais 20 minutos. A seguir, diluir com água deionizada até volume de 300 mL e titular com NaOH

(0,125 N) até pH final de 8,1 para a amostra e 6,5 para o branco. Calcular o teor de glicerol pela Equação 1 (FERREIRA, 2009):

$$\text{Teor de glicerol (\%)} = \frac{9,209 \times N \times (V_1 - V_2)}{m} \quad (1)$$

Onde: V_1 = Volume de NaOH utilizado na titulação da amostra (mL); V_2 = Volume de NaOH utilizado na titulação do branco (mL); N = normalidade do NaOH; m = quantidade de amostra (g).

Figura 6- Clivagem oxidativa do glicerol na presença do íon periodato.



Fonte: Bastiani (2014).

Densidade relativa

Para determinação desse parâmetro utilizar um picnômetro, e calcular a partir da Equação 2 (SANTOS; PEREIRA e SILVA, 2013), abaixo:

$$\text{Densidade relativa} = \frac{pic_{amostra} + pic_{vazio}}{pic_{\text{água}} + pic_{vazio}} \quad (2)$$

Onde: pic_{vazio} = massa do picnômetro vazio; $pic_{amostra}$ = massa do picnômetro com a glicerina; $pic_{\text{água}}$ = massa do picnômetro com água.

Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

Medir o pH seguindo a norma ASTM D 1293-99 (2005) utilizando um pHmetro de bancada, previamente calibrado (FERREIRA, 2009).

Determinação da condutividade elétrica

Medir a condutividade elétrica seguindo a norma ASTM D1125-95 (2005) utilizando um condutivímetro de bancada, previamente calibrado (FERREIRA, 2009).

Umidade

Utilizar o método gravimétrico para aferir a quantidade de água presente na amostra de glicerina. Pesar, em balança analítica, 10 g da amostra e colocá-la em estufa a 100 °C, durante uma hora. Logo após, deixar em dessecador até atingir temperatura ambiente. Em seguida, determinar novamente a massa em balança analítica. Repetir o procedimento até que a massa da amostra seja constante. A quantidade de água é dada pela diferença entre massa inicial e final da amostra (OHLWEILER, 1981 apud FERREIRA, 2009).

PRÉ-PURIFICAÇÃO

Na primeira etapa será feita a separação dos ácidos graxos e alguns dos sais contidos na glicerina bruta. Para isso, acidificar a glicerina com H_3PO_4 (85%) até atingir pH 2,5. Então transferir para funil de separação e deixar em repouso por 12 horas, para que a solução se separe em três fases distintas: a camada mais densa rica em sais de fósforo, a camada menos densa composta por ácidos graxos e a camada intermediária rica em glicerol, que será a fase utilizada nas próximas etapas (MANOSAK; LIMPATTAYANATE E HUNSOM, 2011).

Para a neutralização da glicerina, será utilizar uma solução de NaOH (5 N) até atingir pH 7. Depois, filtrar para que os sais formados e outras impurezas fiquem retidos. (FERREIRA, 2009). Em seguida, aquecer o filtrado à temperatura de aproximadamente 70 °C, para evaporar os resquícios de álcool.

ENSAIOS DE PURIFICAÇÃO

Para averiguar qual é a melhor concentração de mesocarpo de coco verde/glicerina para remoção de impurezas, fazer ensaios em batelada, com temperatura a 30 °C, agitação mecânica e tempo de adsorção estabelecido em 30 minutos. Para estudar as concentrações, variar de 1 a 5% massa do adsorvente/volume da glicerina, com intervalos de 1%.

Ao final dos ensaios de adsorção, filtrar a glicerina à vácuo para separá-la do adsorvente. Nesta etapa, coletar uma alíquota da glicerina para análise do teor de glicerol, de acordo com o descrito no item 3.3.1, para assim saber a melhor concentração em m/v do adsorvente e usá-la

nos ensaios de variação de temperatura. Também, realizar as demais análises descritas no item 3.3 com a glicerina purificada, para posterior comparação dos resultados.

Para determinar a temperatura ideal de adsorção, fazer ensaios nas temperaturas de 30, 20 e 10 °C, para averiguar seu efeito sob a adsorção. Para todos os ensaios, fixar o tempo de contato do mesocarpo de coco verde com a glicerina em 30 minutos.