

DANIEL OLIVEIRA E SILVA

RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS PARA
REMOÇÃO DE GLICEROL DA ÁGUA

Uberlândia-MG

2018

DANIEL OLIVEIRA E SILVA

Resíduos lignocelulósicos quimicamente modificados para remoção de glicerol da água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero

Banca de Avaliação:

Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – UFU

Orientador

Prof. Dr. Elcides Rodrigues da Silva – UFTM

Membro

Prof. Dr. Lucas Ferreira de Paula – UFTM

Membro

Uberlândia-MG

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586r Silva, Daniel Oliveira e, 1983
2018 Resíduos lignocelulósicos quimicamente modificados para adsorção
de glicerol da água / Daniel Oliveira e Silva. - 2018.
46 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.71>
Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Adsorção -
Teses. 4. Glicerina - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis. III. Título.

CDU: 662.756

Marcello Mundim Rodrigues – CRB-6/3275

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e toda espiritualidade envolvida na organização da dinâmica terrestre;

Aos meus pais que tiveram pais e que também tiveram pais, um ciclo quase incalculável de ancestralidade que permitiu minha atual existência e da qual qualquer agradecimento será insuficiente;

Ao amor da minha vida, minha esposa, eterna namorada Pryscilla que sempre me apoiou, esteve ao meu lado e nos deu o melhor presente do mundo que é nossa filhinha Nina;

Ao meu professor orientador Reinaldo Ruggiero, o qual sempre esteve disponível, solícito e com uma paciência que confesso muitas vezes não ter merecido;

Aos docentes, discentes e funcionários do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia;

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O processo tradicional e mais utilizado de purificação do biodiesel é a sua lavagem com água, que pode consumir até três vezes o volume de biocombustível produzido. O efluente gerado nesse processo retém grandes quantidades de glicerina, o principal subproduto da reação de transesterificação dos triglicerídeos. A busca por processos eficientes de recuperação do recurso hídrico nos levou a propor o uso de bagaço de cana-de-açúcar como bioabsorvente do glicerol nas águas residuárias. Foram usados quatro tipos de fibras sendo duas integrais e duas com modificações superficiais: Fibra Bruta (FB), Fibra Purificada (FP), Fibra Carboximetilada (FCM) e Fibra Carboximetilada Complexada com Ferro (FCMFe). Das quatro fibras a que apresentou resultados mais consistentes na remoções de glicerol da água foi a fibra modificada superficialmente e complexada com ferro (III), a FCMFe. As condições ótimas foram as seguintes: temperatura de 24°C, tempo de contato de 72 horas, massa de 0,7 g de fibra imersas em 5 mL de uma solução 2% de glicerol, obtendo aproximadamente 82% de adsorção. Os dados experimentais da isoterma de adsorção da FCMFe se ajustaram aos modelos de equilíbrio Langmuir e Freundlich apresentando coeficientes de correlação linear iguais de 0,99. A análise estatística dos resultados experimentais apresentou-se significante à análise de variância e ao teste de média Scott-Knott a 1% de probabilidade, o que indicou diferenças entre as variáveis e suas respectivas combinações. A carboximetilação superficial e complexação do bagaço de cana-de-açúcar potencializaram as propriedades adsorptivas do biomaterial para o glicerol.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar. Adsorção. Glicerol. Água. Recuperação.

ABSTRACT

The traditional and most widely used process for biodiesel purification it is washing. This process can consume water up to three times the volume of biofuel produced, and the effluent generated in this process retains large amounts of glycerin, the main byproduct of the transesterification reaction of triglycerides. The search for efficient processes to recover water resources led us to propose the use of sugarcane bagasse as a biosorbent of glycerol in wastewater. Four types of fibers were used, two integrals and two with surface modifications: Brute Fiber (FB), Purified Fiber (FP), Carboxymethylated Fiber (FCM) and Iron (III) Complexed Carboxymethylated Fiber (FCMFe). Among the four fibers that presented more consistent results in the removal of glycerol from water was the fiber modified and complexed with iron (III), the FCMFe. The optimum conditions were as follows: temperature of 24 ° C, contact time of 72 hours, mass of 0.7 g of fiber dipped in 5 ml of 2% solution of glycerol, obtaining approximately 82% of adsorption. The experimental data of the adsorption isotherm of the FCMFe were adjusted to the Langmuir and Freundlich equilibrium models presenting the same linear correlation coefficients of 0.99. The statistical analysis of the experimental results were significant to the analysis of variance and the Tukey mean test at 1% of probability, which indicated differences between the variables and their respective combinations. The surface carboxymethylation and the complexation of sugarcane bagasse enhance the adsorptive properties of the biomaterial to glycerol.

Keywords: Sugarcane bagasse. Adsorption. Glycerol. Water. Recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificação: (1) Trialciglicerídeos; (2) Catalisador Ácido ou Base; (3) Éster (metílico/etílico); (4) Glicerol	13
Figura 2. 1,2,3 propanotriol	15
Figura 3. DRX das fibras.....	26
Figura 4. TGA Fibras	28
Figura 5. TGA Fibras	28
Figura 6. Adsorção (%) glicerol – 4 Fibras X 5 Concentrações de Glicerol.....	30
Figura 7. Isoterma de Adsorção FCMFe	31
Figura 8. Isoterma linearizada de Langmuir.....	33
Figura 9. Isoterma linearizada de Freundlich	33
Figura 10. Superfície de Resposta – Experimento 1 – 4 Fibras X 5 Concentrações de Glicerol (1) Fibra Bruta; (2) Fibra Purificada; (3) Fibra Carboximetilada; (4) Fibra Carboximetilada e Complexada Fe	34
Figura 11. Adsorção % X Variação de Temperatura	35
Figura 12. Superfície de resposta – Experimento 2 - Fibra Bruta; (2) Fibra Purificada;(3) Fibra Carboximetilada; (4) Fibra Carboximetilada e Complexada Fe	37
Figura 13. Tempo de Contato X Adsorção - FCMFe	39
Figura 14. Superfície de resposta – Experimento 3.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições Cromatográficas HPLC/PDA-RID.	20
Tabela 2. Combinações Planejamento Experimental	21
Tabela 3. Combinações Etapa Experimental 1.....	22
Tabela 4. Amostras Etapa Experimental 2	23
Tabela 5. Amostras Etapa Experimental 3	23
Tabela 6. Área Superficial BET e Volume de Poros BJH.....	25
Tabela 7. Análise de variância planejamento experimental	29
Tabela 8. Análise de variância e teste de médias das quatros fibras em função das cinco concentrações de glicerol.....	31
Tabela 9. Análise de variância e teste de médias das quatros fibras em função das quatros temperaturas ambientes.	35
Tabela 10. Análise de variância e teste de médias das quatros temperaturas em função dos tempos de contato com a solução de glicerol.	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos Específicos	11
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1 A demanda energética mundial	11
3.2 Biocombustíveis e o Biodiesel	12
3.2.1 Produção de biodiesel – transesterificação de triglicerídeos	13
3.2.1 Glicerol / glicerina e a geração de efluentes na produção de biodiesel	14
3.3 Resíduos Lignocelulósicos	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1 Preparação das Fibras	18
4.1.1 Fibra Purificada - FP	18
4.1.2 Fibra Carboximetilada – FCM.....	18
4.1.3 Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe	19
4.2 Caracterização das Fibras	19
4.3 Determinação do Glicerol.....	20
4.4 Planejamento Experimental.....	21
4.5 Ensaios de Adsorção.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Caracterização das Fibras	24
5.2 Difrações de Raio X - DRX.....	25
5.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e análise elementar.....	27
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Desde a crise do petróleo na década de 70 as discussões sobre a necessidade de desenvolvimento de novas fontes de energia se tornaram mais evidentes e uma das linhas de pesquisa que alcançou avanços significativos foram às relacionadas aos biocombustíveis. Biocombustível pode ser considerado qualquer combustível de origem vegetal e animal, desde que não tenha passado por processo de fossilização. Segundo a definição da Lei Federal nº 9.478 de 06 de agosto de 1997, o biocombustível é uma substância derivada de alguma biomassa renovável (MMA, 2015 e BRASIL, 1997).

Dentre os tipos de biocombustíveis produzidos em escala industrial, no Brasil destacam-se modelos consolidados de produção de etanol e biodiesel, sendo este último diretamente relacionado ao perfil logístico nacional concentrado em malhas rodoviárias. Atualmente o volume de biodiesel B100 (100% puro) produzido no Brasil é de aproximadamente 4 bilhões de litros, mais precisamente 3.937.269.000 litros e a capacidade nominal para produção é de 7,4 bilhões de litros, concentrando cerca de 83% da produção nas regiões Centro Oeste e Sul. (ANP, 2016).

O processo mais utilizado para produção do biodiesel é a transesterificação de triacilglicerídeos das mais variadas fontes, desde oleaginosas, gorduras animais e óleos residuais, onde triacilglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta (metanol/etanol) na presença de um catalisador, que pode ser ácido ou base, produzindo um éster (metílico/etílico) e glicerol. No Brasil a rota metílica e catalisador básico predominam na capacidade industrial instalada, por questões econômicas e de rendimento.

O glicerol, subproduto da reação de transesterificação, é um tri álcool de cadeia curta que possui grande afinidade com a água e deve ser removido do volume de biodiesel produzido, uma vez que sua presença no combustível está relacionada a depósitos nos fundos de tanques de combustível e sua possível combustão juntamente com o biodiesel pode gerar a emissão de acroleína, uma substância de alta toxicidade. A remoção de glicerina do biodiesel pode ser definida como um processo de lavagem do combustível, onde até 3 vezes o volume de biodiesel produzido pode ser demandado de água quente para a purificação. Considerando os dados de produção da ANP (2016), a indústria brasileira consome aproximadamente 12 bilhões de litros de água apenas para a purificação, sem contar as demais demandas deste recurso nas plantas industriais. (VASQUES, 2010).

Diante da necessidade de tornar os processos produtivos mais sustentáveis, alternativas que minimizem o consumo de água de lavagem ou que viabilizem o seu reuso podem figurar como tecnologia vantajosa frente aos tradicionais métodos de purificação de biodiesel. Assim é possível desenvolver métodos de tratamento desta água de lavagem e consequentemente sua reutilização pela indústria, reduzindo assim o consumo do recurso bruto de fontes naturais.

As biomassas de origem vegetal e animal, devido às suas constituições físico-químicas, possuem habilidades adsorventes, sendo empregadas como biossorventes nas mais diversas pesquisas relacionadas a tratamento de águas e efluentes. A abundância de biomassas residuais geradas nos processos agrícolas, aliada a biodegradabilidade justificam as propostas de utilização destes materiais como novas soluções para os tratamentos e remedições de águas e efluentes (CARVALHO et al., 2011; BONILO; YAMAURA, 2006).

Considerando que a glicerina é o principal resíduo presente na água de lavagem do biodiesel a premissa da pesquisa pautou-se no desenvolvimento de um processo de recuperação desta água com adsorção da glicerina através da utilização de resíduos lignocelulósicos, especificamente o bagaço de cana-de-açúcar, em sua forma bruta, purificada, com modificações superficiais e complexados com ferro. Os fatores e interações propostas nos arranjos experimentais foram analisados estatisticamente quanto a variância e a diferença entre os tratamentos comparadas através do teste de média Tukey a 1% de probabilidade com o auxílio do programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 2007).

Optou-se pelo bagaço de cana-de-açúcar por sua grande abundância no Brasil, pois figura como maior produtor mundial (UNICA, 2017) e consequentemente que gera os maiores volumes desta biomassa residual que apesar de ter quantidades significativas utilizadas na geração de energia através da queima ainda há um excedente de aproximadamente 60% do volume gerado sem destinações ou usos mais sustentáveis que não seja o descarte e os passivos ambientais. O bagaço de cana-de-açúcar possui em sua constituição teores aproximados de 35-43% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-30% de lignina (JAIN; WEI; TIETJE, 2016).

Do ponto de vista molecular o arranjo estrutural do bagaço de cana-de-açúcar apresenta moléculas de celulose alinhadas em paralelo formando uma microfibrila, fazendo com que as moléculas de água sejam eliminadas. Estas microfibrilas celulósicas são envolvidas pelas moléculas de hemiceluloses e lignina, representando assim a constituição da parede celular vegetal (ROCHA et al., 2011).

