



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO POR
MEMBRANAS E DE ADSORÇÃO NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL**

MAGNO JOSÉ ALVES

Uberlândia - MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE FILTRAÇÃO POR
MEMBRANAS E DE ADSORÇÃO NA PURIFICAÇÃO DE
BIODIESEL

Magno José Alves

Orientadoras:

Profª. Miria Hespanhol Miranda Reis

Profª. Vicelma Luiz Cardoso

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Uberlândia - MG

2015

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

A474a

2015

Alves, Magno José, 1982-

Avaliação dos processos de filtração por membranas e de adsorção
na purificação de biodiesel / Magno José Alves. - 2015.

138 f. : il.

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.

Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

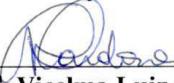
1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Purificação - Teses. 3.
Separação de membrana - Teses. 4. Ultrafiltração - Teses. I. Reis, Miria
Hespanhol Miranda. II. Cardoso, Vicelma Luiz. III. Universidade
Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO DE MAGNO JOSÉ ALVES SUBMETIDA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 20/10/2015.

BANCA EXAMINADORA:

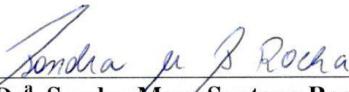

Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora (FEQUI/UFU)


Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso
Co-Orientadora (FEQUI/UFU)


Prof^a. Dr^a. Miriam Maria de Resende
(FEQUI/UFU)


Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(FEQUI/UFU)


Prof^a. Dr^a. Grasiele Scaramal Madrona
(DAL/UEM)


Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Santana Rocha
(DECH/UFES)

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida por terem me dado sabedoria para escolher os melhores caminhos, força para não desistir e saúde para a realização deste trabalho;

A minha mãe, Luzia, pelo carinho, amor, compreensão, renúncia e dedicação, por tudo, sei que jamais conseguiria chegar até aqui se não fosse todo seu empenho. Ao meu pai, Antônio (*in memorian*), exemplo maior a ser seguido, que em momentos difíceis recorri a sua sabedoria. De sua existência resta comigo a lembrança, a saudade imensa, o exemplo e o eterno agradecimento, além do pesar por não poder abraçá-lo agora e partilhar da alegria da tarefa cumprida. Mas você ainda vive em meu coração;

A minha sobrinha Camila por todo o amor, a meu irmão Alisson e a minha tia Marilda pelo apoio;

A minha namora, Camila, pela dedicação, amor e companheirismo;

Ao meu irmão Leyser Rodrigues Oliveira, um irmão unido não por laços de sangue, mas sim pelo mesmo coração, a quem não possuo palavras para agradecer e sua esposa, Jussara Maria Silva Rodrigues Oliveira, mulher a qual tenho total admiração e seu filho Theo;

A minha querida amiga Kelma, pelo total apoio nesta jornada em Uberlândia;

Aos meus amigos de Formiga (verdadeira família), sempre juntos;

As minhas orientadoras, Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso e Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis, que nunca restringiram suas orientações ao simples direcionamento da pesquisa, além da paciência, tolerância e compreensão nas horas difíceis;

Aos professores da banca examinadora Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho (PPGEQ/UFU), Prof^a. Dr^a. Grasiele Scaramal Madrona (DAL/UEM), Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Santana Rocha (DECH/UFES) e a Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori (PPGEQ/UFU) pelas críticas e sugestões apresentadas, e em especial a Prof^a. Dr^a. Miriam Maria de Resende (PPGEQ/UFU) pela ajuda em todas as etapas deste trabalho, além de sua grande contribuição na banca examinadora;

A Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU) pela oportunidade de realização do Curso de Mestrado;

A CAPES, o CNPQ, a VALE S. A. e a FAPEMIG pelo apoio financeiro;

Aos professores da FEQ que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, contribuindo com informações valiosas para a realização deste estudo. Em especial ao meu amigo Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde;

Aos meus amigos de laboratório, que de forma direta ou indireta contribuíram para o meu crescimento profissional: Mauriele, Fran, Zé, Felipe, Carla, Janaína, Rafael, Wesley, Thiago, Betânia, Líbia, Maria Inês, Marcela, Bruna, Larissa, Taciana, Thais, Thamayne, Henrique, Fernanda e Alex, obrigado pelos ensinamentos, ajuda e amizade e aos alunos de graduação Alessandro, Iara e Ricardo, pela ajuda prestada na condução deste trabalho, e em especial ao meu amigo Ícaro, pelo auxílio nas diversas etapas deste trabalho;

Aos funcionários da FEQ: Lúcia, Cléo, Roberta, Cecília e Silvino pela colaboração;

Ao Flamengo maior e eterna paixão.

MUITO OBRIGADO...

A Leyser Rodrigues Oliveira,
meu irmão, que sempre acreditou nessa
conquista e a quem não tenho palavras
para agradecer

OFEREÇO

Aos meus pais, Antônio (*in memoriam*) e Luzia, que com simplicidade e humildade sempre souberam dar o carinho e o apoio necessários à jornada da minha vida

DEDICO

“A vida me fez Flamengo, e eu
fiz do Flamengo a minha vida”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBEJTIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Biodiesel	4
3.1.2 Definição e matérias-primas.....	4
3.1.3 Produção do biodiesel.....	5
3.1.4 Reação de transesterificação.....	7
3.1.5 Purificação do biodiesel.....	10
3.1.6 Leis e resoluções.....	11
3.2 Processos de separação por membranas	14
3.2.1 Polarização de concentração e <i>fouling</i>	17
3.2.2 Processos de purificação de biodiesel por membranas.....	19
3.3 Adsorção	22
3.3.1 Equação de pseudo-primeira ordem	22
3.3.2 Equação de pseudo-segunda ordem.....	23
3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula	24
3.3.4 Isoterma de Freundlich	25

3.3.5 Isoterma de Langmuir.....	26
3.3.6 Adsorção em leito fixo	27
3.3.7 Processos de purificação de biodiesel por adsorventes	29
CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 Matérias-primas e reagentes	31
4.2 Biodiesel utilizado nos experimentos com membranas.....	32
4.2.1 Síntese metílica do biodiesel	32
4.2.2 Síntese etílica do biodiesel	34
4.2.3 Rendimento.....	34
4.3 Membranas utilizadas na purificação do biodiesel	34
4.3.1 Ensaios de micro e ultrafiltração	35
4.3.2 Ensaios com adição de água no biodiesel.....	37
4.3.3 Limpeza do módulo experimental e das membranas.....	38
4.4 Purificação por lavagens com água destilada	39
4.5 Caracterização do biodiesel	39
4.5.1 Índice de acidez	39
4.5.2 Teor de água	40
4.5.3 Viscosidade.....	41
4.5.4 Massa específica	42
4.5.5 Teor de éster	43
4.5.6 Glicerina livre	44
4.6 Purificação por adsorventes.....	46
4.6.1 Biodiesel utilizado nos experimentos de adsorção	46
4.6.2 Adsorventes alternativos.....	46
4.6.3 Caracterização dos adsorventes	53
4.6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.6.3.2 Análises termogravimétricas	53

4.6.3.3 Difração de raios X (DRX).....	54
4.6.3.4 Distribuição granulométrica	54
4.6.3.5 Densidade aparente.....	54
4.6.3.6 Densidade <i>bulk</i>	55
4.6.3.7 Densidade real	56
4.6.4 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em batelada....	56
4.6.5 Cinéticas de adsorção em batelada	57
4.6.6 Isotermas de adsorção.....	58
4.6.7 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em leito fixo ..	59
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Matéria-prima utilizada para produção de biodiesel	60
5.1.1 Rendimento.....	61
5.2 Processos de membranas	62
5.2.1 Processos de filtração de biodiesel etílico por membranas de microfiltração	62
5.2.2 Processos de filtração de biodiesel metílico por membranas de micro e ultrafiltração...	69
5.2.3 Experimentos com adição contínua de água em membranas de ultrafiltração.....	75
5.2.4 Comparativo de todos os experimentos com membranas	77
5.3 Purificação por adsorventes.....	79
5.3.1 Caracterização físico-química dos adsorventes	79
5.3.1.1 Distribuição granulométrica	79
5.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	81
5.3.1.3 Teor de cinzas	82
5.3.1.4 Difração de Raios X (DRX)	82
5.3.1.5 Análises termogravimétricas	83
5.3.2 Experimentos em batelada para purificação de biodiesel por adsorventes	87
5.3.2.1 Purificação de biodiesel por adsorventes	87
5.3.2.2 Cinéticas de adsorção	89

5.3.2.3 Isotermas de adsorção.....	94
5.3.3 Leito fixo	100
5.3.3.1 Densidade aparente, real e <i>bulk</i>	100
5.3.3.2 Curva de “ <i>Breakthrough</i> ”.....	101
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	104
6.1 Membranas	104
6.2 Adsorventes	105
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABAHOS FUTUROS	107
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo do biodiesel.....	6
Figura 2 – Reação de transesterificação.	8
Figura 3 - Tipos de catálise para reação de transesterificação.	9
Figura 4 - Separação por membranas.	15
Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas.	16
Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial.	17
Figura 7 - Variação do fluxo em função do tempo devido à polarização de concentração e ao <i>fouling</i>	18
Figura 8 – Esquema do possível processo de filtração de biodiesel por membranas.....	20
Figura 9 – Curva de ruptura.....	27
Figura 10 - Reator utilizado na produção de biodiesel.....	33
Figura 11 - Separação por decantação biodiesel e glicerina.....	33
Figura 12 - Esquema da unidade piloto batelada de filtração por membranas.....	36
Figura 13 - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo.....	36
Figura 14 – Adsorventes utilizados na purificação de biodiesel.	47
Figura 15 – Sistema operacional para sorção em batelada.	56
Figura 16 – Leito fixo. a) leito antes do início do ensaio; b) leito em regime constante na realização do ensaio.....	59
Figura 17 - Fluxos de permeado de biodiesel etílico, na membrana de 0,22 μm a uma pressão transmembrana de 0,5 bar com e sem adição de água, utilizando o processo de filtração perpendicular.	63
Figura 18 - Fluxos de permeado de biodiesel etílico, na membrana de 0,05 μm a uma pressão transmembrana de 2,5 bar com e sem adição de água, utilizando o processo de filtração perpendicular.	63
Figura 19 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana polimérica de 0,22 μm a uma pressão transmembrana de 0,5 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração perpendicular.	69

Figura 20 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana polimérica de 0,05µm a uma pressão transmembrana de 2,5 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração perpendicular.....	70
Figura 21 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana cerâmica de 5 kDa a uma pressão transmembrana de 4 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração tangencial.....	71
Figura 22 - Fluxos de permeado de biodiesel metílico nas membranas cerâmicas de 5 kDa e 20 kDa, a uma pressão transmembrana de 4 bar, com adição contínua de água e utilizando o processo de filtração tangencial.....	76
Figura 23 - Comparação da remoção de glicerina com as diferentes membranas propostas para biodiesel metílico (M) e etílico (E) e com adição de diferentes percentuais de água.	78
Figura 24 – Distribuição acumulativa obtida por peneiramento para o bagaço de cana de açúcar.	79
Figura 25 – Distribuição acumulativa obtida por peneiramento para o bagaço de cana de açúcar explodido.	80
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: (a) bagaço de cana; (b) bagaço de cana explodido e (c) cinzas de bagaço de cana.	81
Figura 27 – Difratograma das amostras de bagaço de cana de açúcar, bagaço de cana de açúcar explodido e cinzas de bagaço de cana de açúcar.	83
Figura 28 – Curvas TG e DTG do bagaço de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20 °C.....	84
Figura 29 – Curvas TG e DTG do bagaço explodido de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20°C.....	84
Figura 30 – Curvas termogravimétricas (TG) do bagaço de cana de açúcar e bagaço explodido de cana de açúcar com taxa de aquecimento de 5°C.....	86
Figura 31 – Curvas TG e DTG das cinzas de bagaço de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20 °C.....	86
Figura 32 – Influência do tempo de adsorção na remoção de glicerina.	90
Figura 33 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-primeira ordem.	91

Figura 34 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	91
Figura 35 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de difusão intrapartícula.....	92
Figura 36 - Comparaçao da remoção de glicerina variando a temperatura e a porcentagem do adsorvente.....	95
Figura 37 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 30°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.	96
Figura 38 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 40°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.	96
Figura 39 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 45°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.	97
Figura 40 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 30°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.	97
Figura 41 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 40°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.	98
Figura 42 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 45°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.	98
Figura 43 – Curva de <i>Breakthrough</i> , C/C_0 vs tempo.....	101
Figura 44 – Curva de <i>Breakthrough</i> , C/C_0 vs volume.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel.....	13
Tabela 2 - Principais processos de separação por membranas	16
Tabela 3 – Características físicas da resina Amberlite XAD [®] -2	48
Tabela 4 – Características físicas do polímero PVA	50
Tabela 5 – Características físicas do polímero Acetato de Celulose	51
Tabela 6 – Características físicas da Quitosana.....	51
Tabela 7 – Características físicas da Polisulfona.....	52
Tabela 8 – Características físicas do Magnesol [®]	52
Tabela 9 - Caracterização dos lotes de óleo de soja utilizados como matérias-primas.....	60
Tabela 10 - Caracterização do biodiesel etílico cru, lavado e permeado e fluxo final estabilizado	65
Tabela 11 - Caracterização do biodiesel metílico cru, lavado e permeado nas membranas de micro e ultrafiltração e fluxo final estabilizado.....	73
Tabela 12 - Caracterização do biodiesel metílico cru, lavado e permeado nas membranas de ultrafiltração com adição contínua de água e fluxo final estabilizado	77
Tabela 13 – Diâmetros médio de Sauter calculados para o bagaço de cana e o bagaço de cana explodido	80
Tabela 14 - Caracterização do biodiesel contaminado, lavado e purificado por adsorventes ..	88
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de glicerina por bagaço de cana de açúcar nas concentrações de 0,1 e 3,0% em peso	93
Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de glicerina livre presente no biodiesel	99
Tabela 17 – Abertura de peneira em que foi separado a fração da amostra, densidade aparente, real e <i>bulk</i> do bagaço de cana de açúcar	101

LISTA DE SÍMBOLOS

k_1 - constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 - constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

k_i - constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

q_e - quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t - concentração de adsorbato no adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t (min)

h - taxa de adsorção inicial ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

I - constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1})

C_e - concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})

k_F - coeficiente de adsorção para o modelo Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]

n_F - constante de Freundlich relacionada com a intensidade da adsorção (-)

q_{max} - constante de Langmuir relacionada com a capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1})

b - constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1})

X_b - capacidade do adsorvente em coluna (g g^{-1})

V_b - volume de *breakthrough* (mL)

ρ_c - massa específica do adsorvente em coluna (g cm^{-3})

V_{ads} - volume ocupado pelo adsorvente na coluna (cm^3)

T_t - tempo equivalente a capacidade total da coluna (min)

T_r - tempo de ruptura (min)

T_u - tempo útil da coluna (min)

$m_{\text{biodiesel}}$ - quantidade de biodiesel cru após a reação de transesterificação (g)

$m_{\text{óleo}}$ - quantidade de óleo utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação (g)

J_{perm} - fluxo de permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

m_p - massa de permeado (kg)

A - área de permeação da membrana (m^2)

$\sum A$ - área total dos picos entre C14 e C24:1 (-)

A_{EI} - área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila (-)

C_{EI} - concentração da solução de heptadecanoato de metila (mg mL^{-1})

V_{EI} - volume da solução de heptadecanoato de metila utilizada (mL)

m - massa da amostra (mg)