O processo de carboximetilação superficial das fibras de bagaço de cana-de-açúcar pelo ácido monocloroacético em meio básico (NaOH), faz com que pelo menos um dos três radicais hidroxila deste polissacarídeo seja eterificado pela reação. As condições reacionais – temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes e solventes utilizados – influenciam diretamente na eficiência da reação de substituição (CUNHA, 2006). Modificações similares também ocorrem na lignina, uma molécula de estrutura complexa, não uniforme, baseada em unidades fenilpropanóicas e com característica hidrofóbica (YEO; SEONG; HWANG, 2015). Se tratando de modificações em meio básico, como a carboximetilação superficial proposta no estudo, as condições reacionais quando não devidamente controladas podem iniciar processos degradativos nos componentes macromoleculares das fibras, em particular na lignina, podendo haver a sua solubilização e em temperaturas superiores a 170°C sua degradação (LOPES et al., 2011).

Esta possibilidade de modificação superficial da lignina e sua utilização como bioabsorvente foi relatada por Carvalho et al. (2011), Adebayo et al. (2014) e Silva et al. (2011), os quais além da modificação superficial complexaram a molécula com íons metálicos, alcançando resultados satisfatórios na remoção dos corantes Procion Blue MX-R e Brilliant Red 2BE de soluções aquosas. Estes estudos apresentaram que as modificações superficiais seguidas de complexação com íons metálicos potencializaram os materiais nas propriedades adsorptivas e tornou o biomaterial mais hidrofóbico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi inserir na superfície de fibras de bagaço de cana-de-açúcar um grupo carboximetil de sódio (CMC(L)-Na), seguido da substituição do cátion (Na^+) pelo (Fe^{+++}) para atuar como adsorvente do glicerol em soluções aquosas, em um processo de simulação de purificação da água de lavagem do biodiesel.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar superficialmente fibras de bagaço de cana-de-açúcar através de carboximetilação e funcionalização com ferro para obtenção de 4 tipos de fibras – FB, FP, FCM e FCMFe
- Avaliar as capacidades adsorptivas de glicerol das fibras – FB, FP, FCM e FCMFe
- Avaliar as melhores condições reacionais considerando os fatores temperatura, tempo de contato, concentração de glicerol inicial e tipo de fibra

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A demanda energética mundial

A crescente modernização e industrialização dos mais diversos setores da economia mundial têm feito com que a demanda por energia apresente taxas de crescimento rápidas e elevadas. Além disso, a matriz energética mundial possui sua base de sustentação em combustíveis fósseis, principalmente derivados do petróleo, um recurso não renovável, com distribuição geográfica concentrada em poucas regiões do planeta, e com impactos ambientais decorrentes dos processos de exploração e uso final (HASAN; RAHMAN, 2017).

Desde a década de 50 notadamente a partir dos anos de 1970 a crise e escassez do petróleo tem sido debatido na comunidade científica e nas projeções econômicas. Destaque para os diversos estudos que previram picos de produção mundial e, consequentemente, daria início à diminuição da produção em escala mundial. Sem entrar no mérito dos erros e acertos das projeções é fato que pela característica fóssil do petróleo o mesmo possui escassez prenunciada e problemas ambientais, dessa forma alternativas para sua substituição se fazem necessárias justamente para garantir a segurança energética (OLIVEIRA; COELHO, 2017), além de reduzir os problemas ambientais..

Neste cenário que clama por alternativas, as fontes renováveis podem figurar como os substitutos ideais ou na verdade o único caminho para a garantia do suporte energético, e a inserção dos biocombustíveis nas matrizes energéticas, mitiga problemas e impactos ambientais históricos causados pelos combustíveis fósseis, tido para alguns autores como combustíveis “sujos” (HASAN; RAHMAN, 2017; OLIVEIRA; COELHO, 2017; SHARMA; PARNAS; LI, 2011).

3.2 Biocombustíveis e o Biodiesel

Os biocombustíveis são fontes alternativas disponíveis e as pesquisas nesta área têm aumentado a cada ano, principalmente no desenvolvimento de processos que utilizem os diversos tipos de biomassas, sejam elas de origem vegetal, animal ou residual. Estas fontes renováveis produzem combustíveis com vantagens ambientais sobre os recursos não renováveis, tais como a sua biodegradabilidade, a combustão baseada no ciclo do dióxido de carbono, o desenvolvimento de novos potenciais agrícolas e a inserção de biomassas residuais novamente em ciclos produtivos, incrementando receitas e diminuindo o volume residual armazenado e/ou disposto no meio ambiente (GAURAV et al., 2017).

Observando o cenário mundial percebe-se uma tendência no aumento da produção de biocombustíveis e consequentemente uma demanda de mercado que irá acompanhar de forma crescente. Os biocombustíveis mais produzidos no mundo são o etanol e o biodiesel, sendo a maior produção do etanol concentrada no Brasil e nos EUA, enquanto que o biodiesel possui uma maior distribuição de grandes produtores, em destaque para a Alemanha, maior produtora mundial e o Brasil figurando a partir de 2014/2015 como o segundo maior produtor mundial. Os processos produtivos e as matérias primas utilizadas para os biocombustíveis acompanham o perfil agropecuário, as características regionais e os diferentes modelos de políticas públicas e subsídios adotados em cada país. (ANP, 2016; ESCOBAR et al., 2009).

O Biodiesel é um líquido amarelo que em sua estrutura química apresenta-se como ésteres monoalquilaicos de ácidos graxos tendo como matéria prima os óleos vegetais, gorduras animais, lipídeos de algas ou resíduos de óleos e gorduras desde que apresentem ácidos graxos livres e trialciglicerídeos. Sua utilização como combustível tem sido uma alternativa ao diesel derivado do petróleo, seja em volume integral ou percentuais de adição no óleo diesel (KNOTHE et al., 2017; GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

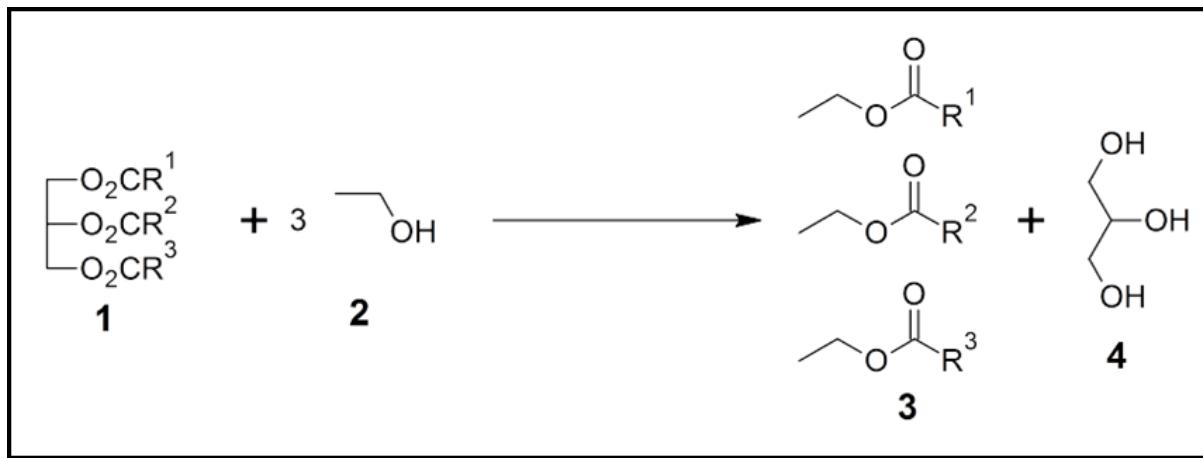
Algumas desvantagens relacionadas ao uso do biodiesel, tais como sua maior instabilidade oxidativa, aumento nas emissões de NOx, menor poder calorífico quando comparado ao óleo diesel e uma maior formação de depósitos nos motores podem ser sanadas com a utilização de aditivos e pelo detalhamento de suas propriedades, justificando assim sua adoção e reforçando sua potencialidade como um substituto em definitivo a longo prazo (MACHADO, 2013)

3.2.1 Produção de biodiesel – transesterificação de triglicerídeos

Várias tecnologias encontram-se em operação e com rendimentos eficientes para produção de biodiesel dentro dos padrões de qualidade exigidos, das quais se pode listar como sendo as mais utilizadas a pirólise ou craqueamento térmico, diluição, microemulsão e trans/inter/esterificação. A legislação brasileira, através da Lei N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005 regulamenta para produto final e comercializável o biodiesel obtidos através da reação de transesterificação, sem contar que se trata de um processo com melhor custo benefício e mais presente na industrial nacional (VARÃO, 2017; KHAN et al., 2014).

A produção do biodiesel a partir do processo de transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais (Figura 1) ocorre a partir de uma reação entre um trialciglycerol e um álcool (rotas etílicas e metílicas) na presença de catalisadores (ácidos e básicos), gerando uma mistura de monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. Outro ponto de destaque no processo reacional trata-se da escolha da matéria-prima, pois interferem diretamente no rendimento, qualidade do produto final e requisitos do processo produtivo (NARWAL; GUPTA, 2013; MACHADO, 2013).

Figura 1. Transesterificação: (1) Trialciglycerídeos; (2) Catalisador Ácido ou Base; (3) Éster (metílico/etílico); (4) Glicerol



Fonte: Elaborado pelo autor

Durante o processo reacional de transesterificação devem-se levar em conta alguns parâmetros que influenciam nas conversões e rendimentos, tais como temperatura, tempo de reação, tipo de catalisador e o efeito da razão molar. Neste último em particular trabalha-se com excesso de álcool para garantir maior eficiência no processo, sendo que, quanto maior a

razão álcool / matéria-prima, maior a conversão, até o limite de 6:1 segundo dados que apresentam melhores rendimentos (98-99%). Razões superiores dificultam o processo de purificação do biodiesel e não geram aumentos significativos de conversão (ATADASHI et al., 2011).

Para atender as normas de qualidade do combustível estabelecidas no Brasil uma etapa de purificação do biodiesel se faz necessária para separação do glicerol, o subproduto produzido em maior volume na reação e também de outras impurezas, tais como álcool e resíduos dos catalisadores. Essa etapa de purificação garante, além do atendimento às normas vigentes, um biocombustível de melhor desempenho, e uma maior vida útil dos componentes dos motores. Nas plantas industriais nacionais e também na maioria da capacidade instalada no mundo, a etapa de purificação do biodiesel se dá por via úmida, ou seja, o biodiesel é lavado com volumes consideráveis de água aquecida. Trata-se de um processo caro, que pode consumir aproximadamente 3 partes de água para cada parte de biodiesel, apresentando-se assim, como um processo que gera grande quantidade de efluentes (REIS; CARDOSO, 2016; VASQUES, 2010).

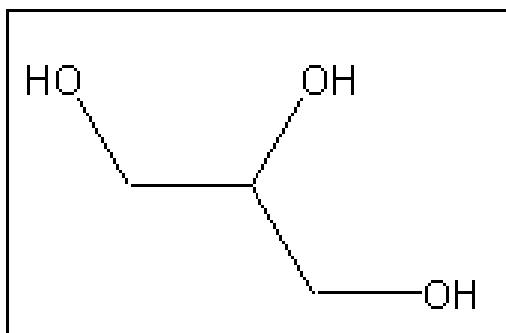
Apesar de nos últimos anos várias metodologias de purificação seca do biodiesel terem sido desenvolvidas, como processos adsorptivos e membranas purificadoras, os mesmos ainda não possuem escalabilidade para tornar-se viável nas indústrias. Isso faz com que, em um cenário de curto e médio prazo, a demanda por recursos hídricos para purificação úmida aumente, considerando as crescentes taxas de produção de biodiesel no Brasil e no mundo. Diante deste cenário o desenvolvimento de alternativas que possibilitem o reúso da água de lavagem do biodiesel figuram como ações mais sustentáveis, uma vez que minimizariam a captação de recursos hídricos na forma bruta (VELJKOVIć; BANKOVIć-ILIć; STAMENKOVIć, 2015; ANP, 2016).

3.2.1 Glicerol / glicerina e a geração de efluentes na produção de biodiesel

A glicerina bruta é o maior subproduto da produção de biodiesel e corresponde em média a 10% do volume total do processo de produção do biodiesel. O aumento em escala mundial da produção de biodiesel tem gerado um excedente de glicerina, contribuindo para a diminuição da rentabilidade da indústria do biodiesel que tem a glicerina como um subproduto comercializado para garantir melhores indicadores financeiros (NITAYAVARDHANA; KHANAL; 2011).

O termo glicerina é utilizado quando há a presença de pelo menos 95% de glicerol e ela é aplicada nos mais diversos setores da economia, concentrado na indústria de cosméticos, saboaria, fármacos, alimentos, bebidas e ésteres. Já o termo glicerol é a denominação do composto químico puro 1,2,3-propanotriol (Figura 2) e a diversificação das aplicações da glicerina está diretamente relacionada ao grau de pureza, podendo ainda variar quanto à odor, coloração e impurezas, principalmente a glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel, que dependendo da matéria-prima, transesterificação e processos de tratamento pode conter entre 63-77% glicerol, 8-12% metanol/etanol, 12-16% de álcalis (sabões alcalinos e hidróxidos), 15-18% ésteres metílicos e 2-3% de água (NITAYAVARDHANA; KHANAL; 2011, MOTA; SILVA; GONÇALVES; 2009).

Figura 2. 1,2,3 propanotriol



Fonte: (www.profjoaoneto.com)

A predominância da glicerina como subproduto do processo de produção do biodiesel, se dá, também, em vista de uma concentração significativa nos efluentes gerados na etapa de lavagem do biodiesel. Além disso, esses efluentes apresentam resíduos de sabões de sódio e potássio, ácidos graxos, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes. Os impactos ambientais ocasionados pelo descarte dos efluentes gerados pela etapa de lavagem do biodiesel ainda são difíceis de mensurar, uma vez que há uma grande variedade de matérias-primas e catalisadores utilizados nas plantas industriais. Mas isso não impede de se ter um olhar crítico para a questão da grande quantidade de recursos hídricos utilizada no setor. Apenas a indústria brasileira, segunda maior do mundo, consome por volta de 12 bilhões de litros de água, apenas no processo de purificação do biocombustível, segundo dados do ano de 2016 (VASQUES, 2010; GRANGEIRO, 2009).

Como qualquer outro segmento produtivo que dependa de grandes volumes de água a indústria de biodiesel busca soluções que possam otimizar o processo produtivo reduzindo a quantidade do recurso hídrico. Seja através da implementação de novas tecnologias de

purificação de biodiesel, seja no desenvolvimento de soluções para aproveitamento de água de reúso industrial, em processo eficiente na remoção dos contaminantes.

3.3 Resíduos Lignocelulósicos

A otimização de processos industriais com vistas a ganhos de eficiência e alternativas que tornem a produção de bens de consumo mais sustentáveis, convergem com as atuais propostas de desenvolvimento de biocombustíveis, que buscam substitutos capazes de suprir as demandas energéticas, em um cenário de diminuição da oferta e aumento de custos de exploração/produção de combustíveis fósseis.

Um dos pilares da indústria sustentável é uma análise de ciclo de vida consistente que possa mostrar toda a cadeia produtiva com seus respectivos “*input*” e “*output*”, identificando inclusive as potencialidades de reaproveitamento dos seus subprodutos ou volumes residuais. Considerando o perfil da indústria brasileira, de base agropecuária, a geração de expressivos volumes de biomassas residuais figura como um universo a ser explorado, seja como matéria-prima para biocombustíveis e também no desenvolvimento de biomateriais para remediação e recuperação de impactos ambientais.

No Brasil uma biomassa residual que se destaca é o bagaço de cana-de-açúcar, gerado nas usinas sucroalcooleiras, este resíduo lignocelulósico historicamente era utilizado apenas como insumo nas próprias caldeiras e nos últimos anos o desenvolvimento de tecnologias de etanol de segunda geração, produção de bioeletricidade e biomateriais ampliaram as possíveis aplicações desta biomassa. Nas usinas que já trabalham interligadas com o sistema de distribuição de energia elétrica a reutilização do bagaço de cana-de-açúcar pode chegar a 100% e ainda criou-se um novo mercado de cessão e compra/venda de bagaço de cana-de-açúcar (CARPIO; SOUZA, 2017).

O bagaço de cana-de-açúcar, assim como outras biomassas de origem animal e vegetal, possui características e constituições físico-químicas promotoras de processos adsorptivos, sendo amplamente utilizado em pesquisas na área de tratamento de águas e efluentes, pois reúnem além da capacidade adsorptiva a biodegradabilidade, tornando essas novas alternativas soluções mais sustentáveis e que possam substituir processos tradicionais mais caros, com maior consumo energético e uso de produtos químicos recalcitrantes no meio ambiente (CARPIO; SOUZA, 2017; CARVALHO *et al.*, 2011; BONILO; YAMAURA, 2006).

O Brasil possui a maior área plantada de cana-de-açúcar do mundo e consequentemente o maior produtor de etanol desta cultivar (UNICA, 2017). Analisando as melhores práticas industriais, conciliar os volumes de biomassas residuais do setor sucroalcooleiro com outras demandas e necessidades, especificamente os volumes consideráveis de efluentes gerados na produção de biodiesel com purificação úmida pode vir a tornar o segmento dos biocombustíveis cada vez mais sustentáveis, aumentando o balanço energético, ainda criticado devido ao gasto energético para produção superior ao potencial gerado e a não sustentabilidade financeira quando desconsiderados os subsídios e políticas públicas de regulação e inserção (GAURAV et al., 2017; SHARMA; PARNAS; LI, 2011; BONILO; YAMAURA, 2006).

Analizando o bagaço de cana-de-açúcar sob a ótica constitutiva ele possui teores aproximados de 35-43% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-30% de lignina, com microfibrilas formadas por moléculas de celulose alinhadas em paralelo, criando uma condição hidrofóbica. Estas microfibrilas, juntamente com a hemicelulose e lignina constituem a parede celular vegetal (JAIN; WEI; TIETJE, 2016; CUNHA, 2006).

Processos de adsorção utilizando adsorventes de baixo custo, como as biomassas residuais, tem se mostrado uma linha de pesquisa promissora, uma vez que o número de estudos de remoção de corantes, metais pesados, fósforo, nitratos dentre outros contaminantes de águas e efluentes têm apresentado resultados consideráveis, ainda mais quando há além do uso da biomassa “*in natura*” o uso de biomassas com modificações superficiais e funcionalização (HAFSHEJANI et al., 2016; CARVALHO et al., 2011).

Uma modificação superficial frequentemente utilizada em materiais lignocelulósicos é a carboximetilação, que consiste na eterificação de um dos três radicais livres do polissacárido em reação com hidróxido de sódio e ácido monocloroacético em duas etapas, sendo a primeira caracterizada pela impregnação da biomassa lignocelulósica com hidróxido de sódio, ocorrendo o inchamento da molécula que facilita a eterificação na segunda etapa reacional. Observa-se uma ampla aplicação destes materiais lignocelulósicos com grande número de grupos carboximetil como ingrediente natural para hidrogéis, engenharia de tecidos, curativos, transportadores de medicamentos e bioabsorventes (CAPANEMA et al., 2017; MARTINEZ, 1996).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das Fibras

A biomassa escolhida para utilização no processo de adsorção de glicerol foi o bagaço de cana-de-açúcar oriundo de uma usina sucroalcooleira. O bagaço inicialmente foi submetido ao dessecador para retirada de sua umidade, fragmentado em moinho de facas e o tamanho selecionado de 28 < > 48 mesh. A partir deste foram produzidos quatro tipos de fibras, sendo Fibra Bruta – FB, Fibra Purificada – FP, Fibra Carboximetilada – FCM e Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe.

4.1.1 Fibra Purificada - FP

Para o processo de purificação da fibra se utilizou a solução ciclohexano/etanol (99%, 1/1) em extrator Soxhlet com temperatura de ebulição controlada por 24 horas e em seguida as fibras foram lavadas no mesmo extrator com água destilada por 12 horas. Após o processo de lavagem as fibras foram mantidas em estufa a 60°C até atingir massa constante.

4.1.2 Fibra Carboximetilada – FCM

A FP foi submetida ao processo de carboximetilação superficial em frasco de Erlenmayer, com uma mistura de 27 mL de etanol (95%; v/v) para cada grama de fibra, sendo agitadas mecanicamente à 55 °C durante 3 horas. Durante os 30 minutos iniciais foram adicionadas ao reator solução aquosa de NaOH (40%) na proporção de 2,65 mL de solução/grama de fibra e durante a última hora reacional foram adicionados 1,2 g de ácido monocloroacético/grama de fibra. A suspensão foi neutralizada com ácido acético, filtradas e lavadas com etanol (90%) em um funil de Büchner. Essa reação introduziu na superfície das fibras um grupo catiônico -OCH₂COO(Na) que ocorre tanto na estrutura da celulose (CMC-Na), quanto na da lignina (CML-Na), produzindo um material hidrofílico.

4.1.3 Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe

A complexação das fibras (FCM) com ferro se deu pela imersão de 100 g de fibras FCM em solução 3% (m/m) de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durante 1 hora a 25°C. Após este período a suspensão foi mantida no vácuo por 15 minutos e seguiu-se mais 4 horas de imersão. Findada a imersão as fibras foram lavadas com água deionizada e filtradas usando um funil de Büchner. Antes da utilização as fibras foram secas em estufa a 60°C. A concentração de Fe complexada na fibra foi determinada através da Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Neste processo as fibras resultantes se tornam muito hidrofóbicas.

4.2 Caracterização das Fibras

4.2.1 Determinação de área superficial e volume de poros

As características das superfícies das fibras foram identificadas através da adsorção de nitrogênio a baixa temperatura. A área superficial específica foi determinada através do método BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938) e o volume de poros foi determinado através do método BJH (Barret; Joyner; Halenda, 1951) em um equipamento ASAP (Accelerate Surface Area and Porosimetry), Micromeritics modelo 2400.

4.2.2 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios-X das fibras foi feita em um difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com radiação Cu Ka ($\lambda = 0,1506 \text{ nm}$) a 40 kV e 30 mA. A determinação do índice de cristalinidade (CrI) foi calculada através da Equação (1) baseada no método de Segal et al. (1959).

$$\text{CrI} = \frac{I_{200} - I_{\text{am}}}{I_{200}} \times 100 \quad (1)$$

Onde I_{200} representa a intensidade máxima em $2\theta = 23^\circ$ e I_{am} em $2\theta = 18^\circ$.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TGA das fibras – FB, FP, FCM e FCMFe foram feitas em um equipamento Shimadzu DTG-60H, em atmosfera inerte de Nitrogênio (N_2) com vazão controlada de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para análise das amostras pesou-se aproximadamente 6 mg de cada tipo de fibra acondicionada em cadinho de alumina. O intervalo de temperatura inicial e final foram $25\text{ }^{\circ}\text{C} - 1220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Determinação do Glicerol

O procedimento experimental foi desenvolvido em quatro etapas sequenciais e em todas elas a quantificação do glicerol foi realizada em cromatográfico líquido de alta eficiência (Shimadzu, Kyoto, Japão), acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A). As amostras e a fase móvel foram previamente filtradas através de filtros Millipore® com um diâmetro de poro de 0,22 e 0,45 μm , respectivamente. O teor de glicerol foi determinado a partir de curva de calibração analítica ($2,5\text{-}40,0\text{ g L}^{-1}$) das áreas dos cromatogramas, das soluções aquosas, obtida com padrão de glicerol de alta pureza (Sigma Aldrich, 99%), utilizando o software LC Solution – LC-2010 SHIMADZU. As amostras injetadas foram as soluções aquosas resultantes após o processo de adsorção sobre as fibras. A coluna utilizada foi uma Supelcogel C610-H (30 cm x 7,8 mm). O volume de amostra injetado foi de $20\text{ }\mu\text{L}$. A temperatura da coluna foi de $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ e do detector de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utilizou-se H_3PO_4 0,1% v/v como fase móvel, a uma vazão de $0,5\text{ ml min}^{-1}$ e tempo de corrida de 20 minutos. As condições utilizadas nas análises cromatográficas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições Cromatográficas HPLC/PDA-RID.