G_l - porcentagem de glicerina livre na amostra (% m m^{-1})

a_g - coeficiente angular da curva de calibração do método (-)

A_g - área do pico de glicerol (-)

A_{e1l} - área do pico do padrão interno n°1 (Butanotriol) (-)

b_g - coeficiente linear da curva de calibração do método (-)

M_{e1l} - massa do padrão interno n° 1 (Butanotriol) (mg)

TC - teor de cinzas (%)

W_c - peso do cadiño (g)

W_1 - peso da amostra mais o cadiño (g)

W_2 - peso das cinzas mais o cadiño (g)

\bar{D} - diâmetro médio de Sauter (mm)

Δ_{si} - fração mássica de partículas (-)

D_i - diâmetro médio da faixa (mm)

ρ_{ap} - densidade aparente (g cm^{-3})

m_{sol} - massa sólidos (g)

V_p - volume picnômetro (mL)

V_e - volume éter (mL)

R^2 - coeficientes de determinação (-)

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível que pode ser utilizado como substituto ao diesel de petróleo. Uma das etapas críticas do processo de produção do biodiesel é a sua purificação, a qual, normalmente é realizada por lavagens sucessivas com água limpa. Este processo, além de dispendioso, resulta na geração de um volume considerável de efluente a ser tratado posteriormente. Desta forma, o objetivo principal desta pesquisa foi avaliar os processos de separação por membranas e de adsorção na purificação de biodiesel. A primeira etapa deste trabalho consistiu na produção do biodiesel, via rotas etílicas e metílicas, tendo como matéria-prima óleo de soja refinado. O biodiesel foi então purificado pela metodologia convencional, lavagem com água pura, e por processos utilizando membranas, sendo então avaliada a eficiência de membranas poliméricas de microfiltração e membranas cerâmicas de ultrafiltração. Foram utilizadas membranas poliméricas planas de microfiltração, mistas de éster de celulose de diâmetro de poro de 0,22 μm , e de polietersulfona de diâmetro de poro de 0,05 μm , além de membranas de ultrafiltração tubulares cerâmicas, de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, de 5 kDa e 20 kDa. As membranas poliméricas foram avaliadas em um módulo que utiliza o princípio da filtração perpendicular, já as membranas cerâmicas foram testadas em módulo que utiliza filtrações tangenciais. Todos os experimentos com membranas foram realizados em temperatura ambiente. Os experimentos de microfiltração foram realizados em pressões transmembranas de 0,5 bar para a membrana de 0,22 μm e 2,5 bar para a membrana de 0,05 μm . Os experimentos com membranas de ultrafiltração foram realizados a uma pressão transmembrana de 4 bar. Estas pressões foram escolhidas com base em testes preliminares. O desempenho das membranas foi avaliado pela capacidade de retenção de glicerina e pelos valores de fluxos permeados após a estabilização. Além das filtrações de biodiesel cru, testes adicionais foram realizados com a adição de pequenos volumes de água ao biodiesel cru. Água desionizada foi adicionada à amostra de biodiesel nas proporções de 0,1 e 0,2% em peso. O teor de glicerina livre foi reduzido em todas as filtrações realizadas. Entretanto, entre as membranas testadas, o nível exigido de glicerina livre (0,02% em peso) foi alcançado com a membrana de 5 kDa. A adição de pequenos volumes de água (0,1% e 0,2% m/m) acarretou em um aumento significativo na remoção de glicerina livre enquadrando o biodiesel na legislação. Além da purificação por membranas, a lavagem a seco foi avaliada para purificação de biodiesel. Em uma segunda etapa, foram utilizados 9 adsorventes alternativos (Amberlite XAD[®]-2; bagaço de cana de açúcar; bagaço de cana de açúcar explodido; cinzas de bagaço; PVA; PVA sulfonado; Acetato de Celulose; Quitosana e Polisulfona) e um comercial (Magnesol[®] D-60) para remoção de glicerina presente no biodiesel. Os resultados demonstraram que apenas PVA não foi eficiente em reduzir o teor de glicerina aos valores estipulados pela legislação (0,02% em massa), sendo que o bagaço de cana de açúcar *in natura* apresentou melhores resultados, em termos de remoção de glicerina. A utilização dos adsorventes alternativos não alterou os parâmetros densidade, viscosidade e índice de acidez do biodiesel. Os dados cinéticos experimentais, do melhor adsorvente, se ajustaram melhor aos modelos de difusão intrapartícula e pseudo-segunda ordem, o que indica que o fator limitante da velocidade de difusão pode ser a transferência de massa e a quimissorção. Assim, os métodos alternativos testados de purificação de biodiesel se mostraram processos eficientes e com impacto ambiental.

Palavras chave: reação de transesterificação, purificação de biodiesel, lavagem de biodiesel, processo com membrana, microfiltração, ultrafiltração, lavagem a seco, adsorção.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel that can be used as a substitute for petroleum diesel. One of the critical stages of the biodiesel production process with respect to its purification, which is usually performed by successive washes with clean water. This process, besides being expressive, results in the generation of a considerable amount of effluent to be treated later. Thus, the main objective of this research was to evaluate the process of membrane separation and adsorption process in Biodiesel purification. The first stage of this work consisted in the production of biodiesel via ethylic and metílicas routes, using refined soybean oil. As a raw material the biodiesel was then purified by conventional methods, washing with pure water, and processes using membranes. Then the effectiveness of polymeric microfiltration membranes and ultrafiltration membranes in biodiesel purification. Was evaluated flat polymeric microfiltration membranes were used, 0.22 μm pore diameter of cellulose ester, and polyethersulfone 0.05 μm pore diameter, and ceramic tubular ultrafiltration membranes, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 5 kDa and 20 kDa. Polymeric membranes were evaluated in a module that uses the principle of the perpendicular filtration, whereas ceramic membranes were tested using tangential filtration module. All membrane experiments were performed at room temperature. The microfiltration experiments were performed in two transmembrane pressures 0.5 bar to the membrane of 0.22 μm and 2.5 bar for the membrane of 0.05 μm . For the experiments performed using ultrafiltration membrane, the transmembrane pressure was set at 4 bar. These pressures were chosen based on preliminary tests. The performance of the membranes was evaluated by glycerin retention capacity and the permeate flow values after stabilization. Besides filtration of the crude biodiesel, additional tests were performed with the addition of small volumes of water to the crude biodiesel. Deionized water was added to the biodiesel sample in weight proportions of 0.1 to 0.2%. The free glycerol content was reduced in all filtrations. However, between the membranes tested, the level of free glycerin (0.02 wt%) was achieved with the 5 kDa membrane. The addition of small amounts of water resulted in a significant increase in removal of free glycerin required by biodiesel legislation. In addition to the purification by membranes cleaning was evaluated for biodiesel purification. 9 alternative adsorbents were used (Amberlite XAD[®]-2; sugarcane bagasse, sugarcane bagasse blown sugar, bagasse ash; PVA; sulfonated PVA, cellulose acetate, chitosan and Polysulfone) and commercial (Magnesol[®] D 60) for removal of glycerin present in the biodiesel. The results showed that only PVA was not effective in reducing the glycerine level values stipulated by legislation (0.02 weight %), and sugar cane bagasse in natura showed the best results in terms of removing glycerin. The use of alternative adsorbents did not change the parameters density, viscosity and acid number of the biodiesel. The experimental kinetic data obtained for the best adsorbent were adjusted to intraparticle diffusion models and pseudo-second order, which indicates that the limiting factor for the rate of diffusion can be mass transfer and chemisorption. Thus, alternative methods of purification of biodiesel were efficient processes with relative low cost and low environmental impact.

Keywords: transesterification reaction, biodiesel purification, biodiesel washing process with membrane microfiltration, ultrafiltration, dry cleaning, adsorption.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A iminente escassez dos combustíveis fósseis, aliada aos aspectos ambientais de sua utilização, têm incentivado a busca por fontes alternativas de energia menos impactantes ao meio ambiente. Dentre estas fontes, os biocombustíveis têm se destacado cada vez mais, visto a necessidade de sua utilização na substituição, total ou parcial, aos combustíveis tradicionais, seja no setor industrial ou no setor de transportes. Desta forma, a produção mundial de combustíveis oriundos de fontes renováveis tem se intensificado (BASHA et al., 2009). Nesse cenário o Brasil ocupa lugar de destaque, pois o etanol está sendo utilizado com fonte energética a algumas décadas. Outro biocombustível que está se destacando, seja no mercado nacional ou internacional, é o biodiesel.

Existem na literatura relatos da utilização de óleos e gordura, de origem animal ou vegetal, como fonte de energia desde o fim do século XIX. Prova disso, é o fato de que Rudolf Diesel (1858 – 1913) inventor dos motores a combustão interna por compressão, mais conhecidos como motores a diesel, teve muito interesse na utilização deste tipo de combustível, realizando inclusive experimentos com óleos vegetais em sua invenção (KNOTHE et al., 2006). Entretanto, o baixo custo e a grande disponibilidade do petróleo na época, acabou resultando na sua utilização nestes motores, e, com isso outros tipos de combustíveis foram deixados de lado (SHAY, 1993).

Com a Segunda Guerra Mundial, em meados do século XX, foi retomada a utilização dos óleos vegetais puros, assim como seus derivados, como combustíveis para motores de combustão por compressão (MA et al., 1998). Entretanto, a utilização direta de óleos vegetais como combustível acarreta diversos problemas operacionais, tais como a formação de depósitos em partes do motor e o entupimento dos bicos injetores. Vale ressaltar ainda, que a maiorias dos motores utilizados atualmente foram projetados para trabalharem com combustíveis com viscosidades inferiores a dos óleos vegetais. Assim, o biodiesel surge como uma boa alternativa para a substituição total ou parcial ao óleo diesel oriundo do petróleo, visto que esse biocombustível possui características semelhantes ao combustível fóssil (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel trata-se de um combustível renovável e ambientalmente correto que pode ser utilizado em motores a diesel. O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos oriundos da reação dos triglicerídeos, presentes em óleos e gorduras, com um álcool de cadeia

curta na presença de um catalisador (DORADO et al., 2004). Se comparado aos combustíveis de origem fóssil, o biodiesel apresenta inúmeras vantagens, tais como, menor emissão de compostos contaminantes para a atmosfera (não liberação de SO₂, por não conter enxofre), se tratar de um combustível renovável, ser biodegradável e possuir capacidade lubrificante, além de possuir características muito semelhantes ao diesel de petróleo, o que viabiliza sua utilização (OLIVEIRA, 2004).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira pela Lei 11.097/2005, lei essa que instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, como órgão regulador de todo o biodiesel comercializado no território nacional. A ANP em sua resolução 45/2014 define que o biodiesel deverá ser adicionado ao diesel de petróleo na proporção de 7% em volume, antes do consumo final (BRASIL, 2005; BRASIL, 2014).

Normalmente, o biodiesel é obtido pela reação de transesterificação entre óleos com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. A reação tem como produtos principais duas fases, uma rica em ésteres (biodiesel) e outra rica em glicerina, sendo a separação destas fases realizadas por decantação. A fase superior, constituída principalmente por biodiesel, deve ainda ser purificada, a fim de remover quantidades vestigiais de contaminantes, tais como glicerina, álcool, catalisador, acilgliceróis, sabões, dentre outros. A presença dessas impurezas reduz a qualidade do biodiesel e influencia negativamente o desempenho do motor.

O processo de purificação convencional emprega sucessivas etapas de lavagem com água limpa. Este processo consome grandes quantidades de água e, consequentemente, gera grandes volumes de águas residuais a serem tratadas antes da reutilização ou destinação adequada, além de alguns problemas operacionais, como por exemplo a formação de emulsões. Alternativamente, glicerina e outros contaminantes podem ser removidos da fase éster através do emprego de processos de lavagem a seco ou de separação por membranas (ALVES et al., 2013; DIAS et al., 2014; STOJKOVIC et al., 2014). Estas tecnologias alternativas apresentam inúmeras vantagens se comparadas a metodologia convencional, como melhor qualidade do combustível, a não geração de efluentes, a integração de processos mais fáceis e um menor tempo de operação. Assim, neste estudo serão avaliados processos de separação por membranas e lavagem a seco com a utilização de adsorventes para purificação de biodiesel.

CAPÍTULO 2

OBEJTIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a utilização do processo de separação por membranas e do processo de lavagem a seco, com a utilização de adsorventes alternativos, na purificação de biodiesel, visando atender a resolução ANP 45/2014.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Produzir biodiesel por catálise básica via rotas metílicas e etílicas para posteriores processos de purificação;
- ✓ Avaliar a utilização de processos de separação por membranas na remoção de glicerol do biodiesel, utilizando membranas de diferentes materiais e porosidades, bem como diferentes pressões transmembranas;
- ✓ Avaliar a influência da adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel cru no processo de purificação por membranas;
- ✓ Selecionar e caracterizar adsorventes alternativos de menor custo com potencial para aplicação na purificação de biodiesel;
- ✓ Avaliar o desempenho dos adsorventes em processos de batelada;
- ✓ Avaliar o desempenho do melhor adsorvente em coluna de leito fixo;
- ✓ Avaliar as características dos produtos finais obtidos.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

3.1.2 Definição e matérias-primas

A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, define esse biocombustível da seguinte forma:

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Brasil, 2005).

O biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo composto de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa tendo como matéria-prima óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel, as que ganham maior destaque, devido sua maior utilização, são o sebo animal, os óleos vegetais, dos quais se destacam os óleos de soja, palma, caroço de algodão, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão e coco e os óleos e gorduras já utilizados (KNOTHE et al., 2006).

Segundo a ANP, em seu boletim mensal (agosto de 2015), o Brasil possui atualmente 55 plantas produtoras de biodiesel autorizadas, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m³ por dia. O boletim cita ainda que as principais matérias-primas utilizadas são o óleo de soja, com 83,16% e a gordura bovina com 13,38% do perfil nacional de matérias-primas utilizadas (BRASIL, 2015).

A definição da matéria-prima é uma das mais importantes etapas da produção do biodiesel, pois suas características, assim como sua qualidade podem influenciar diretamente no processo de produção do biocombustível, sendo essa definição extremamente influenciada por fatores geográficos, disponibilidade, custos, propriedades de armazenamento e composição

do produto (GERPEN, 2005; KNOTHE et al., 2006; BASHA et al., 2009; SALVI & PANWAR, 2012).

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel podem ser classificadas em grupos principais: óleos vegetais, comestíveis e não comestíveis, gorduras animais e óleos residuais. Além destes, o óleo de algas obteve, nos últimos anos, um crescimento considerável na sua utilização como matéria-prima para produção de biodiesel, podendo vir a se tornar uma quarta categoria de classificação. Existem atualmente mais de 350 oleaginosas, com milhares de sub-espécies, identificadas que podem ser utilizadas na reação de produção do biodiesel. Alguns exemplos dessas oleaginosas, utilizadas para produção de biodiesel, em diferentes países são: o óleo de canola no Canadá, óleo de girassol na Europa, óleo de soja nos Estados Unidos, óleo de palma no Sudeste da Ásia, óleo de coco nas Filipinas, entre outros (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2012).

Existe ainda uma tendência mundial para a utilização dos óleos residuais como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel, visto que esses produtos também são adequados para reação de produção do biodiesel. Todavia, para utilização como matéria-prima esses produtos necessitam de um pré-tratamento e/ou a uma adequação no procedimento da reação devido a presença de altos teores de água e ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006).

3.1.3 Produção do biodiesel

A ANP em sua resolução 45/2014 define biodiesel como sendo um combustível de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, oriundo da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras animal ou vegetal (BRASIL, 2014). A forma mais comum de produção de biodiesel, com matéria-prima de baixa acidez, é apresentada em forma de fluxograma na Figura 1.

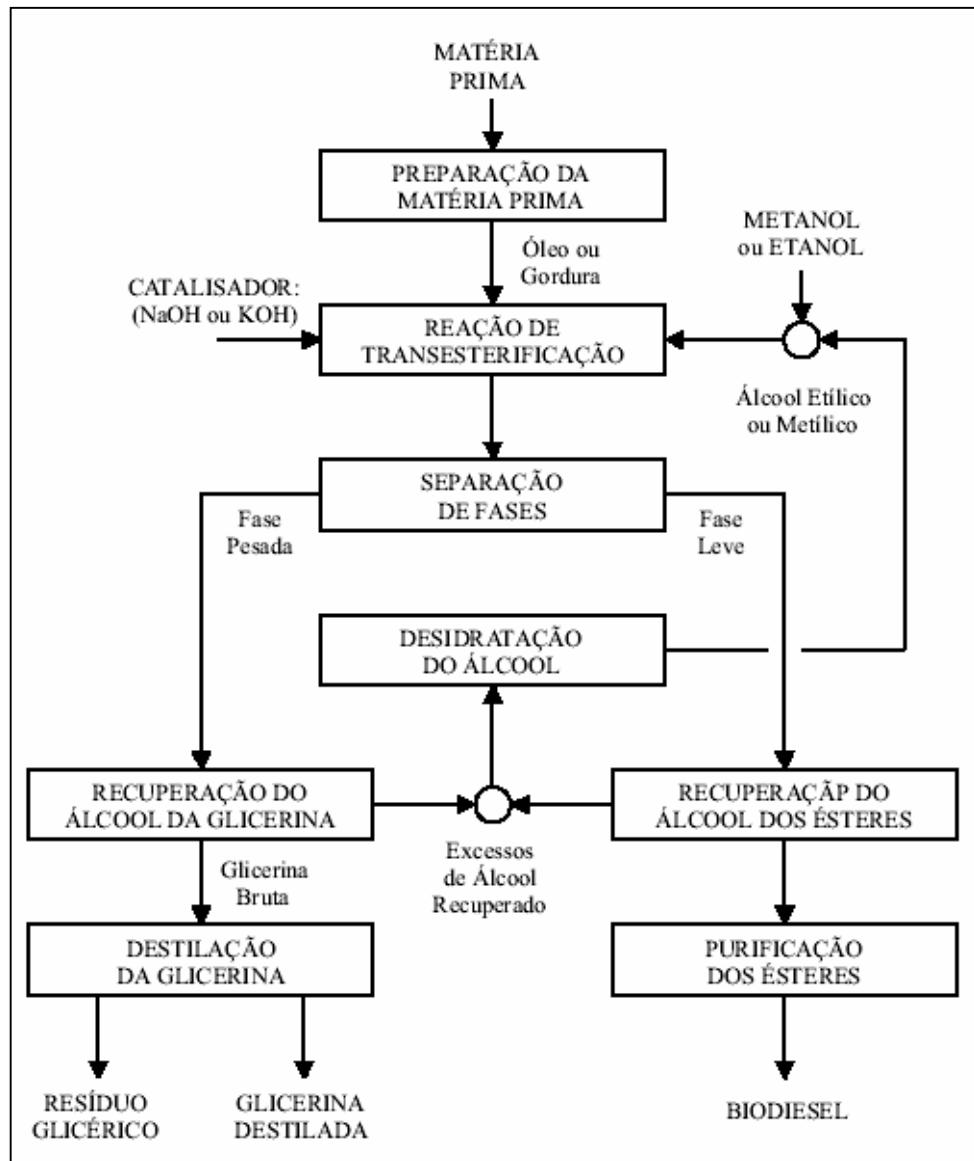


Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo do biodiesel.

Fonte: PARENTE, 2003.

Pode-se observar pela Figura 1, que a produção consiste na preparação da matéria-prima para posterior reação de transesterificação, acarretando na geração dos ésteres e glicerol, após a reação ocorre a separação das fases geradas na transesterificação (éster e glicerol), recuperação e desidratação do excesso de álcool não reagido e purificação da glicerina e dos ésteres produzidos.

A reação normalmente, se dá a uma temperatura de aproximadamente 65°C, para reação utilizando álcool metílico, embora existam relatos na literatura da utilização de 25°C a 85°C (BASHA et al., 2009). Após a reação, o produto é transferido para um decantador e deixado em repouso para que ocorra a separação das fases por diferença de densidades. Ocorre então, a recuperação do excesso de álcool não reagido por meio de evaporador ou unidade de flash.

Após a separação e recuperação do excesso de álcool, a fase éster ainda contém impurezas, tais como partículas dispersas de glicerina livre, sabões, resquícios de catalisador e mono, di e triglicerídeos não reagidos. Portanto, esse biodiesel deve passar por um processo de purificação que o enquadre dentro da legislação vigente, antes da comercialização.

3.1.4 Reação de transesterificação

Segundo Freedman et al. (1986), o principal objetivo da reação de transesterificação é a redução da viscosidade e da densidade das matérias-primas, até valores que permitam a utilização do produto em máquinas de ignição interna por compressão. Essa reação consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis. Na reação, o triglicerídeo reage com um álcool de cadeia, na presença de um catalisador, sendo convertido em diglicerídeo, monoglicerídeo e finalmente glicerol, tendo a reação como produtos finais éster e glicerol.

A Figura 2 demonstra a reação de transesterificação, a qual é composta de três reações consecutivas e reversíveis. Para um balanço estequiométrico da reação são necessários três mols de um álcool de cadeia curta para cada mol de triglicerídeo, todavia, devido ao caráter reversível da reação um excesso de álcool no meio reacional, com o intuito de forçar a reação no sentido do produto, embora, para a produção de ésteres alquílicos a partir de óleos vegetais não ocorra a reação reversa ou que a mesma seja desprezível, devido ao fato do glicerol formado não ser miscível nos ésteres (FREEDMAN et al., 1986).

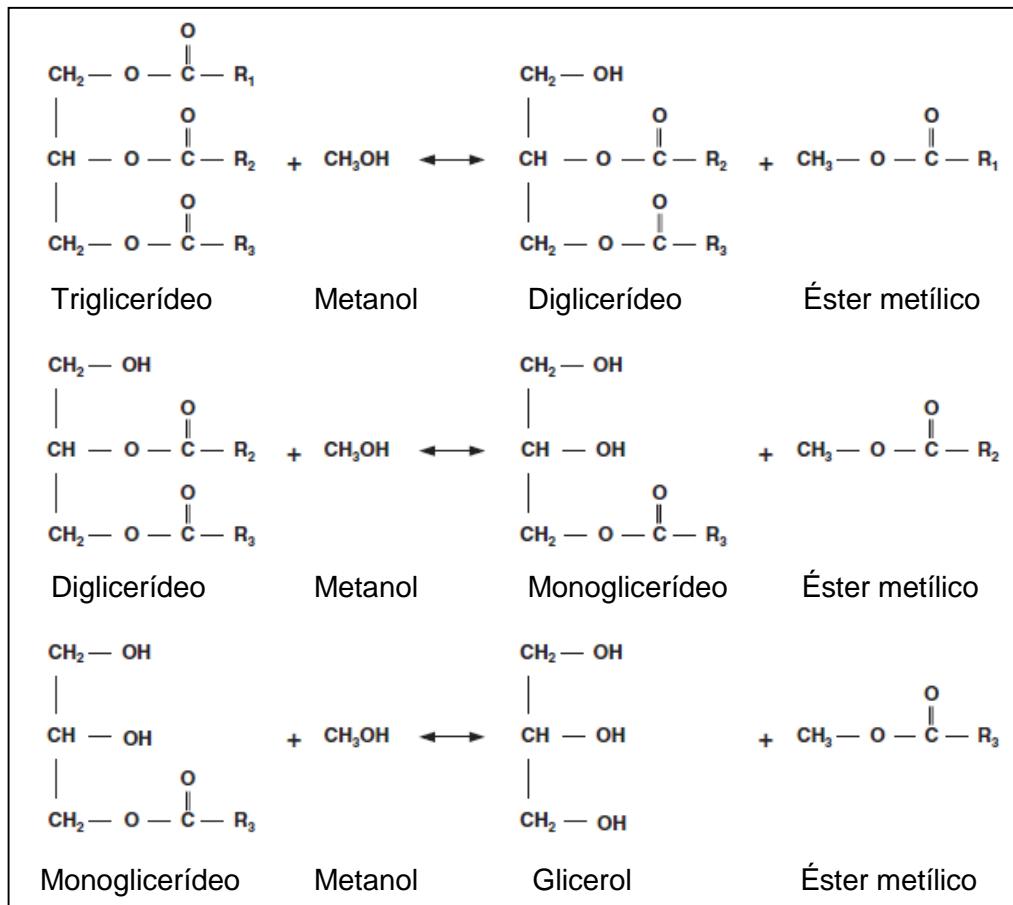


Figura 2 – Reação de transesterificação.

Fonte: adaptado de SALEH et al., 2011.

Como mencionado, para uma reação satisfatória faz-se necessário a presença de um catalisador, que pode ser básico, ácido ou enzimático, sendo a catálise homogênea mais rápida que a heterogênea, todavia, ela requer uma separação do excesso de catalisador ao final do processo. Existem ainda na literatura relatos da reação sem a presença de um catalisador, em condições supercríticas, porém, requerem altas temperaturas e grandes excessos de álcool (KNOTHE et al., 2006; LIU et al., 2008).

A seleção do catalisador mais adequado é diretamente ligada à quantidade de ácidos graxos livres na fonte oleaginosa, ou seja, ela é dependente da qualidade da matéria-prima. Os catalisadores básicos podem ser subdivididos com base no tipo de óxidos de metais e seus derivados, já os catalisadores ácidos podem ser subdivididos de acordo com os sítios ativos dos ácidos. Os catalisadores podem ser classificados em homogêneos, heterogêneos e biocatalisadores (Figura 3). Existem ainda na literatura relatos de misturas de catalisadores (CHOUHAN & SHARMA, 2011).

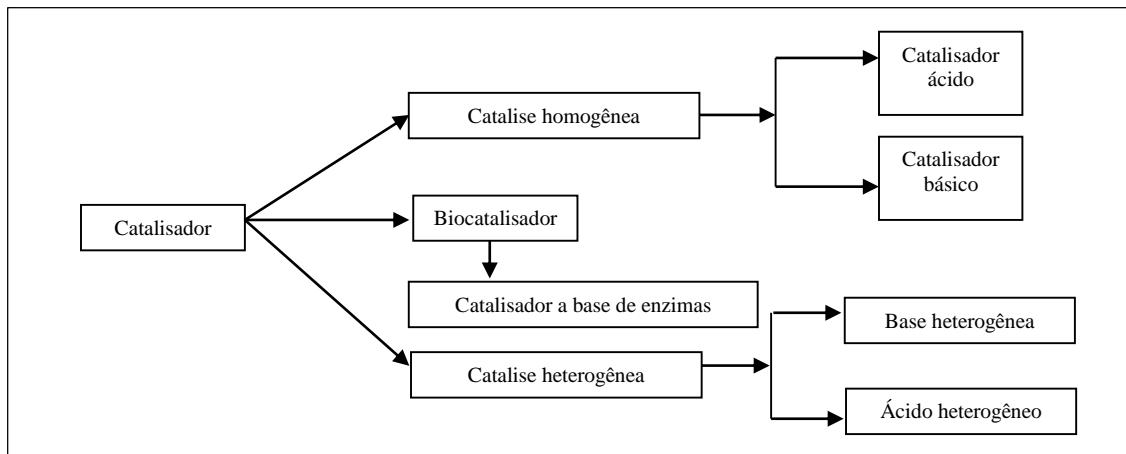


Figura 3 - Tipos de catálise para reação de transesterificação.

Fonte: adaptado de CHOUHAN & SHARMA, 2011.

Na produção industrial, os catalisadores básicos são os mais utilizados, pois proporcionam reações mais rápidas do que as catalisadas por ácidos e melhores preços comparados às enzimas (GAO et al., 2010). Dentre os catalisadores mais comumente utilizados para a produção de biodiesel estão o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e o metóxido de sódio com concentrações de 0,3% a 1,5% (CHENG & TIMILSINA, 2011).

A catálise básica pode apresentar alguns problemas operacionais, os quais podem ser potencializados no caso da matéria-prima conter um alto teor de ácidos graxos livres, devido à formação de sabões, que consomem parte do catalisador durante a saponificação, além de acarretaram a formação de emulsões, as quais dificultam a separação das fases na etapa de decantação. O teor de umidade também deve ser controlado, pois a presença de água no meio reacional pode levar à formação de ácidos graxos livres pela hidrólise (LIU, 1994; MA et al., 1998). Vale ressaltar ainda, que mesmo com todos esses complicadores, os catalisadores básicos são largamente utilizados no meio industrial, devido ao seu baixo nível de agressão aos equipamentos quando comparadas aos catalisadores ácidos (FREEDMAN et al., 1984).

O álcool é o agente transesterificante, o qual como já mencionado, é adicionado em excesso na reação com o intuito de aumentar o rendimento da reação. Dentre os diferentes álcoois que podem ser utilizados para a reação de transesterificação, o metanol é o de maior destaque atualmente, isso deve principalmente pelo seu menor custo em comparação aos outros álcoois de cadeia curta (KNOTHE et al., 2006). Todavia, a utilização do etanol, principalmente no Brasil, onde esse álcool já possui uma produção em grande escala e com preços competitivos, resulta em um biodiesel ambientalmente mais correto.

O metanol apresenta em comparação ao etanol as vantagens de possuir um menor teor de água, uma maior facilidade na separação das fases e uma maior velocidade reacional com

um menor consumo de álcool. Entretanto, o metanol é altamente tóxico e, embora possa ser produzido a partir de biomassa, comumente é oriundo de fontes não-renováveis. Dentre as desvantagens apresentadas pelo álcool etílico, a de maior destaque é o fato de possuir uma cadeia mais longa, o que acarreta na geração de ésteres mais miscíveis na glicerina o que resulta em maior dificuldade de separação das fases. Todavia, a presença de um carbono a mais na molécula de ésteres etílicos, eleva o número de cetano, melhorando a qualidade do combustível (MA & HANNA, 1999; BRUNSCHWIG et al., 2012).

Dentre as variáveis do processo, a razão molar é uma das variáveis de maior influência na reação, pois a estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Entretanto, o caráter reversivo da reação faz com que um excesso de álcool seja adicionado ao meio reacional para favorecer a formação do produto (FREEDMAN et al., 1984; MA & HANNA, 1999). Relatos da literatura revelam que a razão molar também está associada ao tipo de catalisador (FREEDMAN et al., 1986). O tempo da reação está diretamente relacionado com a catálise utilizada e, também pode ser influenciado pela razão molar. Dentre os diferentes tipos de catalisadores, os alcalinos são os que acarretam em uma reação mais rápida, podendo o tempo reação variar de aproximadamente cinco minutos a uma hora, dependendo das condições operacionais (VAN GERPEN et al., 2004). Já a temperatura da reação pode variar de acordo com a matéria-prima e o álcool utilizado. Existem relatos de reações de transesterificação na faixa de 25 até 85°C, todavia, temperaturas acima dos 60°C podem acelerar a reação paralela de saponificação (MA & HANNA, 1999; VAN GERPEN et al., 2004). Vale ressaltar que a reação pode ser realizada a temperatura ambiente obtendo resultados satisfatórios (LIN et al., 2009).