Temperatura da Coluna ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)	Fase Móvel	Volume de Injeção (μL)	Tempo de Corrida (min)	Fluxo (mL min^{-1})	Detector	Componente
32	40	H_3PO_4 0.1% v/v	20	20	0.5	RID (190 nm)	Glicerol

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Planejamento Experimental

Para identificar se havia diferença entre as combinações e variabilidades nas interações foram propostas 16 combinações em duplicata para análise de variância, com condições e ambiente controlado, sendo 04 concentrações de glicerol, 04 massas de fibra e quatro temperaturas conforme detalhado na Tabela 2. Os valores para cada um dos fatores (concentração glicerol, massa de fibra e temperatura) foram definidos de forma arbitrária e considerando o maior número de variáveis para cada fator experimental.

Tabela 2. Combinações Planejamento Experimental

Tipo de Fibra	Amostras	% Glicerol (m/m)	Massa de Fibra (g)	Temperatura (°C)
FB	1	0,5	0,1	19
	2	1,0	0,3	21
	3	2,0	0,5	24
	4	3,0	0,7	26
FP	5	0,5	0,5	26
	6	1,0	0,7	24
	7	2,0	0,1	21
	8	3,0	0,3	19
FCM	9	0,5	0,7	21
	10	1,0	0,5	19
	11	2,0	0,3	26
	12	3,0	0,1	24
FCMFe	13	0,5	0,3	24
	14	1,0	0,1	26
	15	2,0	0,7	19
	16	3,0	0,5	21

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram colocadas sobre mesa agitadora em ambientes com temperatura controlada e o tempo de contato arbitrado foi de 24 horas. As amostras foram levadas a centrifugação a 30.000 rpm para separação da fase líquida e sólida. As fases líquidas das

amostras tiveram o glicerol quantificado por cromatografia líquida, utilizando a média das duplicatas, o desvio padrão e o percentual adsorvido nas diferentes combinações propostas.

4.5 Ensaios de Adsorção

4.5.1 Etapa Experimental 1

Foram produzidas soluções de glicerol (Sigma-Aldrich/VETEC 99,5%) em cinco concentrações - 2%, 4%, 6%, 8%, e 10% e para cada concentração foi colocado em contato uma massa fixa de 0,5 g das Fibras FB, FP, FCM e FCMFe (Tabela 3) em contato com 5,00 mL da solução aquosa de glicerol. As amostras em triplicata lacradas (frascos âmbar com batoque e tampa rosqueada), foram colocadas sobre mesa agitadora e permaneceram em ambiente com temperatura controlada a 24 ± 1 °C por 24 horas. Ao término das 24 horas de contato as amostras foram levadas à centrifugação à 30.000 rpm para separação da fase líquida e sólida em uma centrífuga Universal 320R – Hettich Zentrifugen. Nas fases líquidas das amostras o glicerol foi quantificado como especificado nas etapas do procedimento, e o desvio padrão e o percentual adsorvido foi estabelecido nas diferentes combinações propostas.

Tabela 3. Combinações Etapa Experimental 1.

Tipo de Fibra	% Glicerol (m/m)
Fibra Bruta – FB	2,0
Fibra Purificada – FP	4,0
Fibra Carboximetilada- FCM	6,0
Fibra Carboximetilada e Complexada Fe - FCMFe	8,0
	10,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.2 Etapa Experimental 2

A Etapa Experimental 2 fixou os valores de massa de fibra e concentração de glicerol, sendo 0,7 g e solução 2 % (Sigma-Aldrich/VETEC 99,5 %) respectivamente e utilizou-se as quatro fibras das etapas anteriores com 04 temperaturas, duplicita e tempo de contato de 24 horas conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4. Amostras Etapa Experimental 2

Tipo de Fibra	Temperatura (°C)
FB	19
FP	21
FCM	24
FCMFe	26

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras em duplicata foram colocadas em mesa agitadora por 24 horas e posteriormente centrifugadas a 30.000 rpm para separação da fase líquida e sólida. As fases líquidas foram eluídas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC/PDA-RID), e as concentrações de glicerol determinadas pela área do pico, comparando com a curva de calibração pré determinada. Isso foi feito para cada amostra, determinando o desvio padrão e o percentual adsorvido nas diferentes combinações propostas.

4.5.3 Etapa Experimental 3

Na Etapa Experimental 3 utilizou-se nos experimentos de adsorção de glicerol a Fibra Carboximetilada e Complexada com Fe – FCMFe, solução de glicerol 2 % (Sigma-Aldrich/VETEC 99,5%), massa de fibra de 0,7 g, quatro temperaturas conforme etapas anteriores e cinco tempos de contato, sendo 24, 36, 48, 60 e 72 horas apresentados na Tabela 5. As amostras foram produzidas em duplicata. O processo de centrifugação para separação de fases, a leitura da concentração de glicerol e as análises estatísticas seguiram os mesmos procedimentos das etapas experimentais 1, 2 e 3.

Tabela 5. Amostras Etapa Experimental 3

Tipo de Fibra	Amostras	Temperatura (°C)	Tempo de Contato (h)
FCMFe	1	19	24
	2	21	36
	3	24	48
	4	26	60
	5	19	72
	6	21	24
	7	24	36

8	26	48
9	19	60
10	21	72
11	24	24
12	26	36
13	19	48
14	21	60
15	24	72
16	26	24
17	19	36
18	21	48
19	24	60
20	26	72

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.5 Análise Estatística

Os dados dos experimentos 1,2 e 3 foram submetidos a uma análise de variância para testar as diferenças entre as variáveis utilizadas nas combinações (concentração, tempo de contato, massa e tipo de fibra e temperatura) e uma vez identificada diferença significativa entre eles os mesmos foram submetidos ao teste de média Tukey a 1% de probabilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Fibras

A Tabela 6 apresenta as áreas superficiais e volume de poros dos quatro tipos de fibras determinadas pela adsorção em atmosfera de nitrogênio. O processo de purificação da fibra bruta (FB) e consequentemente a obtenção da fibra purificada (FP) não causou alterações significativas na área superficial do material e em seu volume de poros.

As biomassas lignocelulósicas possuem mecanismos de proteção de seus carboidratos estruturais, relacionados às condições naturais de ação de microrganismos e processos

enzimáticos. Os tratamentos físico-químicos desta biomassa podem alterar estes fatores estruturais e consequentemente isto se expressa em alterações de área superficial e volume de poros (Zhao *et al.*, 2012).

Tabela 6. Área Superficial BET e Volume de Poros BJH

Fibra	$A_s (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p (cm^3 \cdot g^{-1})$
FB	0,6603	0,003199
FP	0,6325	0,004461
FCM	2,9639	0,009012
FCMFe	0,3951	0,004282

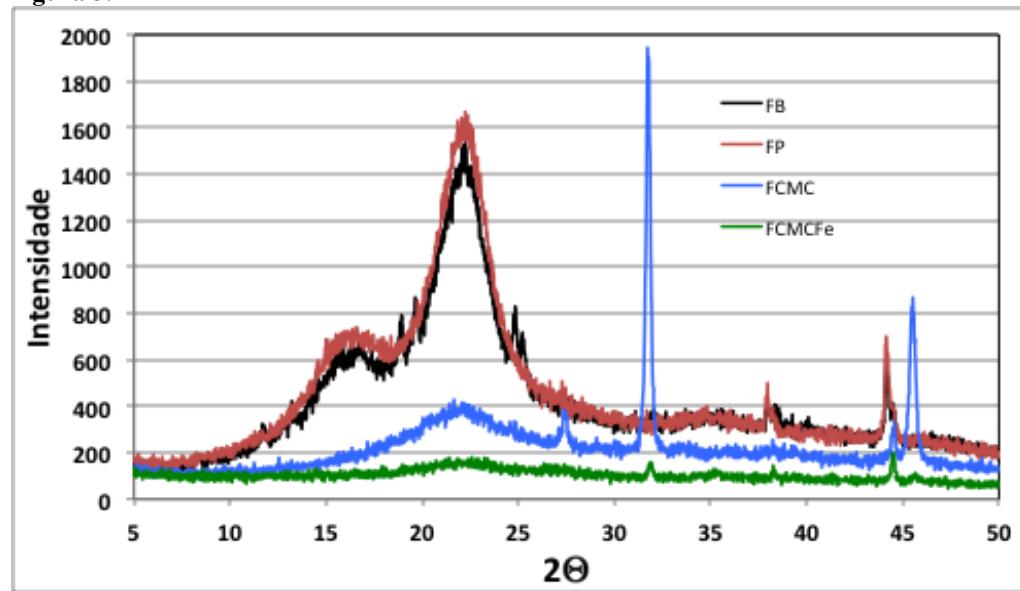
A_s – Área Superficial; V_p – Volume de Poros **Fonte:** Elaborado pelo autor.

Considerando o processo de complexação com ferro a qual a FCM fora submetida para a produção da FCMFe, a Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) determinou a concentração aproximada de 9%.

5.2 Difrações de Raio X - DRX

Os difratogramas das amostras (Figura 3) mostram que ocorrem modificações importantes ao inserir o grupo carboximetil de sódio e de ferro nas fibras. Uma queda na intensidade do sinal relativo a celulose presente nas fibras ocorre para FCM e FCMFe. O índice de cristalinidade pelo método de Segal *et al* (1959) (Equação 1) relativo aos halos semicristalinos da celulose apresenta os seguintes resultados: 55,2, 55,6 , 47,1 e 27,6 para FB, FP, FCM e FCMFe, respectivamente.

Figura 3. DRX das fibras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos dados se pode aferir que relativamente à estrutura do material lignocelulósico, houve uma sensível diminuição da cristalinidade do material de partida, as fibras (FB e FP), para as fibras quimicamente modificadas em sua superfície (FCM e FCMFe).

É importante salientar que independentemente destas modificações na estrutura cristalina das fibras (cerca de 15% para a FCM e cerca de 50% para a FCMFe), sinais importantes surgem na difração das amostras. No caso da FCM três picos estão presentes no espectro de difração, em $2\theta = 27,34^\circ$ o menos intenso, em $31,72^\circ$ o mais intenso de todos e em $45,52^\circ$ com exatamente metade da intensidade do pico mais intenso. O espectro de difração do sódio metálico possui 3 picos similares em $2\theta = 27,44^\circ$, $31,39^\circ$ e em $48,33^\circ$, que correspondem aos planos de difração ($h k l$) - (1 0 0) (1 0 1) e (1 1 0) respectivamente, além de uma série de outros menos intensos (JCPDS, 2002). Apesar disso não há base científica para afirmar que tais sinais (na fibra) correspondem aos sinais dos planos de difração no metal.

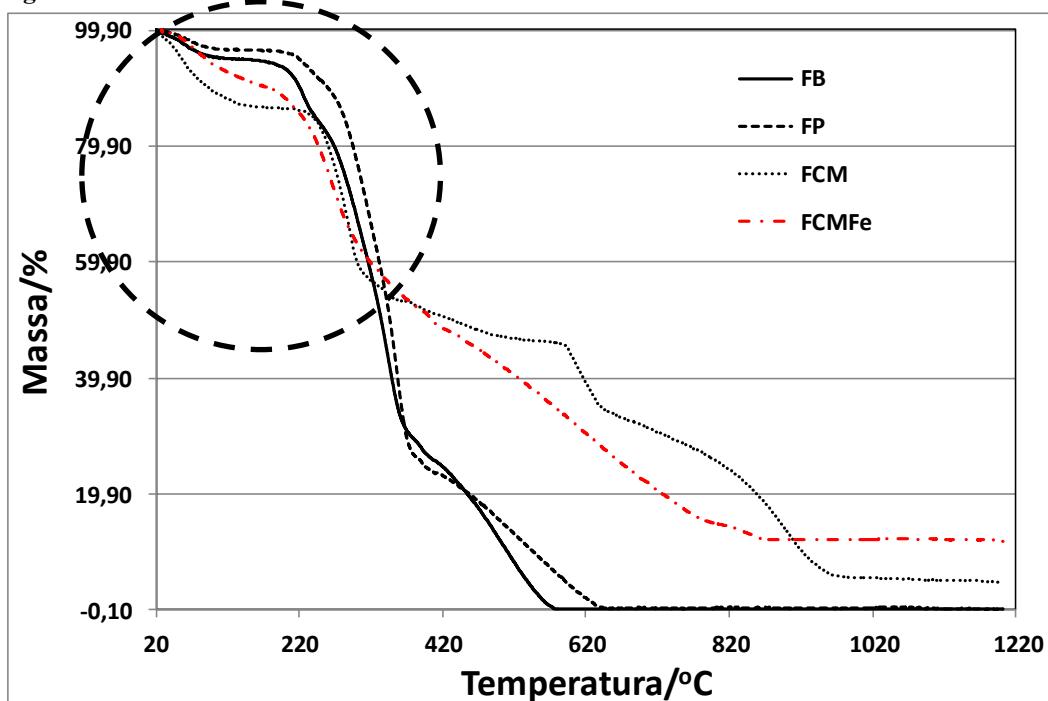
Ao substituir o sódio pelo ferro (III), esses intensos sinais praticamente desaparecem, o que pode ser uma confirmação da incorporação do ferro na estrutura das fibras em sua superfície. De qualquer forma, os dados de incorporação obtidos por ICP-OES confirmam essa complexação.