3.1.5 Purificação do biodiesel

O processo de purificação do biodiesel tem uma forte influência sobre suas propriedades. Para comercialização, o biocombustível deve estar livre de água, álcool, glicerina e catalisador. Segundo a União Europeia, o biodiesel deve ter uma pureza mínima de 96,5% no que diz respeito a presença de água, acidez, álcool e glicerina (KARAOSMANOGLU et al., 1996).

Dentre os parâmetros de monitoramento da qualidade do biocombustível, a glicerina merece papel de destaque, pois ela é um parâmetro usado para avaliar a eficiência do processo de purificação. Além disso, o glicerol livre está associado à formação de depósitos que levam

à corrosão de tanques e, a sua queima pode resultar em emissões altamente poluidoras (KNOTHE, 2005; LOBO et al., 2009). A ANP, em sua resolução 45/2014, estipula o limite máximo de 0,02% em massa para o glicerol livre (BRASIL, 2014).

O glicerol possui baixa solubilidade na fase éster, desta forma, sua separação é facilmente realizada por decantação ou centrifugação. Todavia, a separação por decantação requer um longo período de tempo e a centrifugação representa um alto custo, fatores que podem inviabilizar a utilização destas técnicas no setor industrial. Após a separação das fases, faz-se ainda necessário uma etapa de purificação, pois elas ainda contêm resíduos de álcool, água, catalisador e glicerina. Sendo essa purificação normalmente realizada por lavagens sucessivas com água pura (ATADASHI et al., 2011a).

Karaosmanoglu et al. (1996) apresentaram um método de lavagem com água após a etapa de evaporação. Na etapa de purificação de biodiesel por lavagens são retiradas impurezas como catalisador, álcool, glicerina e ácidos graxos, além de tri-, di- e monoglicerídeos, de forma a enquadrar o biodiesel nas normas vigentes. Todavia, após a etapa de purificação por lavagem com água limpa uma etapa de “secagem” se faz necessária. Vale ressaltar ainda, que apesar do processo de purificação tradicional remover o glicerol residual, o excesso de catalisador e qualquer sabão que possa ter se formado durante a reação (ATADASHI et al., 2011a). Este processo acarreta na geração de uma grande quantidade de águas residuais, ou seja, um grande passivo ambiental. Assim, a busca por tecnologias alternativas, menos impactantes ao meio ambiente, para a purificação de biodiesel se torna de vital importância para reduzir os impactos ambientais causados pela produção deste biocombustível.

3.1.6 Leis e resoluções

A Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, em seu art. 7º instituí a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, entidade integrante da Administração Federal Indireta, submetida ao regime autárquico especial, como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2005).

A Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014 dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final e revoga alguns dispositivos da Lei nº 11.097/2005. Em seu art. 1º, a Lei 13.033, estabelece os valores percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao diesel de petróleo em todo o território nacional. As adições definidas

nos incisos I e II desta Lei são de 6% a partir de 1º de julho de 2014 e 7% a partir de 1º de novembro de 2014. Vale ressaltar, que seu o art. 1º inciso II possui um parágrafo único, o qual menciona que o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), poderá, mediante interesse público, reduzir o percentual de adição de biodiesel ao diesel para até 6% (BRASIL, 2014b).

A ANP em sua resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 regulamenta as especificações para todo o biodiesel comercializado no território nacional. Portanto, para comercialização do biodiesel no Brasil, o mesmo deve seguir os limites definidos nesta citada resolução (Tabela 1). A resolução em questão também indica as metodologias para cada parâmetro de caracterização (BRASIL, 2014).

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT/ NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII ^{(1) (2)}	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. ⁽²⁾	mg kg ⁻¹	200,0 ⁽³⁾	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg kg ⁻¹	24	15995	-	EN ISO 12662 ⁽⁵⁾
Ponto de fulgor, mín. ⁽⁴⁾	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 ⁽⁵⁾
Cinzas sulfatadas, máx. ⁽⁶⁾	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg kg ⁻¹	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15554		EN 14108 ⁽⁵⁾
			15555		EN 14109 ⁽⁵⁾
			15553	-	EN 14538 ⁽⁵⁾
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg ⁻¹	5	15553		EN 14538 ⁽⁵⁾
			15556	-	
Fósforo, máx. ⁽⁷⁾	mg kg ⁻¹	10	15553	4951	EN 14107 ⁽⁵⁾ EM 16294 ⁽⁵⁾
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano ⁽⁵⁾	-	Anotar	-	613 6890 ⁽⁸⁾	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	⁽⁹⁾	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,50	14448	664	EN 14104 ⁽⁵⁾
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771		EN 14105 ⁽⁵⁾
			15908 ⁽⁵⁾	6584 ⁽⁵⁾	EN 14106 ⁽⁵⁾
Glicerol total, máx. ⁽¹⁰⁾	% massa	0,25	15344	6584 ⁽⁵⁾	EN 14105 ⁽⁵⁾
			15342 ⁽⁵⁾		
			15344 15908 ⁽⁵⁾	6584 ⁽⁵⁾	EN 14105 ⁽⁵⁾
Monoaglicerol, máx.	% massa	0,7	15344		
			15342 ⁽⁵⁾ 15908 ⁽⁵⁾	6584 ⁽⁵⁾	EN 14105 ⁽⁵⁾
Diaglicerol, máx.	% massa	0,20	15344		
			15908 ⁽⁵⁾	6584 ⁽⁵⁾	EN 14105 ⁽⁵⁾
Triaglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 ⁽⁵⁾		
			15344		
			15908 ⁽⁵⁾	6584 ⁽⁵⁾	EN 14105 ⁽⁵⁾
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 ⁽⁵⁾
Índice de iodo ⁽⁵⁾	g 100 g ⁻¹	Anotar	-	-	EN 14111 ⁽⁵⁾
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. ⁽¹¹⁾	h	6 ⁽¹²⁾	-	-	EN 14112 ⁽⁵⁾ EN 15751 ⁽⁵⁾

Fonte: BRASIL, 2014.

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014

3.2 Processos de separação por membranas

Segundo Wankat (2006), o processo de separação por membranas pode ser definido como a separação de um ou mais compostos por intermédio de uma barreira semipermeável, a membrana, sendo denominado, normalmente, permeado a fração que transpassa a membrana e retentado a fração retida. A Figura 4 ilustra o processo de separação por membranas.

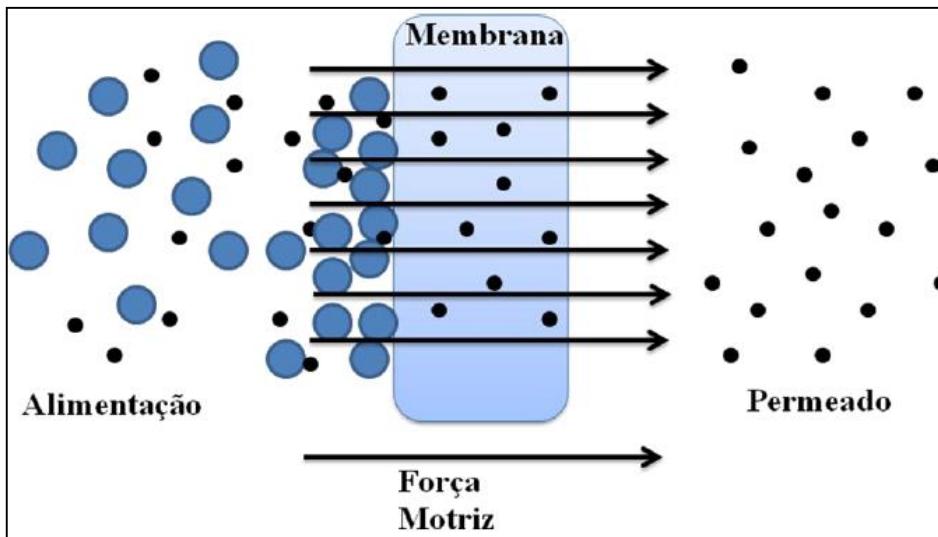


Figura 4 - Separação por membranas.

Fonte: adaptado de MULDER, 1996.

Se comparado a outros processos de purificação, o processo de separação por membranas apresenta como grandes vantagens a alta seletividade, a facilidade de *scale-up* desses sistemas e a simplicidade de operação. Outro aspecto de grande relevância nos processos de separação por membranas, é que na maioria das vezes são realizadas a temperatura ambiente, o que resulta em um menor gasto energético, além de não alterar as características de substâncias sensíveis a oscilações de temperatura (HABERT et al., 2006).

De acordo com Habert et al. (2006), para que ocorra o processo de separação por membranas, ou seja, a passagem de uma substância através da membrana, faz-se necessária a aplicação de uma força motriz, a qual pode ser um gradiente de pressão ou concentração. Na utilização de membranas porosas, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, sendo o fluxo fundamentalmente convectivo.

As membranas podem ser classificadas em porosas ou densas, de acordo com sua morfologia, sendo ainda denominadas simétricas ou isotrópicas, as que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura e, anisotrópicas ou assimétricas as que alteram sua morfologia ao longo da estrutura (as membranas assimétricas possuem uma camada superior fechada e fina, com presença ou não de poros na estrutura) (HABERT et al., 2006). A Figura 5 apresenta as estruturas morfológicas das membranas isotrópicas e anisotrópicas.

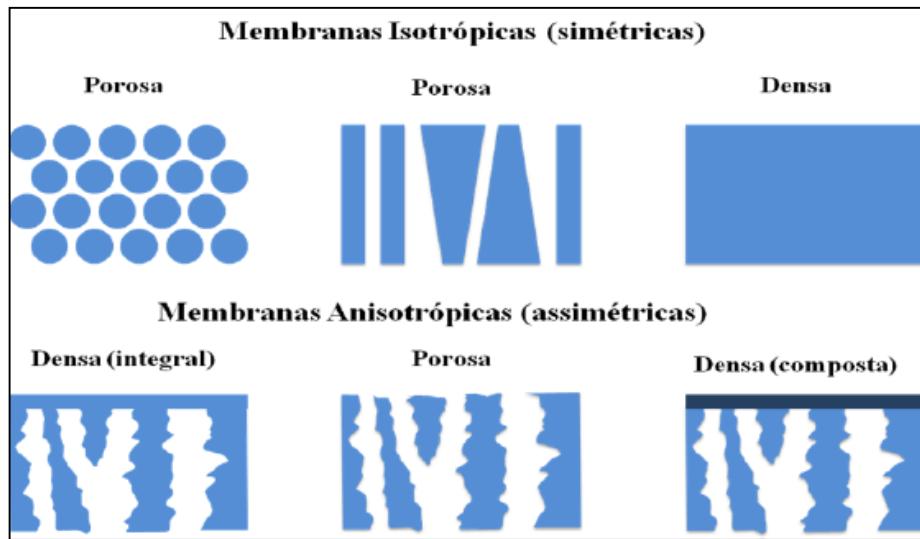


Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas.
 Fonte: HABERT et al., 2006.

Os diferentes processos de separação por membranas podem ser classificados pela força motriz aplicada e pelo seu mecanismo de transporte (Tabela 2).

Tabela 2 - Principais processos de separação por membranas

Processo	Força motriz	Mecanismo de transporte	Material retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0,1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0,1 – 10 µm	- Clarificação de vinho, sucos e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0,5 – 5 bar	Exclusão	Coloides, macromoléculas PM > 5000 Da	- Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1,5 – 40 bar	Exclusão /Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 Da < PM < 2000 Da	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas - Concentração de sucos - Desmineralização da água
Diálise (D)	Gradiente de concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000 Da	- Hemodiálise - Rim artificial - Separação de sais
Electrodiálise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Migração num campo elétrico	Macromoléculas e compostos iônicos	- Concentração de soluções salinas
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentração	Soluibilidade / Difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H ₂ - Separação CO ₂ /CH ₄ - Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Gradiente de concentração	Soluibilidade / Difusão	Líquidos menos permeáveis	- Desidratação de alcoóis - Remoção compostos voláteis - Separação misturas azeotrópicas

Fonte: HABERT et al., 2006.

Os processos de separação por membranas podem ser classificados em perpendicular (*dead end filtration*) ou tangencial (*crossflow filtration*), de acordo com o sentido de filtração. Na filtração perpendicular, o sentido do fluxo de alimentação é perpendicular à membrana filtrante. Desta forma, o processo normalmente é interrompido para a limpeza ou substituição da membrana, devido ao acúmulo de material retido sobre a superfície do meio filtrante. Assim, este tipo de filtração é por natureza um processo em batelada. Já na filtração tangencial, o fluxo de alimentação ocorre em sentido paralelo à membrana, enquanto o permeado é conduzido transversalmente à membrana, sendo que a tensão cisalhante formada na superfície da membrana não permite que a torta aumente indefinidamente. Assim, a operação *crossflow* apresenta um melhor controle da polarização de concentração e resistência ao transporte, podendo manter fluxos elevados de permeado por longos períodos de operação (HABERT et al., 2006). A Figura 6 apresenta um esquema comparativo dos dois processos de filtração.

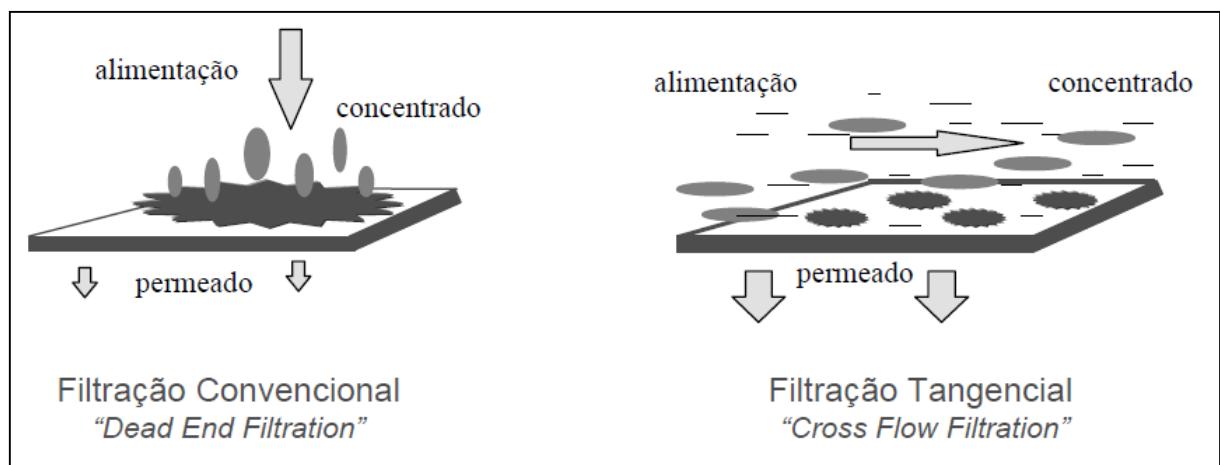


Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial.

Fonte: HABERT et al., 2006.

3.2.1 Polarização de concentração e *fouling*

O maior desafio em processos de separação por membranas é o fluxo de permeado, pois trata-se de uma variável crítica para determinação de eficiência do processo, sendo objetivada uma máxima taxa de permeação aliada a um mínimo consumo energético. O *fouling* e a polarização de concentração surgem então como principais desvantagens para o fluxo de permeado, assim como para a vida útil da membrana.

Em processos de separação por membranas, independentemente do tipo de filtração (perpendicular ou tangencial), haverá um aumento da concentração de soluto na interface

membrana/solução, todavia, quando o processo de filtração é tangencial, imediatamente ocorre a retrodifusão do soluto no sentido do seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto na interface membrana/solução, fenômeno esse denominado como polarização de concentração (HABERT et al., 2006). Vários outros fatores tendem a reduzir o fluxo de permeado, particularmente em membranas porosas, esse declínio é oriundo da deposição de sólidos suspensos e/ou dissolvidos na superfície externa, interna ou sobre os poros da membrana, esse fenômeno denomina-se *fouling* ou incrustação (KOROS et al., 1996; HABERT et al., 2006).

O *fouling* trata-se de um dos mais importantes temas de estudo na área de processos de separação por membrana, visto que ele reduz a produtividade do processo, além de acarretar em uma redução da vida útil da membrana, sendo assim de vital importância o seu entendimento e domínio para viabilidade do processo (JIRARATANANON & CHANACHAI, 1996). A Figura 7 demonstra o decréscimo do fluxo em função tempo, proveniente aos fenômenos da polarização de concentração e do *fouling*.

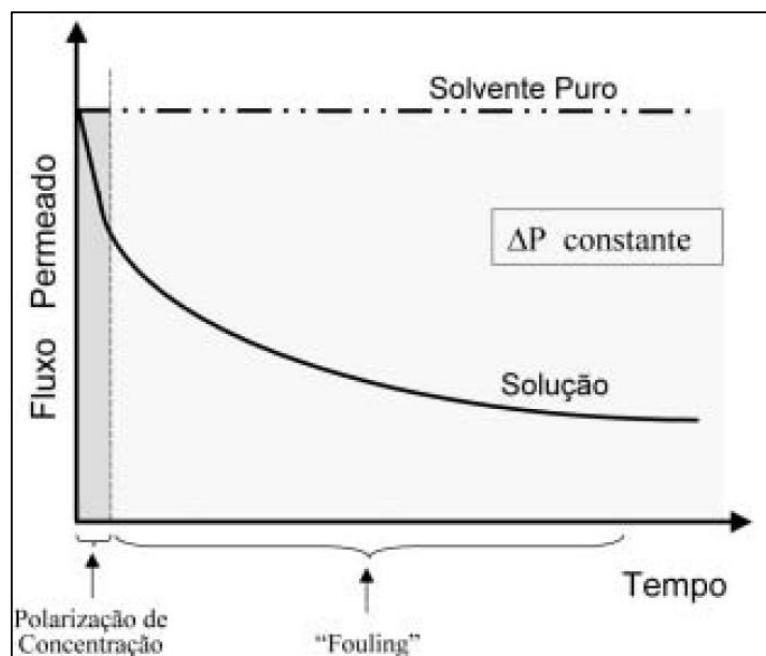


Figura 7 - Variação do fluxo em função do tempo devido à polarização de concentração e ao *fouling*.

Fonte: HABERT et al., 2006.

A Figura 7 apresenta um declínio acentuado no começo do processo, o qual é proveniente da polarização de concentração, a qual varia de acordo as condições de escoamento, concentração de soluto na alimentação, tipo de membrana e pressão de operação. Já a redução

contínua, do fluxo de permeado, ao longo do tempo é oriunda da formação de incrustações ou *fouling* (FRANÇA NETA, 2005; HABERT et al., 2006).

3.2.2 Processos de purificação de biodiesel por membranas

A separação por membranas já foi testada para a separação de emulsões de óleos com água e, demonstrou-se uma alternativa viável (ARNOT et al., 2000). Em seu trabalho, Atadashi et al. (2011a) relataram que o uso do processo de separação por membranas pode minimizar problemas na separação e purificação de biodiesel. Entretanto, essa tecnologia necessita ainda de estudos mais aprofundados.

A Figura 8 mostra um possível mecanismo de separação da fase éster de seus contaminantes, tais como glicerol, catalisador, sabões, álcoois, água e mono-, di- e triglicerídeos não reagidos. Para que o processo seja eficiente, se faz necessário que a membrana deixe passar o biodiesel e retenha suas impurezas, das quais se destaca o glicerol. As moléculas de glicerol podem se associar a outras com o intuito de formarem flóculos maiores, ficando assim retidos na membrana. Wang et al. (2009) em seu trabalho indicaram que o tamanho da micela formada por sabão e glicerina livre, analisado por potencial zeta, era de 2,21 μm . Assim, a micela formada é maior que a molécula de éster e, consequentemente pode ser removida pelos processos de separação por membranas. Saleh et al. (2010a) relataram que a presença de água aumenta a remoção de glicerina livre presente no biodiesel, utilizando processos de separação por membranas.

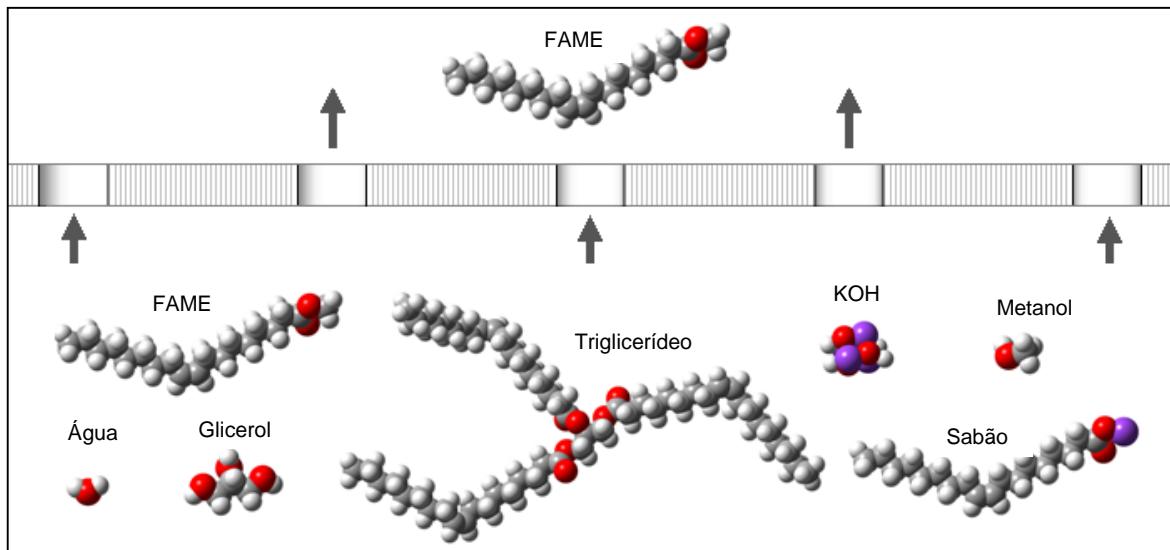


Figura 8 – Esquema do possível processo de filtração de biodiesel por membranas.

Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Existem na literatura relatos da aplicação de reatores com membranas com intuito de deslocar o equilíbrio da reação em sentido do produto. Cao et al. (2008) mencionaram um menor teor de glicerina no biodiesel produzido pelo reator se comparado ao produzido pelo processo convencional. Baroutian et al. (2012) afirmaram que um reator com uma membrana de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi capaz de produzir um biodiesel enquadrado de acordo com os limites das normas ASTM. Dube et al. (2007) relataram, em seu estudo com um reator acoplado a um cartucho de membrana com porosidade de $0,05\text{ }\mu\text{m}$, que após a transterificação de óleo de canola, sobre diferentes temperaturas e concentrações, quantidades significativas de diglicerídeos foram detectadas no permeado, 25 a 35% em peso. Já Sdrula (2010) utilizou um reator com membrana para facilitar a transferência de massa entre as duas fases líquidas e prevenir a geração de emulsões, além da separação do óleo bruto dos produtos em um processo intensificado. O autor obteve como produto um permeado sem lipídeos, o que sugere, apesar da baixa taxa de conversão, que o biodiesel poderia ser facilmente enquadrado na legislação.

Além da utilização de membranas acopladas a um reator para produção de biodiesel, existem relatos que demonstram a eficiência das membranas apenas como meio purificador. He et al. (2006) em seu estudo realizaram uma comparação entre a metodologia tradicional de purificação de biodiesel e um processo com membranas, sendo utilizadas duas membranas de fibra oca, uma de polissulfona hidrofílica e outra de poliacrilonitrilo hidrofóbica, ambas com 1 m de comprimento, 1 mm de diâmetro e taxa de fluxo de $0,5\text{ mL min}^{-1}$, sobre uma pressão transmembrana de 0,1 Mpa. Os autores concluíram que o processo de membranas acarreta uma menor perda de ésteres do que o método tradicional ou extrações com solventes, sendo a

membrana de polisulfona a mais eficiente dentre as estudadas. Entretanto, o trabalho não comparou a remoção de glicerina.

Gomes et al. (2010) utilizaram membranas cerâmicas tubulares para separação de glicerina do biodiesel. A partir de uma amostra laboratorial contendo 80% de biodiesel, 10% de glicerol e 10% etanol, os autores obtiveram um permeado com 0,04% de glicerol, quando os testes foram realizados com a membrana de menor diâmetro de poro (0,2 μm) e menor pressão transmembrana (1 bar). Entretanto, este valor está fora dos limites da legislação brasileira para o parâmetro.

Wang et al. (2009) em seu trabalho testaram membranas cerâmicas de diferentes porosidades para a purificação de biodiesel. Os autores relataram, para um teste com membrana de 0,1 μm , pressão de 0,15 Mpa e temperatura de 60°C, um permeado com alto nível de pureza, 0,015% (em peso) de glicerina livre.

Saleh et al. (2010a) em seu estudo avaliaram os efeitos do metanol, sabão e água no tamanho de partícula de glicerol na purificação de biodiesel pelo processo de separação por membranas. De acordo com os resultados, os autores concluíram que a adição de pequenas quantidades de água melhora a remoção de glicerina do biodiesel.

Gomes et al. (2011) demonstraram que a concentração de água adicionada ao biodiesel desempenha um papel importante na separação de glicerina, assim como no fluxo de permeado, nos processos de separação por membranas.

Alves et al. (2013) demonstraram em seu estudo de purificação de biodiesel utilizando membranas de micro e ultrafiltração, que a adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel antes da purificação foi capaz de produzir um biodiesel enquadrado na legislação vigente para o parâmetro glicerina livre. Os autores também relataram uma redução de fluxo de permeado após a adição de água ao biodiesel.

Ferrero et al. (2014) avaliaram a purificação de biodiesel em um processo sem a utilização de água. Os autores propuseram a utilização de uma resina de troca iônica comercial (Purolite PD 206[®]) e duas membranas cerâmicas com porosidade de 0,05 e 0,1 μm para a purificação via seca. Os autores relataram um alto potencial para a remoção de sabões pelos métodos utilizados na purificação.

3.3 Adsorção

Segundo os relatos da literatura, o primeiro estudo sobre adsorção foi conduzido por C. W. Scheele em 1773, na Suécia, onde foi observado a adsorção de gases em carvão ativado. A adsorção pode ser definida como um fenômeno de transferência de massa, onde ocorre o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface, podendo ocorrer na interface de duas fases, tais como, gás-sólido, gás-líquido, líquido-líquido ou líquido-sólido, sendo que o material concentrado ou adsorvido denomina-se adsorbato e adsorvente a fase adsorvedora. Vale ressaltar ainda que esse fenômeno baseia-se na interação entre o adsorvente e o adsorbato, portanto se faz intrinsecamente dependente das características do adsorvente assim como do adsorbato (GRASSI et al., 2012).

A adsorção pode ser dividida, segundo as forças envolvidas no processo, em fisissorção e quimissorção. A adsorção física é um processo com interações de baixa intensidade do adsorbato com a superfície do adsorvente, sendo essa interação realizada por meio de forças eletroestáticas, como as forças de van der Walls, com a formação de pares iônicos por forças de London e interações do tipo dipolo-dipolo. Já a quimissorção é caracterizada quando a adsorção envolve uma ligação química propriamente dita, ou seja, envolve interações mais intensas, como pontes hidrogênio, complexação na superfície do material e ligações covalentes efetivas, podendo ocorrer, dependendo da interação, um caráter irreversível na adsorção. Normalmente, a quimissorção envolve a formação de uma monocamada de adsorbato, enquanto a que os processos de fisissorção podem envolver multicamadas de adsorbato. Vale ressaltar ainda, que em condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente (DOBIAES et al., 1999; GRASSI et al., 2012).

3.3.1 Equação de pseudo-primeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi o primeiro modelo utilizado para descrever a adsorção em sistemas líquidos-sólidos que baseou-se na capacidade adsorptiva dos sólidos (LAGERGREN, 1898 *apud* HO, 2004). Para formular sua equação, Lagergren pressupôs que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos do sólido e à diferença na concentração de saturação. Com o intuito de distinguir a equação cinética que descreve a capacidade de adsorção do sólido da que se

baseia na concentração da solução, essa equação foi denominada pseudo-primeira ordem (HO & MCKAY, 1998a; HO 2004). A Equação 1 descreve a cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação 1 para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível rearranjá-la à forma linear. A Equação 2 expressa a forma linearizada da equação de pseudo-primeira ordem.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (2)$$

Sendo k_1 a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t a concentração de adsorbato no adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t (min). As constantes k_1 e q_e podem ser obtidas a partir do coeficiente angular e da intersecção da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t , respectivamente.

Segundo Ho & Mckay (1998a) a intersecção do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t , deveria ser igual a $\log q_e$. Todavia, se a intersecção for diferente $\log q_e$, a reação provavelmente não se trata de pseudo-primeira ordem, mesmo que o coeficiente determinação seja próximo da unidade. Na maioria das vezes, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem à todo o período de contato do sistema adsorvente/adsorbato, sendo aplicável geralmente apenas nos 20-30 minutos iniciais do sistema.

3.3.2 Equação de pseudo-segunda ordem

Para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por intermédio da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e do adsorvente no sistema, pode ser utilizada a equação de velocidade de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999). O modelo de pseudo-segunda ordem, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade de adsorbato adsorvida na superfície de adsorvente e a quantidade adsorvida no equilíbrio, desenvolvido por Ho & Mckay é apresentada na Equação 3 (HO & MCKAY, 1998b).

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Integrando a Equação 3 para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível rearranjá-la para sua forma linear. A forma linearizada está apresentada na Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Sendo k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_e e q_t as quantidades de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e no tempo t (min), respectivamente. As constantes k_2 e q_e podem ser obtidas a partir da intersecção e do coeficiente angular e da reta do gráfico t/q versus t , respectivamente.

A constante k_2 é usada para calcular a taxa de adsorção inicial h ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), para $h \rightarrow 0$ pela Equação 5.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem, não há a necessidade, no modelo de pseudo-segunda ordem, do conhecimento prévio de algum parâmetro. Além disso, este modelo prevê o comportamento de todo o período de adsorção, estando de acordo com o mecanismo responsável pela etapa de controle da velocidade (HO & MCKAY, 1999). Segundo Azizian (2004), o processo cinético obedece melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem com uma baixa concentração inicial do soluto, fato inverso ao modelo de pseudo-primeira ordem.

3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula

Na adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada pela transferência de massa externa ou difusão intrapartícula, ou mesmo a ocorrência de ambos. Desta forma, este modelo assume que a dinâmica da adsorção pode ser descrita pelas etapas de difusão externa, quando ocorre a migração do adsorbato para a superfície do adsorvente; difusão do adsorbato, quando ocorre a difusão do soluto dentro dos poros do adsorvente (mecanismo de difusão intrapartícula) e por fim, a adsorção do adsorbato na camada interna dos poros (PONNUSAMI, et al., 2008). De acordo com Allen et al. (1989) supõe-se que a última etapa possa ser

negligenciada, devida à rapidez com que ocorre, sendo desta forma a velocidade final do processo de adsorção controlada pela etapa mais lenta.