5.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e análise elementar

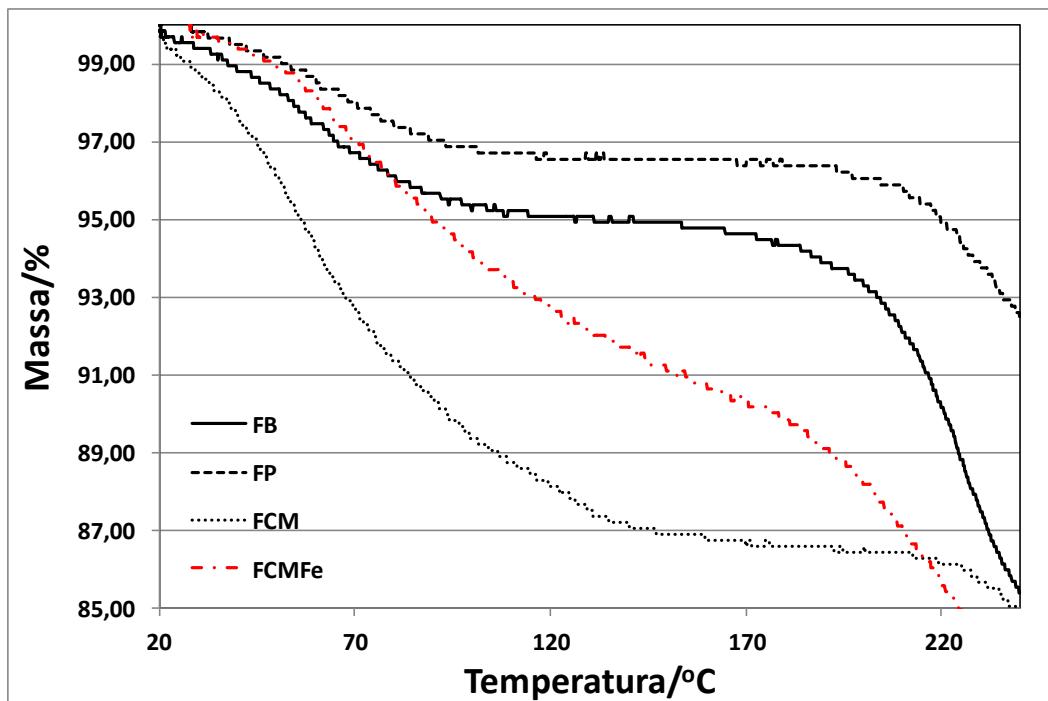
A análise termogravimétrica (TGA) das fibras Bruta (FB) e Purificada (FP) têm um comportamento similar, sendo a completa degradação em torno de 600 e 630 °C respectivamente, quando a massa da amostra desaparece. Já as fibras incorporadas com metais a FCM com sódio e a FCMFe com o Fe substituindo o Sódio, não degradam completamente como esperado, devido a presença dos metais. A quantidade de sódio e ferro pode ser estimada no final da degradação como sendo 4,63% para o sódio e 11,67% para o ferro.

A concentração de ferro presente nas fibras, determinada por espectroscopia de Absorção Atômica (ICP-OES) foi de 89894,38 mgFe/Kg de fibra. Por esse último resultado, o que se tem de ferro incorporado nas fibras é de aproximadamente 9%. Pelas análises Elementares (CHN, O) e por TGA das fibras é possível estimar a percentagem de oxigênio e a quantidade de água presente nas mesmas.

Observando as Figuras 4 e 5 que representam a saída de água das fibras por volta de 100 °C, as quantidades de água estimadas são 4,78% para FB, 3,13% para FP, 10,65% para FCM, e 5,84% para FCMFe. Aproximadamente o dobro de água contido na fibra hidrofílica FCM do que na fibra hidrofóbica FCMFe. Se considerar que teremos somente esses quatro átomos presentes nas fibras (C, H, N, e O) e que o padrão utilizado nestas análises levam a um resultado total de 100%, teremos para as fibras FCM e FCMFe 64,65% e 63,55% de oxigênio respectivamente. Então para a fibra FCMFe teremos $63,55/2 = 31,78\%$ de água. Se o resto do oxigênio se encontra como óxido de ferro com certeza será na forma mais estável Fe₂O₃. Então a quantidade de óxido de ferro estimada por esse método será de $63,55\%-31,78\% = 31,37\%$. A massa molar do óxido de Ferro é 159,69 g/mol , e do Ferro 55,845 g/mol. Então a percentagem de Ferro no óxido é cerca de 30%. Ou seja a quantidade de ferro estimada é de aproximadamente 9,4%, muito próximo dos 11,67% estimado pelo TGA. Por esses dados estimados, é possível que o ferro pode ter sido incorporado nas fibras na forma de óxido

Figura 4. TGA Fibras

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5. TGA Fibras

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Experimentos

5.4.1 Planejamento Experimental

Os dados estatísticos do planejamento experimental confirmaram a análise de significância dos fatores onde a análise de variância demonstrou variabilidade na interação, mostrando que há diferença entre os tratamentos. O teste F (434,0216) para interação mostrou-se significativo a 1% de significância. (Tabela 7)

Tabela 7. Análise de variância planejamento experimental

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	15	2931	195	434,02
Resíduo	16	7	0	
Total	31	2938		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Corroborando a análise de significância, os resultados de adsorção para as combinações propostas identificaram que a temperatura e massa de fibra são fatores de influência no processo, assim como a concentração de glicerol inicial, não sendo possível fazer afirmativas quanto aos fatores promotores ou detratores com este conjunto de dados, uma vez que a proposta do planejamento experimental fora apenas confirmar a significância das variáveis quanto aos diferentes potenciais de adsorção nos quatro tipos de fibras utilizados na pesquisa.

Marin *et al.* (2015) durante a avaliação do efeito da temperatura em processo de adsorção do corante azul reativo 5G relata que este é um dos fatores que mais influenciam o processo de adsorção, visto que afeta a agitação das moléculas e as forças de atração e repulsão entre adsorvato e adsorvente. Neste trabalho a temperatura na faixa intermediária, em torno de 30 °C, apresentou os melhores resultados.

A análise das adsorções médias para cada temperatura identifica como melhor resultado a temperatura de 24 °C com 74,25 % de adsorção de glicerol no dado compilado para as quatro fibras. As temperaturas reacionais de 19, 21 e 26 °C apresentaram adsorção de 62,42, 61,71 e 74,08 respectivamente.

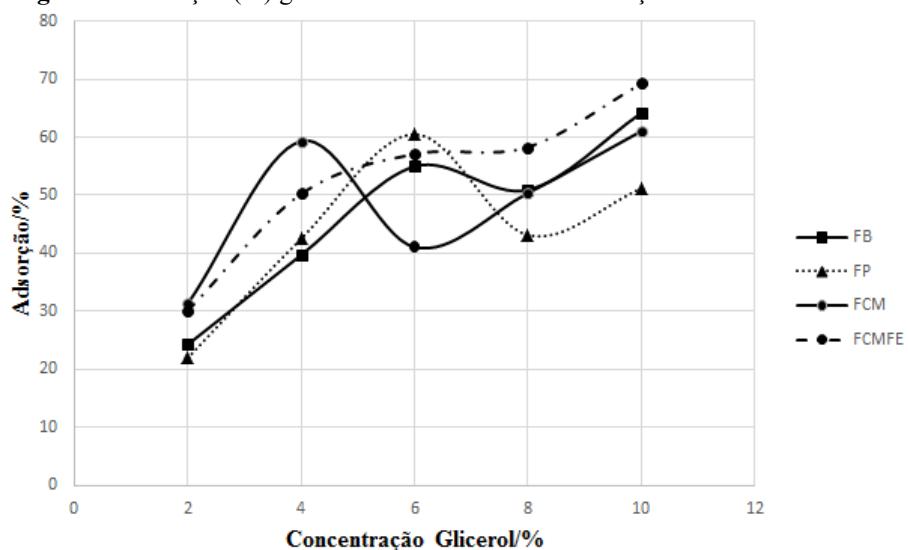
Em termos percentuais as fibras FCM e FCMFe apresentaram melhores valores de adsorção quando comparadas as outras fibras, apresentando adsorções médias de 70,81 % para FCM e 72,60 % na FCMFe.

5.4.2 Experimento 1

Os resultados obtidos no Experimento 1 para os quatro tipos de fibras (FB, FP, FCM e FCMFe) apresentaram adsorção média de 48,09% do glicerol das amostras quando analisados conjuntamente (Tabela 8). Quando se observa o comportamento isolado de cada fibra com a variação da concentração de glicerol da amostra (2,4,6,8 e 10 %) as fibras FB, FP e FCM não apresentaram um comportamento linear ao contrário da fibra FCMFe que na medida que a concentração de glicerol da amostra aumentou sua adsorção percentual acompanhou esta variação, atingindo o valor máximo de 69,26 % na solução de glicerol 10 %.

A Figura 6 apresenta as adsorções médias em função da variação de concentração de glicerol.

Figura 6. Adsorção (%) glicerol – 4 Fibras X 5 Concentrações de Glicerol



Fonte: Elaborado pelo autor.

O experimento para quantificação do efeito das fibras em função das concentrações de glicerol foi conduzido no delineamento inteiramente casualizado (DIC), esquema fatorial 4 x 5, constituído por quatro fibras: Fibra Bruta – FB, Fibra Purificada – FP, Fibra Carboximetilada – FCM e Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe e cinco concentrações de glicerol: 2, 4, 6, 8, e 10 %, com 3 repetições.

Tabela 8. Análise de variância e teste de médias das quatros fibras em função das cinco concentrações de glicerol

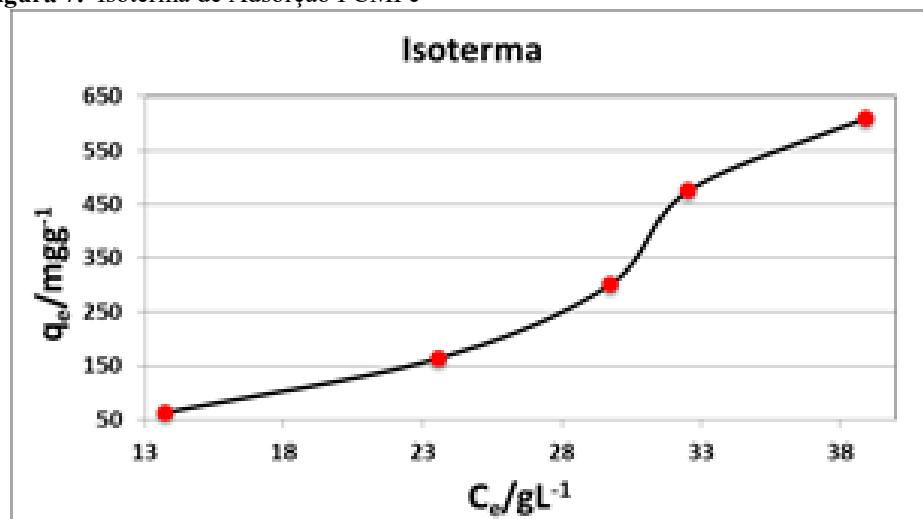
Fonte de variação	GL	F ¹	Fibras	Adsorção (%)	Concentração (%)	Adsorção (%)
Fibras (F)	3	121,73 **	FB	46,83 c	2	26,93 e
Concentração (C)	4	837,60 **	FP	43,87 d	4	47,97 d
F x C	12	168,59 **	FCM	48,64 b	6	53,42 c
Tratamento	19		FCMFe	53,01 a	8	53,94 b
Resíduo	40		-	-	10	61,43 a
Cv (%)		2,79				
Média Geral		48,09				

(1) valor de F, Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas, dentro da mesma avaliação, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ** representa significativo a 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey e Cv: coeficiente de variação, Fibra Bruta – FB, Fibra Purificada – FP, Fibra Carboximetilada – FCM e Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a FCMFe apresentou melhores resultados como bioissorvente de glicerol em relação às demais fibras analisadas, avaliou-se a capacidade de adsorção por meio de uma isoterma (Figura 7).