A Equação (6) apresenta o modelo de difusão intrapartícula

$$q_t = k_i t^{0,5} + I \quad (6)$$

Sendo k_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_t a concentração de adsorbato no adsorvente (mg g^{-1}), t tempo de agitação (min) e I é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}). As constantes k_i e I podem ser obtidas a partir do coeficiente angular e da intersecção da curva do gráfico q (mg g^{-1}) versus $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$), respectivamente.

3.3.4 Isoterma de Freundlich

Segundo Ho et al. (2002) o primeiro modelo de isoterma de adsorção foi apresentado por Freundlich em 1906. Este modelo foi desenvolvido em bases empíricas, sendo comumente aplicado a sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas.

A isoterma de Freudlich considera a existência de uma estrutura em multicamadas, não prevendo a saturação da superfície, além de considerar o adsorvente como heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diferentes tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (BRANDÃO, 2006). A Equação (7) apresenta a forma não linear do modelo de Freudlich.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

Sendo C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}). Já k_F [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n_F são as constantes de Freundlich, as quais relacionam-se com a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente.

A forma linearizada do modelo de Freundlich é demonstrada na Equação (8):

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (8)$$

Os valores de k_F e n_F podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$.

3.3.5 Isoterma de Langmuir

O modelo Langmuir foi desenvolvido baseando-se nas hipóteses de que a superfície sólida contém um número fixo de sítios de adsorção, cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida (monocamada), o calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta e não existe interação entre moléculas situadas em sítios diferentes (MOORE, 1976; MORTIMER, 1993). A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (9):

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

Sendo C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_{max} (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são as constantes de Langmuir, as quais relacionam-se com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

A forma linearizada do modelo de Langmuir é demonstrada na Equação (10):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (10)$$

A equação da reta do gráfico C_e/q_e versus C_e , apresentará coeficiente angular correspondente a $1/q_{max}$ e coeficiente linear correspondente a $1/q_{max} b$.

3.3.6 Adsorção em leito fixo

Um aspecto de grande importância no processo de adsorção sólido-líquido, diz respeito à maneira pela qual o adsorvente entra em contato com o fluido que possui o adsorbato. A inconveniência e o custo relativo para o transporte do adsorvente em situações que necessitam de regime permanente, torna muitas vezes um leito estacionário uma melhor opção quando comparada ao processo em batelada. Em processos de adsorção em leitos fixos, a solução a ser tratada é percolada através de um leito estacionário constituído por uma coluna empacotada com o material adsorvente. Desta forma, os adsorbatos são gradualmente removidos, ou seja, o adsorvente passa a remover continuamente as impurezas contidas na solução durante o período útil da operação (PETRONI, 2004).

A operação em leito fixo é monitorada constantemente na saída da coluna de adsorção. Os dados da razão entre as concentrações pós-coluna (C) e na alimentação da coluna (C_0) pelo volume ou período de tratamento permite a construção da curva de *Breakthrough*. A Figura 9 demonstra a sequência dos eventos (a – d) da curva ruptura.

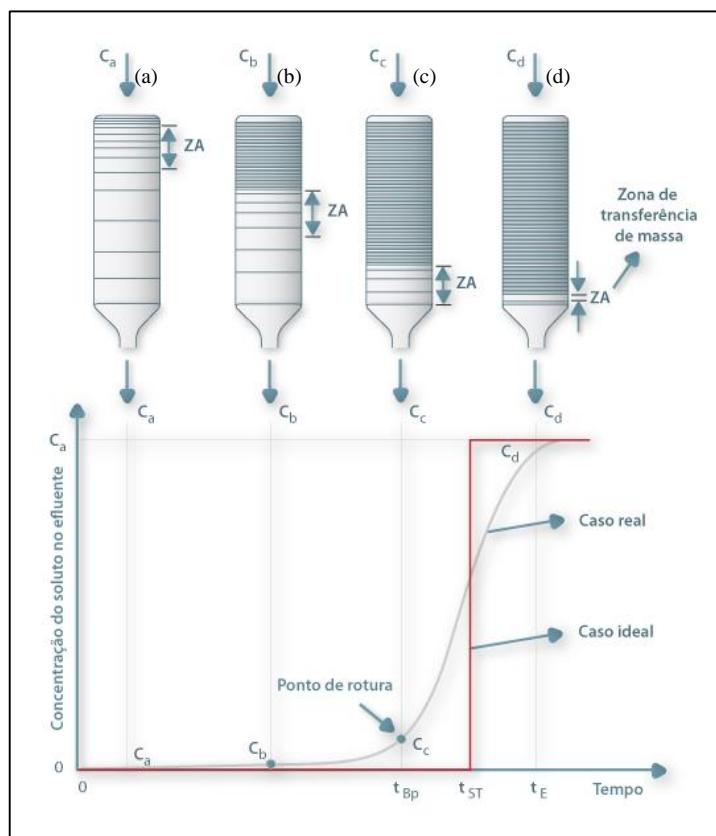


Figura 9 – Curva de ruptura.

Fonte: PORTAL DE LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2015.

Inicialmente, a solução concentrada entra em contato com o adsorvente livre de adsorbato, que retém os solutos presentes na solução, fazendo com que a amostra coletada pós-coluna, apresente baixo teor das substâncias adsorvidas. Na coluna idealizada, a adsorção ocorre na parte superior do leito, com sua saturação ocorrendo gradativamente. Com a passagem da solução pelo leito, aumenta a zona de saturação (Figura 9b), ou seja, a medida que a solução vai sendo percolada pela coluna as camadas mais altas vão se saturando e consequentemente se tornando menos eficazes na adsorção. Desta forma, a zona de adsorção primária move-se para regiões mais baixas da coluna, onde o adsorvente encontra-se puro. No limite de saturação da coluna, a concentração da solução na alíquota coletada cresce até o ponto de ruptura (Figura 9c), definido arbitrariamente, geralmente situado entre 5% e 10% da concentração inicial, nesse ponto é recomendável a substituição ou reativação do adsorvente. Na saturação total da coluna (Figura 9d), a concentração do adsorbato no volume coletado (C) se iguala a concentração inicial (C_0) ($C/C_0 = 1$) (COONEY, 1999; MONIER et al., 2010).

A curva de ruptura teórica assume que a remoção de adsorbato é completa nos estágios iniciais, todavia, na prática é comum que ocorra o vazamento de parte do adsorbato no início da operação. A capacidade do adsorvente em coluna (X_b), a partir da curva de *breakthrough*, pode ser calculada com a utilização do volume de *breakthrough* (V_b), o qual corresponde ao volume de solução efluente correspondente a C/C_0 igual a 0,5 (Equação 11) (SRIVASTAVA et al., 1989; PETRONI, 2004).

$$X_b = \frac{V_b C_0}{\rho_c V_{ads}} \quad (11)$$

Sendo ρ_c a massa específica do adsorvente em coluna e V_{ads} o volume ocupado pelo adsorvente na coluna.

Outro aspecto importante, nos estudos realizados com leitos fixos, diz respeito à resistência a transferência massa, característica que pode ser determinante na escolha do adsorvente e nas condições operacionais. Além disso, a operação se dá em regime transitório, visto que o leito tende a saturar-se de maneira desigual durante a operação, ou seja, a concentração do adsorbato no leito é função do tempo e da posição em que se encontra (GEANKOPLIS, 2003; RICHARDSON et al., 2002). A Zona de Transferência de Massa (ZTM) no processo de adsorção na coluna abrange a região onde a concentração de soluto, nas amostras coletas, alcançou o limite aceitável, até o ponto onde ocorre a total saturação do adsorvente (FERNANDES, 2005).

Para que ocorra o *scale-up* do equipamento, deve ser definido o comprimento de leito não utilizável (CLNU), parâmetro este definido com base em duas medidas de tempo, o tempo equivalente a capacidade total (T_t) e o tempo útil da coluna (T_u), sendo T_t o tempo no qual a capacidade adsorptiva do leito foi utilizada. Já o tempo útil da coluna pode ser definido como momento no qual todo o leito, antes ao ponto de ruptura, foi utilizado. As Equações 12 e 13, definem os tempos T_t e T_u , respectivamente (GEANKOPLIS, 2003).

$$T_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (12)$$

$$T_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (13)$$

Sendo t_b o tempo de ruptura.

A razão T_u / T_t indica a porção do leito que foi utilizada até o momento em que se atinge o ponto de ruptura, fato de grande relevância para projetos de leitos de adsorção industriais, pois caso as operacionais do leito industrial sejam semelhantes às do leito laboratorial, basta a determinação do tamanho do leito para indicar a porção utilizável, sendo o CLNU, que na verdade correspondente a ZTM (zona de transferência de massa), determinado pela Equação 14 (GEANKOPLIS, 2003).

$$CLNU = \left(1 - \frac{T_u}{T_t}\right) L \quad (14)$$

Sendo L o comprimento do leito.

3.3.7 Processos de purificação de biodiesel por adsorventes

Como já mencionado, a purificação de biodiesel pelo método tradicional acarreta em um grande passivo ambiental. Alternativamente, a glicerina presente no biodiesel, assim como outros contaminantes podem ser removidos da fase éster pelo emprego de processos de separação por membranas ou processos de lavagem a seco (ALVES et al., 2013; DIAS et al., 2014; STOJKOVIC et al., 2014). Estas tecnologias alternativas apresentam inúmeras vantagens quando comparadas ao processo convencional, como por exemplo, uma melhor qualidade do

combustível, a não geração de efluentes e o menor tempo de operação (CHEN et al., 2012). Processos de lavagem a seco são referidos aos processos que utilizam adsorventes ou resinas de troca iônica para a purificação do biodiesel. O processo baseia-se nos mecanismos de filtração, adsorção física e química, troca iônica e afinidade para a purificação do biocombustível (WALL et al., 2011).

Diferentes materiais são propostos na literatura para a remoção de contaminantes presentes no biodiesel (STOJKOVIC et al., 2014). Faccini et al. (2011) compararam diferentes adsorventes (Magnesol® , sílica, Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206®) para a purificação de biodiesel, relatando que os melhores resultados foram obtidos com o Magnesol® e a sílica. Fadhil & Dheyab (2015) demonstraram que o método de lavagem a seco usando carvão ativado, produzido a partir da torta remanescente da extração do óleo na oleaginosa, foi capaz de purificar biodiesel etílico com a mesma eficiência do método com lavagens sucessivas com água limpa. Wall et al. (2011) avaliaram a aplicação de resinas de troca iônica contendo o grupo funcional sulfônico e demonstraram que essas resinas eram adequadas para a remoção de sabões e glicerina. Vasques et al. (2013) em seu estudo de purificação de biodiesel por adsorção, reportaram que o carvão ativado comercial modificado com HNO₃ foi eficaz na remoção de glicerina.

As principais desvantagens no uso de processos de lavagem a seco estão relacionados com o custo dos adsorventes, reutilização e descarte. Dessa forma, a utilização de materiais de baixo custo como adsorventes para purificação de biodiesel, são propostos na literatura. Manique et al. (2012) purificaram biodiesel com cinzas de casca de arroz e um adsorvente comercial (Magnesol®) e verificaram que ambos os adsorventes apresentaram resultados semelhantes ao processo que utiliza água pura. De acordo com Manique et al. (2012), as cinzas de casca de arroz apresentam alta capacidade de adsorção devido à sua alta concentração de sílica e à presença de meso e macroporos. Pitakpoolsil & Hunsom (2014) avaliaram a aplicação de quitosana, forma parcialmente desacetilada da quitina biopolímero natural, para o tratamento de águas residuais da purificação de biodiesel. Gomes et al. (2015) utilizaram a celulose e o amido de diferentes fontes (milho, batata, mandioca e arroz) para a purificação de biodiesel e mostraram que a aplicação destes adsorventes naturais é eficiente na remoção de glicerina livre presente no biodiesel. Squissato et al. (2015) mostraram que o material celulósico, oriundo de eucaliptos, é eficiente na redução do conteúdo de glicerol livre, metano e água do biodiesel.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

As análises do óleo de soja, do biodiesel cru, lavado e permeado, foram realizadas nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU, Uberlândia MG.

4.1 Matérias-primas e reagentes

Para os ensaios em que o biodiesel foi produzido nos laboratórios FEQ/UFU, foi utilizado como matéria-prima, tanto para a transesterificação via rota metílica como para a rota etílica, óleo de soja refinado comercial da marca Comigo armazenados em recipientes de plástico de 900 mL e lotes 1013 e 1213. Estes óleos foram adquiridos junto ao comércio local do município de Uberlândia, MG, Brasil. Todos os lotes das matérias-primas foram caracterizados, antes de serem utilizados na reação de transesterificação.

As caracterizações dos lotes de matérias-primas se deram de acordo com as seguintes metodologias: teor de umidade conforme a metodologia EN ISO 12937 (2001), índice de acidez seguindo metodologia proposta pelo Instituto Adolf Lutz (2008), densidade de acordo com a ABNT NBR 7148 (2006) e viscosidade utilizando um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield modelo LV-DV III Ultra, com adaptador para pequenas amostras e Spindle's 18 e 31, acoplado a um banho termostático para controle da temperatura.

Nas reações de transesterificação e na realização das análises físico-químicas foram utilizados os reagentes metanol (99,8%, Vetec Brasil), etanol (99,5%, Vetec Brasil), hidróxido de potássio (teor 85%, Vetec Brasil), éter etílico (99,5%, Vetec Brasil), indicador fenolftaleína (teor 99%, Vetec Brasil), ácido clorídrico (dosagem 36,4 – 38%, Vetec Brasil), álcool etílico (95%, Impex Brasil), álcool isopropílico (99,5%, Vetec Brasil), sulfato de sódio anidro (teor 99%, Vetec Brasil), éter de petróleo (100%, Synth) e glicerina PA (Synth).

Nas análises cromatográficas utilizaram-se padrões da marca Sigma: Glicerina, monooleína, dioleína, trioleína, butanotriol, tricaprina, MSTFA, piridina, heptano e heptadecanoato de metila.

4.2 Biodiesel utilizado nos experimentos com membranas

Nos experimentos que utilizaram processos de separação por membranas, foram empregados 3 tipos de biodiesel, um produzido pela reação de transesterificação via rota metílica, outro por transesterificação via rota etílica e o último cedido pela empresa Caramuru Alimentos S.A (São Simão, GO, Brasil), sendo este, também produzido por transesterificação metílica e coletado pela empresa na etapa posterior a decantação, sem a realização de nenhum tipo de purificação.

Com o intuito de facilitar a leitura e melhorar a compreensão, o biodiesel utilizado neste trabalho para os experimentos com processos de filtração por membranas, será nomeado de acordo com seu estado de pureza, ou seja:

- biodiesel cru: o biodiesel que não passou por nenhum tipo de purificação após ser produzido e decantado;
- biodiesel lavado: o biodiesel que foi purificado com sucessivas lavagens com água limpa;
- biodiesel permeado: o biodiesel que foi purificado por processo de filtração por membranas

4.2.1 Síntese metílica do biodiesel

O biodiesel metílico utilizado neste trabalho foi produzido utilizando como matéria-prima óleo de soja refinado comercial e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. A reação de transesterificação foi realizada em reator batelada de 2 L (Figura 10) pelo período de 1h. O reator composto de um balão de fundo redondo e três bocas tubulares, foi equipado com um termômetro de mercúrio, para monitoramento da temperatura da reação, um condensador de refluxo para evitar a perda de metanol e um agitador mecânico para manter a reação sob constante agitação. Para o controle da temperatura de reação em aproximadamente 60°C, o balão foi suportado em uma manta aquecedora.

Para a reação, o catalisador (KOH) foi previamente dissolvido em metanol e a solução resultante foi pré-aquecida a 60°C, fato semelhante ocorreu com o óleo de soja, já que o mesmo também era pré-aquecido a 60°C antes de ser alimentado ao reator. A razão molar da reação de transesterificação foi de 4:1 (metanol/óleo) e a quantidade de catalisador em relação à massa de óleo foi de 0,75% em peso. O período de reação foi de uma hora. Estas condições são mencionadas na literatura para obtenção de um rendimento satisfatório de ésteres (ATADASHI et al., 2011a).



Figura 10 - Reator utilizado na produção de biodiesel.
Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Posteriormente a reação, o produto era então transferido para um evaporador rotativo da marca Solab SL 126 acoplado a uma bomba de vácuo da marca Prismatec modelo 121, com o intuito de remover o excesso de álcool e alguma água que possa ter se formado. A remoção foi realizada durante um período de 60 minutos sob vácuo de 350 mmHg a 90°C, conforme reportado na literatura (SALEH et al., 2010b). A mistura foi então depositada em um funil de separação e deixada em repouso durante 12 h, conforme demonstrado na Figura 11 (DIB, 2010). Por fim, a camada inferior rica em glicerol foi então removida, permanecendo somente a fase rica em éster utilizada nos experimentos.



Figura 11 - Separação por decantação biodiesel e glicerina.
Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

4.2.2 Síntese etílica do biodiesel

O biodiesel etílico utilizado neste trabalho foi produzido no mesmo reator em que se deu para a produção do biodiesel metílico. A matéria-prima e o catalisador utilizados para a reação de transesterificação via rota etílica foram, assim como na rota metílica, óleo de soja refinado e hidróxido de potássio, respectivamente. O processo de produção do biodiesel etílico foi realizado de maneira similar a produção do biodiesel metílico. A razão molar foi 12:1 (etanol/óleo), com 0,75% (base mássica) de catalisador à temperatura de aproximadamente 40°C no período de uma hora (ZAGONEL et al., 2003).

4.2.3 Rendimento

Para o cálculo do rendimento da reação de transesterificação foi utilizada a Equação 15 (LEUNG & GUO, 2006).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (15)$$

em que:

$m_{\text{biodiesel}}$ = quantidade de biodiesel cru após a reação de transesterificação (g)

$m_{\text{óleo}}$ = quantidade de óleo utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação (g)

4.3 Membranas utilizadas na purificação do biodiesel

Neste trabalho, para a purificação de biodiesel pelos processos de filtração por membranas, foram utilizadas as membranas: poliméricas planas de microfiltração, mistas de éster de celulose de diâmetro de poro de 0,22 µm (Milipore, Irlanda), polietersulfona de diâmetro de poro de 0,05 µm (Microdyn, USA) e membranas de ultrafiltração tubulares cerâmicas, de α -Al₂O₃/TiO₂, de 5 kDa e 20 kDa (ANDRITZ Environment & Process, USA).

Os experimentos com membranas de microfiltração foram realizados com as pressões transmembranas de 0,5 e 2,5 bar, para as membranas de diâmetro de poro de 0,22 e 0,05 µm,

respectivamente. Para os testes realizados com as membranas de ultrafiltração, foi utilizada uma pressão transmembrana de 4 bar. Estas pressões foram escolhidas com base em testes preliminares.

4.3.1 Ensaios de micro e ultrafiltração

As filtrações foram realizadas em dois processos distintos, utilizando para cada processo um tipo diferente de módulo. As filtrações utilizando membranas poliméricas planas, foram realizadas em um processo batelada, em que o módulo utilizado realizou o processo de filtração no sentido perpendicular (*dead end*). Já as membranas cerâmicas tubulares foram testadas em um módulo que utiliza o processo de filtração tangencial, fluxo contínuo (*cross flow*) e, refluxo total. Para ambos os processos de filtração, *dead end* e *cross flow*, os testes foram realizados em temperatura ambiente.

Os fluxos de permeado de todos os ensaios (operação em batelada e operação contínua), foram obtidos pela coleta de massa do permeado em função do tempo. A massa foi determinada em uma balança semi-analítica (BK 3000 II – Gehaka) e o fluxo calculado pela Equação 16:

$$J_{\text{perm}} = \frac{m_p}{A \times t} \quad (16)$$

Sendo que J_{perm} é o fluxo de permeado em $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$, m_p é a massa de permeado em kg, t é o intervalo de tempo em horas e A é a área de permeação da membrana expressa em m^2 .

Antes da realização dos testes com biodiesel, foram verificadas as permeabilidades hidráulicas das membranas, esses testes se deram nas pressões de 0,5, 1, 2 e 3 bar para as membranas poliméricas e nas pressões de 1, 2, 3 e 4 bar para as membranas cerâmicas. Para realização dos testes preliminares foi utilizada água destilada.

A Figura 12 demonstra um esquema do modulo batelada, na qual foram realizadas as filtrações com as membranas poliméricas planas. A área de filtração foi de $6,36 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e o volume de 500 mL de biodiesel foi alimentado para cada teste. Para o ajuste das pressões foi utilizado o gás N_2 , sendo o monitoramento realizado com auxílio de um manômetro.

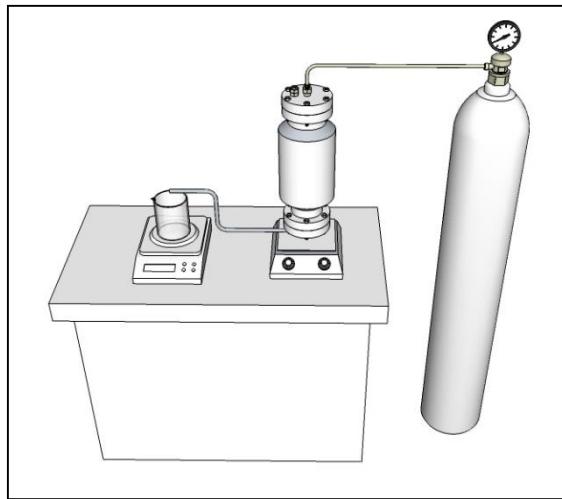


Figura 12 - Esquema da unidade piloto batelada de filtração por membranas.

Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

O fluxo de permeado foi monitorado ao longo de todo o período da filtração, sendo realizadas medidas aleatórias ao longo do tempo. As filtrações foram realizadas até que o fluxo de permeado fosse estabilizado. Para os experimentos com membranas poliméricas só foram utilizadas membranas novas.

Para os ensaios com as membranas cerâmicas tubulares, foi utilizado uma unidade piloto de micro e ultrafiltração (MC e UF), fabricado pela empresa PAM Membranas Seletivas (Rio de Janeiro – RJ), instalada no Laboratório de Energias Renováveis – FEQ/UFU. O equipamento o princípio da filtração *cross flow*, um esquema da unidade experimental é demonstrado na Figura 13.

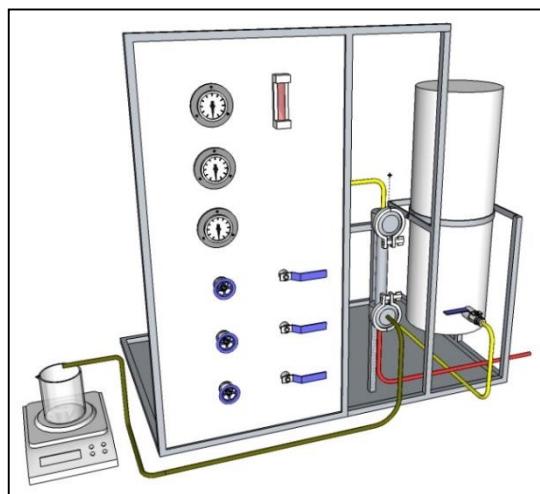


Figura 13 - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo.

Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

A alimentação da unidade experimental é composta de um reservatório de PVC, com capacidade de 10 L, uma bomba de deslocamento positivo e, um potenciômetro, que permite a operação em diferentes vazões. A unidade possui ainda dois manômetros para controle da pressão e um rotâmetro para indicação da vazão da bomba de alimentação. As membranas foram instaladas em um módulo de aço inoxidável e o mesmo fixado a unidade por meio de alças.

A área de filtração das membranas cerâmicas tubulares foi de $4,71 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Para os ensaios um volume de aproximadamente 3 L de biodiesel foi alimentado ao reservatório, a pressão transmembrana utilizada foi de 4 bar. A pressão era controlada com auxílio da bomba de deslocamento positivo e monitorada por um manômetro. As filtrações foram realizadas por um período de 240 min, tempo determinado mediante testes preliminares para um fluxo estabilizado.

Com intuito de remover toda água remanescente dos processos de limpeza do módulo experimental, antes de cada ensaio, biodiesel puro foi recirculado por toda a unidade. Posteriormente, o biodiesel a ser purificado era alimentado ao reservatório, e em seguida bombeado para a tubulação e para a membrana, sendo a pressão ajustada por meio de uma válvula manual. O permeado era então coletado e todo o retentado recirculado para o tanque de alimentação.

Antes de cada teste com as membranas cerâmicas, as mesmas eram submersas em biodiesel ou água, dependendo do teste a ser realizado, por um período de 24h.

As filtrações na unidade foram realizadas da seguinte forma:

1. Filtração de água limpa na pressão transmembrana de 4 bar, objetivando verificar a permeabilidade da membrana;
2. Filtração de biodiesel a ser purificado com a pressão transmembrana de 4 bar;
3. Filtração de água limpa, a uma pressão transmembrana de 4 bar, com a membrana suja de biodiesel, objetivando o cálculo da % de *fouling*;
4. Após a limpeza, uma nova filtração com água limpa e pressão de 4 bar a fim de verificar a permeabilidade da membrana.

4.3.2 Ensaios com adição de água no biodiesel

Testes adicionais foram realizados com a adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel antes dos processos de filtração. Água deionizada foi adicionada ao biodiesel em

concentrações de 0,1 e 0,2, % em peso conforme mencionado por Saleh et al. (2010a). Para a adição das porcentagens de água ao biodiesel, a massa de água era adicionada ao biodiesel e a mistura agitada por 1 h à temperatura ambiente.

Além dos testes com adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel antes da purificação, foram realizados, para as membranas cerâmicas, ensaios com adição contínua de água. A água foi adicionada no tanque de biodiesel cru a uma vazão de 0,04 mL/min. O volume inicial de biodiesel cru era de 2000 mL. Os testes foram realizados ao longo de 120 min. Assim, o volume total de água adicionado foi de 0,24% em relação ao volume de biodiesel.

4.3.3 Limpeza do módulo experimental e das membranas

Após a realização de cada ensaio, a unidade experimental e a membrana utilizada eram imediatamente limpas a fim de preservar todos os equipamentos e restaurar a permeabilidade da membrana.

Para a limpeza do módulo, primeiramente, eram efetuadas lavagens sucessivas com água pura, retirada do excesso de biodiesel que ainda se encontrava na unidade, posteriormente com água deionizada, ambas com temperatura e pressão. Em seguida detergente neutro a 50°C e pressão de 4 bar era recirculado, até que a maior parte do biodiesel fosse eliminado, subsequentemente ocorria uma nova lavagem com água deionizada a temperatura de 70°C e pressão de 4 bar, na sequencia uma solução de NaOH 1% à temperatura de 50°C era recirculada por 45 min, por fim, o módulo era enxaguado com água, sendo que sempre o último enxague se dava com água deionizada.

A limpeza das membranas se dava primeiramente, em banho ultrassônico com uma solução de NaOH 1%, em temperatura ambiente, posteriormente, com água deionizada, também à temperatura ambiente.

Objetivando avaliar os processos de limpeza e garantir a reprodutibilidade dos experimentos, a permeabilidade hidráulica da membrana foi medida após cada ciclo de regeneração.

4.4 Purificação por lavagens com água destilada

Para fins comparativos, o biodiesel cru também foi purificado pelo processo convencional de lavagens sucessivas com água pura. O processo de purificação por lavagens com água foi realizado conforme sugerido por He et al. (2006). Adicionou-se a fase éster água destilada aquecida a 50°C a uma razão de 1:1 (água/biodiesel), sob agitação suave. Posteriormente, colocou-se a mistura em um funil de decantação e realizou-se a leitura do pH da água de lavagem decantada. Este processo foi repetido até que o pH da água de lavagem se aproximasse da neutralidade. Normalmente essa condição era alcançada com três lavagens sucessivas. Por fim, o biodiesel foi adicionado em sulfato de sódio anidro (25% em relação ao peso de biodiesel) para secagem.

4.5 Caracterização do biodiesel

A caracterização das amostras de biodiesel seguiu as especificações recomendadas na Resolução ANP 45/2014. As análises foram realizadas de acordo com a especificidade de cada amostra, disponibilidade de equipamentos e volume de amostra obtido.

As análises descritas a seguir foram utilizadas para a caracterização, de acordo com o tipo de amostra, das matérias-primas, biodiesel cru, lavado, permeado e tratado por adsorventes.

4.5.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez ocorreu conforme o método descrito pelo Instituto Adolf Lutz (2008).

Uma das formas de se mensurar o estado de conservação de óleo é determinando seu índice de acidez, visto que o aquecimento e a exposição a luz aceleram a decomposição dos glicerídeos, sendo a rancidez deste óleo quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxo livres, os quais normalmente são expressos como índice de acidez. Assim, o índice de acidez pode ser definido como a quantidade, em mg, de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

A legislação vigente menciona o limite 0,50 mg KOH g⁻¹ para comercialização do biodiesel em todo território nacional (BRASIL, 2014).

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade dissolveu-se 2 g de amostra (óleo ou biodiesel) com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após a adição de 2 gotas de solução 1% fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de KOH 0,1 N até coloração rósea persistente por pelo menos 30 segundos.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução de KOH 0,1N gasta na titulação. Os valores numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a Equação 17.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (17)$$

em que:

V = volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação

f = fator de correção da normalidade da solução básica

P = massa da amostra em gramas (g)

4.5.2 Teor de água

A determinação do teor de água presente nas diferentes amostras ocorreu conforme as especificações da norma EN ISO 12937 (2001).

A água, além de estar associada à hidrólise do biodiesel, o que pode resultar em ácidos graxos livres, pode também acarretar na proliferação de micro-organismos e na corrosão dos tanques de estocagem. Vale ressaltar ainda, que o biodiesel possui uma certa hidroscopicidade, desta forma, é de grande importância o seu monitoramento durante o armazenamento (LOBO et al., 2009).

De acordo com Vogel (1992), as análises de Karl Fischer, que possuem a finalidade de determinar o teor de água nos mais variados tipos de materiais, baseiam-se na reação de uma

dada quantidade de I_2 com uma quantidade equivalente de H_2O , permitindo com isso sua mensuração

Segundo a Resolução da ANP 45/2014, o limite vigente para o teor de água no biodiesel é de 200 mg kg^{-1} , sendo admitida uma variação de mais de 50 mg kg^{-1} nesse limite para o produtor e de 150 mg kg^{-1} para o distribuidor (BRASIL, 2014).

Procedimento experimental

Para determinar o teor de água (ppm), foi utilizado um Karl Fischer Coulométrico 756 da marca Metroho Pensalab. Para realização dos ensaios uma solução de 100 mL, composta de 70% de Hidranal Coloumart AG e 30% de Hidranal Clorofórmio, foi alimentanda no equipamento. Esta solução ficou sob constante agitação, para garantir sua total homogeneidade, até que o desvio padrão demonstrado no visor do aparelho estivesse abaixo de $10\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$. Após a estabilização do equipamento, foi injetada uma pequena quantidade da amostra a ser analisada e determinou-se o teor de água presente. As análises foram feitas em triplicata.