Figura 7. Isoterma de Adsorção FCMFe



Fonte: Elaborado pelo autor.

A isoterma da Figura 7 quantifica a quantidade adsorvida em percentagem por grama de fibra (x/m) /%/g, em função da concentração de glicerol na solução. Esse mesmo gráfico é

obtido quando se quantifica a adsorção do glicerol em massa do substrato por massa de fibra (x/m)mg/g.

A isoterma de adsorção apresentada na Figura 3 foi ajustada segundo os modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 3) (Figuras 8 e 9). Avaliando os coeficientes de correlação linear, 0,99586 para Langmuir e 0,9798 para Freundlich observa-se que os dois modelos se ajustaram aos dados experimentais, sendo o modelo de Freundlich ligeiramente superior.

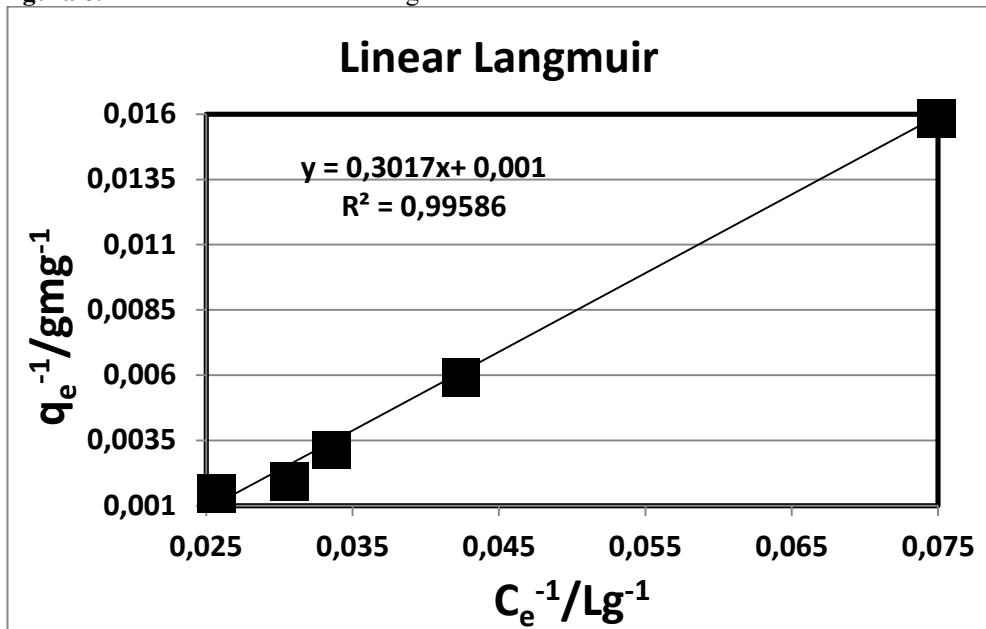
$$q_e = \frac{bQ_{\max}C_e}{1+bC_e} \quad (2)$$

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (3)$$

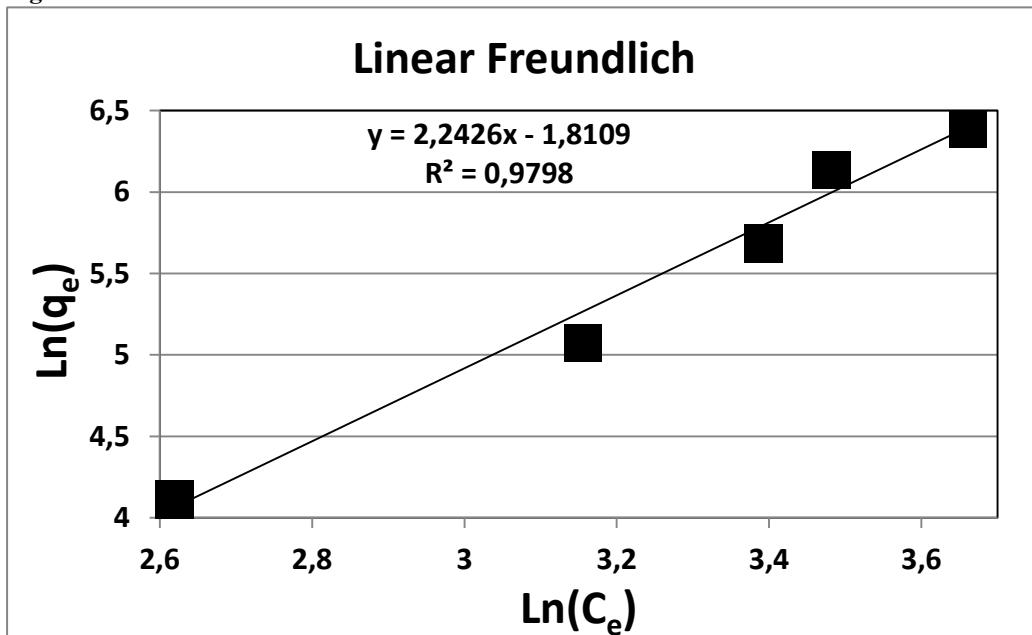
Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, b e n são constantes de adsorção relacionadas a energia livre de adsorção, Q_{\max} é a quantidade máxima adsorvida (saturação da superfície) e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio de adsorção.

Khoramzadeh; Nasernejad e Halladj (2013) citam em seu estudo de adsorção de mercúrio utilizando também como bioassorvente o bagaço de cana-de-açúcar que os dados de equilíbrio de adsorção também foram analisados pelos modelos Langmuir e Freundlich e ambos se adequaram aos dados experimentais.

Usando a isoterma de Langmuir para calcular a quantidade máxima de adsorção (Q_{\max}) temos que $1/Q_{\max}$ igual a 0,004, que é igual a $1/x/m=m/x=0,001$, considerando que adotou-se massa fixa de 0,5g de fibra temos que a quantidade máxima de glicerol adsorvido nas 0,5 g de fibra é igual a 500 mg de glicerol por grama de fibra. Ou seja, cada grama de fibra tem a capacidade máxima de adsorver 1000 miligramas (1g) de glicerol da água.

Figura 8. Isoterma linearizada de Langmuir

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9. Isoterma linearizada de Freundlich

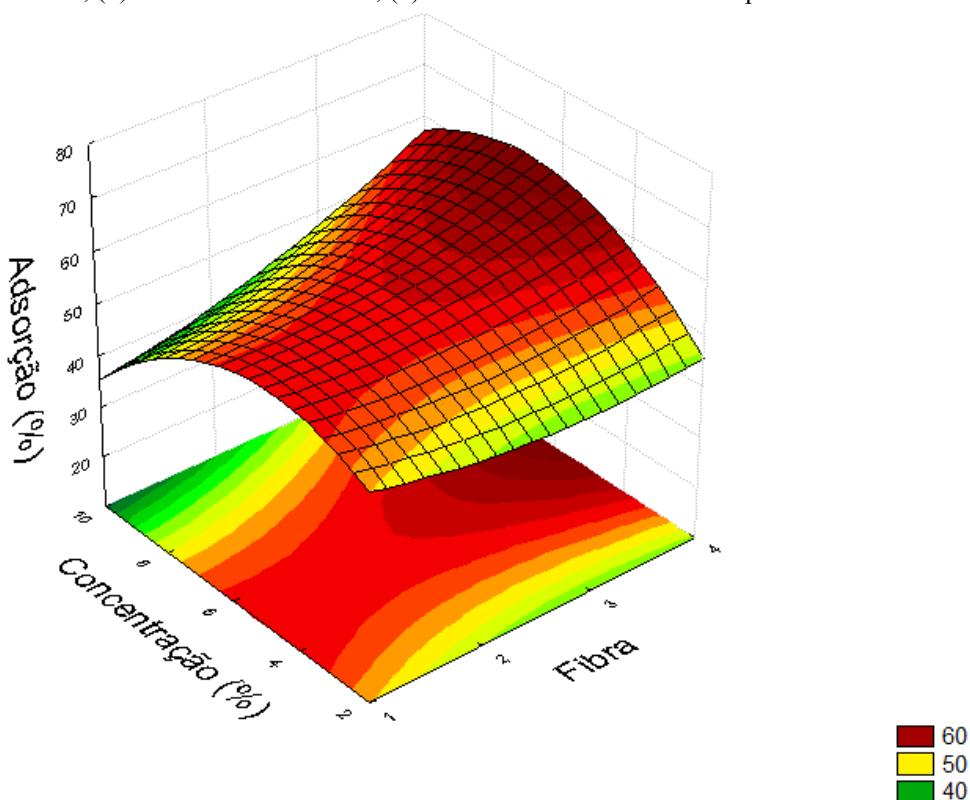
Fonte: Elaborado pelo Autor

Os efeitos simultâneos das variáveis concentração de glicerol e tipo de fibra na adsorção do glicerol podem ser melhores ilustrados e analisados a partir da representação 3D ou superfície de resposta do experimento, apresentada na Figura 10 e que demonstra efeitos mais marcantes para a FCMFe e na maior concentração de glicerol utilizada, que foi de 10%. Esta superfície reforça os dados mais linearizados da FCMFe quando comparada com as demais fibras, evidenciando que a fibra complexada com Fe^{2+} apresentou para as condições

experimentais de massa fixa de 0,5 g de fibra, temperatura ambiente 24°C e tempo de contato 24 horas melhores resultados na adsorção de glicerol.

Ahmad e Hasan (2016) utilizando nanocompósitos de poliacrilonitrilo (PAB) para adsorção de chumbo (Pb^{2+}) em solução aquosa, puderam identificar com maior precisão as interações e significâncias entre as variáveis pH, tempo de contato e temperatura nos processos a partir da superfície de resposta em 3D, afirmando inclusive que trata-se de uma visualização de resultados indispensáveis para a otimização de processos.

Figura 10. Superfície de Resposta – Experimento 1 – 4 Fibras X 5 Concentrações de Glicerol (1) Fibra Bruta; (2) Fibra Purificada; (3) Fibra Carboximetilada; (4) Fibra Carboximetilada e Complexada Fe



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.3 Experimento 2

O experimento para quantificação do efeito das fibras em função das concentrações de glicerol foi conduzido no delineamento inteiramente casualizado (DIC), esquema fatorial 4 x 4, constituído por quatro fibras: Fibra Bruta – FB, Fibra Purificada – FP, Fibra Carboximetilada – FCM e Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe e quatro temperaturas ambiente: 19, 21, 24, 24 e 26 °C com 2 repetições.

A Tabela 9 apresenta os resultados médios de adsorção para cada uma das fibras e suas respectivas condições experimentais, sendo os melhores resultados médios percentuais de adsorção identificados neste delineamento experimental para as fibras FCMFe (69,96%) e FCM (68,50%). A FCMFe novamente aparece com melhores resultados de adsorção quando comparadas às outras fibras, com 73,02% de adsorção à 24°C e um padrão de linearidade com o aumento da temperatura. A Figura 11 apresenta os resultados gráficos de adsorção das quatro fibras nas quatro temperaturas reacionais desenvolvidas neste trabalho.

Carmo (2013) ao analisar a influência da temperatura na biossorção de cromo hexavalente com as biomassas residuais de coco, jabuticaba e laranja encontrou melhores resultados também na faixa dos 25°C e para as três biomassas estudadas o aumento da temperatura demonstrou para algumas combinações padrões lineares e em outras combinações granulometria e concentração inicial da solução padrões não lineares tais quais identificados com as fibras deste estudo.

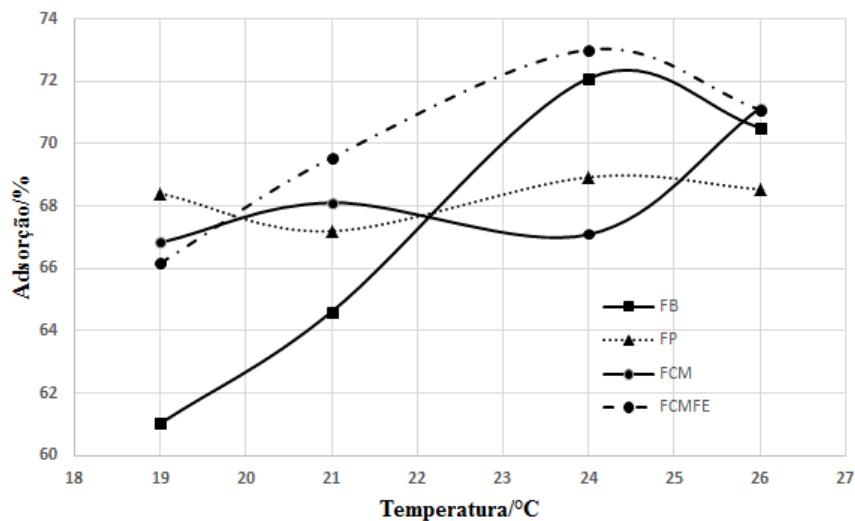
Tabela 9. Análise de variância e teste de médias das quatro fibras em função das quatro temperaturas ambientes.

Fonte de variação	GL	F ¹	Fibras	Adsorção (%)	Temperatura °C	Adsorção (%)
Fibras (F)	3	13,16 **	FB	67,06 c	19	67,32 b
Temperatura (T)	3	31,11 **	FP	68,27 bc	21	66,47 b
F x T	9	19,95 **	FCM	68,50 b	24	70,06 b
Tratamento	15		FCMFe	69,96 a	26	69,94 a
Resíduo	16		-	-	-	-
Cv (%)		1,35				
Média Geral		68,45				

⁽¹⁾ valor de F, Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas, dentro da mesma avaliação, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ** representa significativo a 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey e Cv: coeficiente de variação, Fibra Bruta – FB, Fibra Purificada – FP, Fibra Carboximetilada – FCM e Fibra Carboximetilada e Complexada com Ferro – FCMFe.

Fonte: Próprio Autor

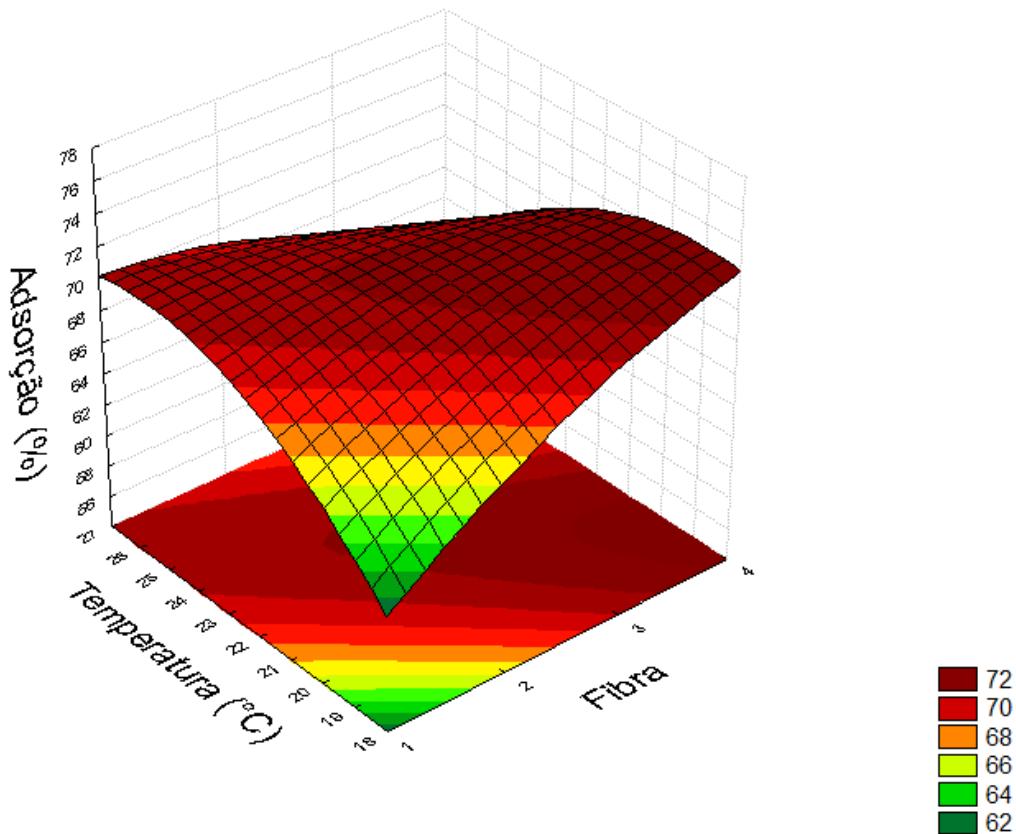
Figura 11. Adsorção % X Variação de Temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor.

A superfície de resposta gerada com os dados experimentais (Figura 12) apresenta áreas mais representativas na direção do aumento de temperatura com decaimento na região dos 26°C, ou seja, os melhores resultados para a capacidade adsorptiva podem ser alcançados em torno da temperatura de 24°C e também com a utilização da FCMFe. Alcântara²⁵ ao avaliar o efeito da temperatura no processo adsorptivo das fibras de pedúnculo seco de caju identificou resultados semelhantes no aumento da temperatura reacional de 25°C para 35°C e um decaimento quando a temperatura continuou em rampa de aquecimento, até alcançar 40°C.

Figura 12. Superfície de resposta – Experimento 2 - Fibra Bruta; (2) Fibra Purificada;(3) Fibra Carboximetilada; (4) Fibra Carboximetilada e Complexada Fe



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.4 Experimento 3

Baseado nos melhores resultados obtidos com a FCMFe nos ensaios anteriores, nesta etapa experimental apenas a FCMFe foi utilizada como bioassorvente, adotando massa fixa de 0,7 g, concentração inicial de glicerol de 2 % e as quatro temperaturas reacionais utilizadas nas etapas 2 e 3. O experimento para quantificação do efeito das fibras em função das concentrações de glicerol foi conduzido no delineamento inteiramente casualizado (DIC), esquema fatorial 4 x 4, constituído por quatro temperaturas: 19, 21, 24, 24 e 26 °C e cinco tempos de contato: 24, 36, 48, 60 e 72 horas, com 2 repetições (Tabela 10 e Figura 13).

Nas quatro temperaturas reacionais o aumento do tempo de contato refletiu em um aumento da adsorção média de glicerol, destaque para o melhor resultado de 84,73 % de adsorção na temperatura de 24 °C e 72 horas de tempo de contato. Além de apresentar o melhor resultado isolado, os processos adsorptivos conduzidos na temperatura de 24°C também se mostraram superiores quando comparados com as outras três condições de temperatura, apresentando adsorção média de 78,36%. Percebe-se que o aumento da temperatura reacional

contribui para melhores resultados de adsorção até a temperatura de 24 °C, havendo um pequeno decréscimo desta capacidade adsorptiva nas condições experimentais desenvolvidas a 26 °C.

Lodeiro *et al.* (2006) ao estudar a adsorção de cádmio e chumbo pela alga marinha *Cystoseira baccata* identificou também pequenas variações tendendo a diminuição da adsorção quando se fixou as condições experimentais e a temperatura reacional foi colocada em rampa de aquecimento entre 15 °C e 45 °C.

Os estudos de Witek-krowiak (2012) no processo adsorptivo utilizando os resíduos agroindustriais de girassol avaliou as temperaturas de 20-55 °C, obtendo melhores resultados na faixa intermediária, entre 25-30 °C e após estes resultados o aumento da temperatura influenciou negativamente a capacidade de adsorção do bioabsorvente, atribuída a danos estruturais no material.

Tabela 10. Análise de variância e teste de médias das quatro temperaturas em função dos tempos de contato com a solução de glicerol.

Fonte de variação	GL	F¹	Temperatura	Adsorção	Tempo de Contato	Adsorção
			° C	(%)	(Horas)	(%)
Temperatura (T)	3	190,53 **	19	74,73 d	24	70,17 e
Tempo (H)	4	1069,84 **	21	77,47 b	36	73,45 d
T x H	12	55,75 **	24	78,36 a	48	77,51 c
Tratamento	19		26	75,24 c	60	79,52 b
Resíduo	20		-	-	72	81,59 a
Cv (%)		0,52				
Média Geral		76,45				

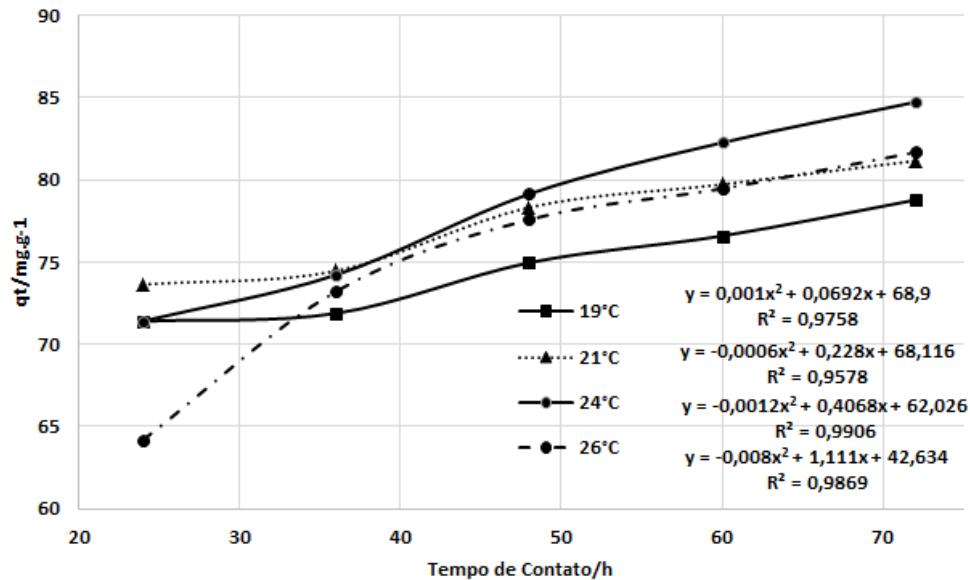
⁽¹⁾ valor de F, Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas, dentro da mesma avaliação, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ** representa significativo a 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey e Cv: coeficiente de variação. Fonte: Próprio Autor.

A adsorção inicial com temperatura de 26 °C mostrou-se inferior as demais temperaturas, porém a partir de 36 horas de tempo de contato a curva de adsorção se alinhava com as demais temperaturas reacionais.

A representação gráfica (Figura 13) dos percentuais adsorvidos em cada temperatura nos cinco tempos de contato além de reforçar as melhores condições do processo a 24°C apresenta uma tendência de equilíbrio, que pode vir a ser confirmada adotando-se mais dois ou três tempos de contato superiores a 72 horas, esperando que se alcance a saturação das fibras para adsorção de glicerol em meio aquoso. Sekhar *et al.* (2003) ao utilizar a biomassa de casca de raiz da salsaparrilha Indiana como bioabsorvente dos metais pesados Pb, Zr e Cr

em meio aquoso identificou o quanto o aumento do tempo de contato pode gerar melhores resultados, conseguindo inclusive remoção de 100 % dos metais aumentando o tempo de contato da biomassa com as soluções no intervalo de 15 a 180 minutos.

Figura 13. Tempo de Contato X Adsorção - FCMFe



Fonte: Elaborado pelo autor.

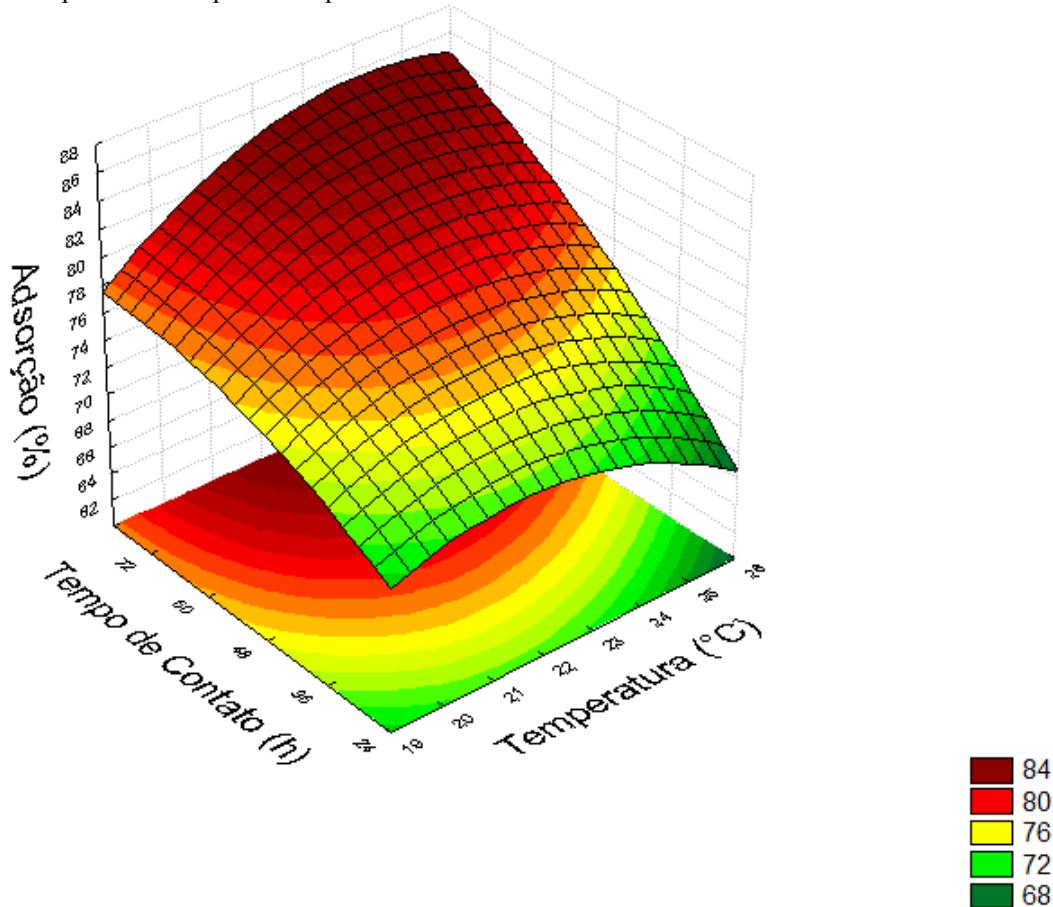
A relação entre as variáveis utilizadas estão representadas em formato tridimensional pela superfície de resposta apresentada na Figura 14, onde é possível verificar um pico em maior destaque na região representada pelas variáveis 24 °C e 72 horas de tempo de contato e um leve decaimento da superfície plotada na região representativa da temperatura de 26 °C. Esta diminuição do percentual deve ser investigada para determinar qual variável está sendo mais significativa, ou seja, se o aumento da temperatura para as condições experimentais está prejudicando as capacidades adsortivas ou se os resultados estão demonstrando o início da saturação do bioabsorvente.

Os resultados experimentais de Gusmão *et al.* (2012) identificaram processos adsorptivos similares utilizando o bagaço de cana succinilado como bioabsorvente de azul de metileno e violeta genciana em soluções aquosas, onde houve o efeito do tempo de contato pode ser comprovado como variável significativa com relação as taxas de remoção iniciais, diminuição da remoção e consequentemente a saturação da biomassa.

Jia *et al.* (2017) ao avaliar a remoção de corantes utilizando fibras de carbono produzidas a partir da biomassa *Cortaderia selloana*, um arbusto perene e abundante na América do Sul, identificou que há um aumento da adsorção quando se mantém temperatura

reacional constante e a concentração inicial é aumentada. De outra forma se a temperatura reacional é aumentada houve decaimento da capacidade adsorptiva.

Figura 14. Superfície de resposta – Experimento 3



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados experimentais comprovaram a significância dos fatores e a diferença entre as combinações propostas identificadas nas análises estatísticas, principalmente as variáveis temperatura e tempo de contato. O processo de adsorção do glicerol através das fibras de bagaço de cana-de-açúcar apresentou resultados promissores, em destaque para a fibra que passou por modificações superficiais e foi complexada com ferro, sendo identificadas capacidades adsorptivas superiores a 80% nesta fibra.

Os dados de adsorção baseados nos modelos matemáticos mais comuns (Langmuir e Freundlich) mostram que se enquadram bem nos dois modelos, com coeficiente de correlação

próximo de 1,00. Baseado no modelo de Langmuir, a quantidade máxima (Q_{max}) de adsorção de glicerol pelas fibras FCMFe foram estimadas em 1,00g por grama de fibra.

Os melhores resultados de adsorção de glicerol – 84,73% –foram alcançados com a fibra FCMFe na temperatura de 24 °C, 72 horas de tempo de contato, 0,7 g de massa de fibra em 5 ml de solução aquosa de glicerol a 2,0%.

REFERÊNCIAS

ADEBAYO, Matthew A. et al. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 268, p.43-50, mar. 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005>

AHMAD, Rais; HASAN, Imran. Optimization of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto PAB nanocomposite using response surface methodology. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s.l.], v. 6, p.116-129, dez. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.09.002>

ALCÂNTARA, Siumara Rodrigues. **Produção de pectinases por fermentação semi-sólida com bagaço do pedúnculo do caju: influência da atividade de água e fonte de nitrogênio.** 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agrícola, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008. Disponível em:
<http://www.deag.ufcg.edu.br/copeag/DISSERTACOES_E_TESES_PPGEA/DISSERTACAO/ARMAZENAMENTO/2008/SIUMARA_RODRIGUES_ALCANTARA.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2017.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** 2016. Disponível em:
<http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2017.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p.4239-4251, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>

BARRET, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. **Journal of the American Chemical Society**, 73: 373-379, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. **Biosorvente: uma opção alternativa para o tratamento de resíduo radioativo.** III Congresso Brasileiro Ctr2006/Gestão Ambiental E Desenvolvimento Sustentável: Resíduo-Desafio Brasileiro, Anais/CDRom. São Pedro SP, 2006.

BRASIL. Lei Federal nº 9.478, de 06 de agosto de 1997. **Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências,** Brasília, DF, 06 ago.1997. Disponível em: <http://www.planalto.-gov.br/ccivil_03/leis/19478.htm>. Acesso em: 18 abr 2016.

BRUNAUER, S.; Emmett, P.H.; Taylor, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. 60, 309-319, 1938.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CAPANEMA, Nádia Sueli Vieira et al. Superabsorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-PEG Hydrogels for Potential Wound Dressing Applications. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 87, p.100-38, ago. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.124>

CARMO, Taciana Soares do. **Biosorção de cromo hexavalente em cascas de frutas**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

CARPIO, Lucio Guido Tapia; SOUZA, Fábio Simone de. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 111, p.771-780, out. 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.015>

CARVALHO, Wender Santana *et al.* Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 35, n. 9, p.3913-3919, out. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.014>

CUNHA, Pablyana Leila Rodrigues da. **Desenvolvimento de polissacarídeos com ação terapêutica em osteoartrite**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em:
<http://repositorio.ufc.br/ri/bitstream/riufc/2279/1/2006_Te_Pab_Cunha.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2017.

ESCOBAR, José C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 13, n. 6-7, p.1275-1287, ago. 2009.
[http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014.](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014)

GAURAV, N. et al. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 73, p.205-214, jun. 2017.
[http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.070.](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.070)

GRANGEIRO, Rosa Virgínia Tavares. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**.2009. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712-725, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>

GUSMÃO, Karla Aparecida Guimarães *et al.* Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium studies. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 92, n. 3, p.967-974, mar. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.09.005>

HAFSHEJANI, Laleh Divband et al. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 95, p.101-111, out. 2016.
[http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035.](http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.035)

HASAN, M.m.; RAHMAN, M.m.. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 74, p.938-948, jul. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045>.

JAIN, Arpan; WEI, Yanzhang; TIETJE, Ashlee. Biochemical conversion of sugarcane bagasse into bioproducts. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 93, p.227-242, out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.015>

JCPDS, PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2002.

JIA, Zhigang et al. Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 229, p.285-292, mar. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.059>

KHAN, T. M. Y. et al. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840-851, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>

KHORAMZADEH, E.; NASERNEJAD, B.; HALLADJ, R. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.266-269, mar. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.004>

KNOTHE, Gerhard et al. Biodiesel fuels. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 58, p.36-59, jan. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>.

LODEIRO, P. et al. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 142, n. 2, p.264-273, jul. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.001>

LOPES, Fernanda F. M. et al. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.316-321, mar. 2011. FapUNIFESP. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662011000300014>

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica.** 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2013.

MARIN, Priscila et al. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 1, p.59-68, mai. 2014. <https://doi.org/10.22409/engevista.v17i1.542>

MARTINEZ, Cibele Marisa Franco. **Obtenção e caracterização de materiais absorventes através da carboximetilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana-de-açúcar.** 1996. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Biocombustíveis.** 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biocombustiveis>> Acesso em: 18 abr. 2016.

MOTA, Cláudio J. A.; SILVA, Carolina X. A. da; GONÇALVES, Valter L. C.. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.639-648, mar. 2009.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>

NARWAL, S. K.; GUPTA, R. Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase. **Biotechnology Letters**, v. 35, p. 479-490, 2013.<https://doi.org/10.1007/s10529-012-1116-z>

NITAYAVARDHANA, Saoharit; KHANAL, Samir Kumar. Biodiesel-derived crude glycerol bioconversion to animal feed: A sustainable option for a biodiesel refinery. **Bioresource Technology**, v.102, p. 5808-5814, fev. 2011.<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.058>

OLIVEIRA, Fernando C. de; COELHO, Suani T.. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 75, p.168-179, ago. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>.

REIS, M.h.m.; CARDOSO, V.l.. Biodiesel production and purification using membrane technology. **Membrane Technologies For Biorefining**, [s.l.], p.289-307, 2016. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100451-7.00012-8>.

ROCHA, George Jackson de Moraes *et al.* Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.663-670, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.10.018>

SEGAL, L. *et al.* 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Text. Res.** 29, 786–794.
<https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SEKHAR, K Chandra *et al.* Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 68, n. 1-4, p.37-45, jan. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00047-9)

SHARMA, Yogesh; PARNAS, Richard; LI, Baikun. Bioenergy production from glycerol in hydrogen producing bioreactors (HPBs) and microbial fuel cells (MFCs). **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 36, n. 6, p.3853-3861, mar. 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.040>.

SILVA, Leandro G. da et al. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 168, n. 2, p.620-628, abr. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.040>

STATSOFT, INC. Statistica (data analysis software system), version 7. 2007.
www.statsoft.com.

UNICA (São Paulo). **Seminário Internacional do Açúcar reafirma papel decisivo do Brasil como principal abastecedor do mercado mundial.** 2016. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/na-midia/23297276920334804993/seminario-internacional-do-acucar-reafirma-papel-decisivo-do-brasil-como-principal-abastecedor-do-mercado-mundial/>>. Acesso em: 11 fev. 2017.

VARÃO, Leandro Henrique Ribeiro. **Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando lignina sulfonada e nanopartículas magnéticas funcionalizadas como catalisadores heterogêneos.** 2017. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

VASQUES, Érika de Castro. **Adsorção de Glicerol (mono e diglicerídeos) presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja.** 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VELJKOVIĆ, Vlada B.; BANKOVIĆ-ILIĆ, Ivana B.; STAMENKOVIĆ, Olivera S.. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 49, p.500-516, set. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.

WITEK-KROWIAK, Anna. Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu²⁺ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 192, p.13-20, jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.075>

YEO, Jun-seok; SEONG, Dong-wook; HWANG, Seok-ho. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 31, p.80-85, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.010>

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **Biofuels, Bioprod. Biorefin.**, v. 6, p. 465-482, 2012. <https://doi.org/10.1002/bbb.1331>