4.5.3 Viscosidade

Pode-se definir a viscosidade, que é uma propriedade física inerente aos óleos vegetais e combustíveis, como a resistência que um fluido oferece ao escoamento, a uma dada temperatura, sendo que seu conhecimento e controle permitem avaliar a atomização e a lubricidade do combustível.

Um combustível para ser utilizado em motores necessita de uma viscosidade adequada, visto que uma baixa viscosidade pode acarretar em desgastes da peças, vazamentos e prejuízos ao sistema de injeção, bomba de combustível, conexões e pistões, todavia, uma alta viscosidade pode levar a trabalhos fatigantes aos motores, acarretando em uma combustão incompleta, que por sua vez, pode gerar gases poluentes, material particulado e fumaça (RODRIGUES, 2007). Desta forma, a redução da viscosidade torna-se uma das principais razões para a conversão de óleos e gorduras em alquil ésteres, tornando a viscosidade destes mais próximas a do diesel de petróleo (KNOTHE & STEIDLEY, 2007).

De acordo com a legislação vigente a viscosidade cinemática a 40°C deve estar dentro do limite de $3,0 - 6,0\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ (BRASIL, 2014).

Procedimento experimental

O comportamento reológico das diferentes amostras foi determinado com auxílio de um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield modelo LV-DV III Ultra, com adaptador para pequenas amostras e *Spindle's* 18 e 31 (de acordo com a amostra), acoplado a um banho termostático para controle da temperatura (40° C de acordo com a norma vigente). O comportamento reológico (razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento) foi obtido em triplicata automaticamente por programação aplicada ao software do equipamento.

4.5.4 Massa específica

As massas específicas para os diferentes lotes de matérias-primas e para o biodiesel cru, lavado e permeados foram determinados seguindo as recomendações da norma ABNT NBR 7148 (2006).

Pode se definir massa específica, como sendo a razão entre a massa e o volume da substância. Sua redução pode ser considerada, junto com a diminuição da viscosidade, como os principais fatores para que os óleos e gorduras sofram a reação de transesterificação. Seu monitoramento nos combustíveis é de vital importância, devido aos danos que podem acarretar as bombas injetoras dos motores, equipamentos responsáveis pelas dosagens de combustível injetado. Uma oscilação na dosagem pode alterar a relação de massas na câmara de combustão, acarretando na combustão incompleta (RODRIGUES, 2007).

Procedimento experimental

Colocou-se cuidadosamente, sem respingar, de modo a evitar a formação de bolhas, uma amostra a ser analisada em uma proveta, removeu-se com auxílio de um papel absorvente limpo, qualquer bolha de ar que venha a ter se formado na transferência da amostra. Colocou-se então, a proveta sobre uma superfície plana, sem vibração e livre de corrente de ar. Durante a realização do ensaio a temperatura do ambiente não deve variar mais que 2°C, caso isso aconteça, faz-se necessário o uso de banho termostático. Mergulhou-se o densímetro na amostra, tomando o cuidado para que não ocorresse o contato do mesmo com as paredes da proveta. Agitou-se a amostra realizou-se a leitura da temperatura, com a ajuda de um termômetro de mercúrio, e da densidade.

4.5.5 Teor de éster

O teor de ésteres neste trabalho representa a conversão da matéria-prima (óleo de soja), em biodiesel, trata-se de um parâmetro previsto na Resolução ANP 45/2014, cuja a percentagem mínima exigida é de 96,5% (BRASIL, 2014).

Neste trabalho, para determinação do teor de éster foi utilizada a norma EN ISO 14103, conforme mencionado na legislação vigente. Para obtenção da massa de éster, de acordo com a norma, se dá pela comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico de referência, o heptadecanoato de metila (EN - ISO, 2003).

Procedimento experimental

Para determinação do teor de éster foi utilizado um cromatógrafo a gás GC2010-Plus Shimadzu, equipado com injetor Split, auto injetor AOC-20i, detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar específica (RTX-WAX, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm). Foi utilizado como gás de arraste o gás Hélio e como padrão interno uma solução de heptadecanoato de metila.

O teor de ésteres, expresso em porcentagem mássica (% m), foi calculado como demonstrado na Equação 18. O intervalo de integração compreendeu todos os picos de cromatograma entre o meristato de metila (C14) e o pico correspondente ao éster metílico (C24:1).

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} - \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \quad (18)$$

sendo:

$\sum A$ = área total dos picos entre C14 e C24:1;

A_{EI} = área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{EI} = concentração (mg mL^{-1}) da solução de heptadecanoato de metila;

V_{EI} = volume (mL) da solução de heptadecanoato de metila utilizada;

m = massa da amostra (mg).

4.5.6 Glicerina livre

A glicerina, que é o principal co-produto da reação de transesterificação, em altas concentrações pode levar a problemas como: depósitos nos tanques de estocagem, entupimento dos bicos injetores, a sua queima gera um composto que pode acarretar em sérios problemas de saúde, dentre outros. Vale ressaltar ainda, que a determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do método de purificação utilizado no processamento do biodiesel (LOBO et al., 2009)

Atualmente, uma das principais metodologias para determinar a glicerina presente em uma amostra de biodiesel é a cromatografia gasosa. Técnica essa que se baseia na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS, 2000).

Neste estudo o teor de glicerina livre foi determinado conforme a norma EN - ISO 14105 (2011).

Procedimento experimental

O método cromatográfico descrito na norma EN - ISO 14105 foi utilizado para determinar a porcentagem de glicerina livre presente nas amostras de biodiesel. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC2010-Plus Shimadzu, equipado com auto injetor AOC-20i, injetor OCI, detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar HT5 (SGE Analytical Science) de 25 m de comprimento, ID 0,32 milímetros e 0,1 μm espessura da película. Foram utilizados como padrões internos as soluções de Tricaprina e Butanotriol, além do que as amostras eram derivatizadas em solução de MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide) antes das injeções. O gás Hélio foi utilizado como gás de arraste.

O teor de glicerina livre expresso em porcentagem mássica (% m m^{-1}), foi calculado como demonstrado na Equação 19.

$$G_l = \left[a_g \left(\frac{A_g}{A_{ei1}} \right) + b_g \right] \times \left(\frac{M_{ei1}}{m} \right) \times 100 \quad (19)$$

em que:

G_l = porcentagem (% $m\ m^{-1}$) de glicerina livre na amostra;

a_g = coeficiente angular da curva de calibração do método;

A_g = área do pico de glicerol;

A_{ei1} = área do pico do padrão interno n°1 (Butanotriol);

b_g = coeficiente linear da curva de calibração do método;

M_{ei1} = massa do padrão interno n° 1 (Butanotriol) em mg;

m = massa da amostra em mg.

4.6 Purificação por adsorventes

Neste item serão descritos os materiais, procedimentos experimentais, métodos analíticos e o tratamento dos dados obtidos nos ensaios de purificação de biodiesel por meio de adsorventes, em batelada e em fluxo contínuo. Assim como no item 4.2, para facilitar a leitura, o biodiesel receberá um nome próprio de acordo com seu estado de pureza:

- biodiesel contaminado: o biodiesel purificado pelo processo tradicional de lavagens com água limpa e posteriormente contaminado com glicerina;
- biodiesel lavado: o biodiesel que foi purificado com sucessivas lavagens com água limpa;
- biodiesel tratado: o biodiesel que foi purificado pelo diferentes adsorventes.

As análises de caracterização dos adsorventes e do biodiesel contaminado, lavado e tratado, foram realizadas nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU e nos Laboratórios do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia IQ/UFU, Uberlândia MG.

4.6.1 Biodiesel utilizado nos experimentos de adsorção

O biodiesel utilizado nos experimentos com adsorventes foi cedido pela empresa Caramuru Alimentos S.A (São Simão, GO, Brasil). Este biodiesel foi oriundo da reação de transesterificação via rota metílica e coletado pela empresa na etapa posterior a decantação, ou seja, antes de ser purificado pelo processo tradicional de sucessivas lavagens com água.

4.6.2 Adsorventes alternativos

Neste trabalho, foram estudados 9 adsorventes alternativos, definidos devido as suas propriedades adsorptivas para outras substâncias já terem sido mencionadas na literatura, para a purificação de biodiesel: Amberlite XAD[®]-2; bagaço de cana de açúcar; bagaço de cana de açúcar explodido; cinzas de bagaço de cana de açúcar; Poli (Vinil Álcool); Poli (Vinil Álcool) sulfonado; Acetato de Celulose; Quitosana e Polisulfona, além do adsorvente comercial Magnesol[®] D-60. A Figura 14 apresenta os diferentes adsorventes utilizados.

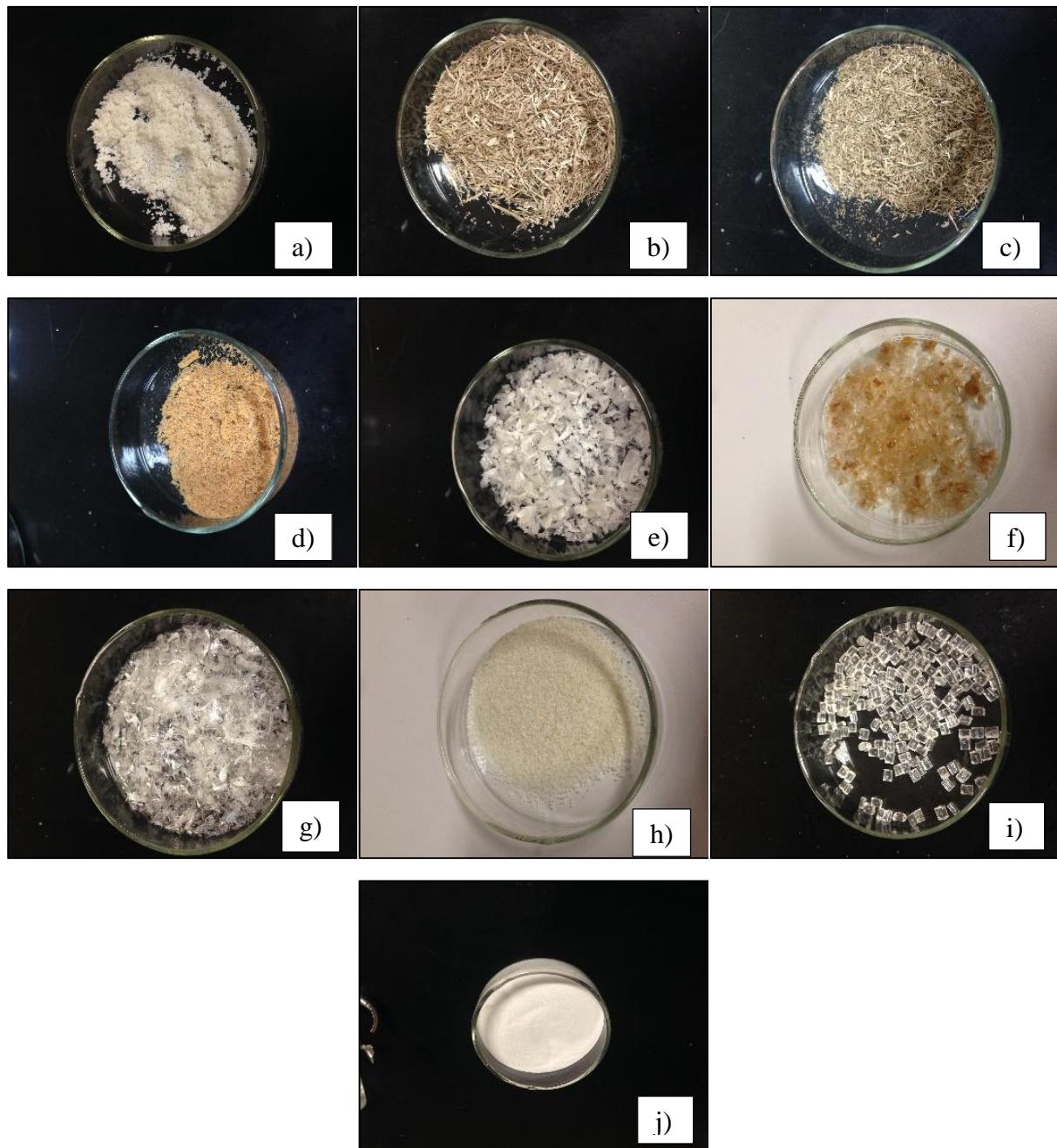


Figura 14 – Adsorventes utilizados na purificação de biodiesel.
Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

- a) Amberlite XAD[®]-2; b) bagaço de cana de açúcar; c) bagaço de cana de açúcar explodido; d) cinzas de bagaço e) Poli (Vinil Álcool); f) Poli (Vinil Álcool) sulfonado; g) Acetato de Celulose; h) Quitosana; i) Polisulfona; j) Magnesol[®] D-60.

Amberlite XAD®-2

A resina Amberlite XAD®-2 (Sigma-Aldrich Co.) utilizada para avaliar a purificação de biodiesel foi adquirida junto a empresa Supelco. De acordo com o fabricante, trata-se de uma resina polimérica de poliestireno, hidrofóbica, possui boa resistência física e é estável a temperaturas próximas a 200°C. Normalmente, é utilizada para adsorver compostos orgânicos solúveis de correntes aquosas e solventes orgânicos. Algumas características físicas da Amberlite XAD®-2, fornecidas pelo fabricante, são demonstradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características físicas da resina Amberlite XAD®-2

Parâmetro	Especificação
Aparência	Grãos esféricos e rígidos
Área superficial	$300\text{m}^2\text{ g}^{-1}$
Diâmetro médio de poro	90 Å
Densidade verdadeira	$1,02\text{ g mL}^{-1}$
Densidade <i>bulk</i>	640 g L^{-1}

Fonte: SIGMA-ALDRICH CO, 2015.

Bagaço de cana de açúcar e bagaço de cana de açúcar explodido

Neste estudo foram utilizados como adsorventes o bagaço de cana de açúcar bruto, sem nenhum tipo de tratamento, e o bagaço tratado a explosão a vapor na condição de baixa severidade, 12 kgf/cm² e tempo de 8 min (JOLLEZ et al., 1993). Ambos gentilmente cedidos pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) Piracicaba – SP, onde também ocorreu a explosão do bagaço.

Os bagaços foram armazenados em sacos plásticos fechados e mantidos sobre refrigeração ($5 \pm 1^\circ\text{C}$). Antes dos experimentos, tanto o bagaço bruto como o bagaço explodido, eram lavados com água destilada, para remoção de açúcares, solo, dentre outras impurezas, e posteriormente seco a 80°C durante 24 h e, depois triturados em moinho de facas da marca SPLabor.

Cinzas de bagaço de cana de açúcar

A produção das cinzas de bagaço de cana de açúcar, utilizada como adsorvente, assim como o teste do teor de cinzas do bagaço foram realizadas conforme mencionado na norma ASTM E1534-93 (ASTM, 2013).

Procedimento experimental

Determinou-se o peso do cadinho com precisão de 0,1mg, seco previamente a 500°C em mufla por 5 h., colocou-se então 2 g da amostra e determinou-se o peso da amostra mais o cadinho. Posteriormente, levou-se a amostra a mufla fria, ligou-se o equipamento e aqueceu-o até a temperatura de 600°C, por um período de 4 h. Por fim, transferiu-se o cadinho para um dessecador, para resfriamento, e pesou-se a amostra com precisão de 0,1 mg. Para se obter o teor de cinzas utilizou-se a Equação 20

$$TC = \left[\frac{(W_2 - W_c)}{(W_1 - W_c)} \right] \times 100 \quad (20)$$

sendo:

TC = teor de cinzas (%);

W_c = peso do cadinho (g);

W_1 = peso da amostra mais o cadinho (g);

W_2 = peso das cinzas mais o cadinho (g).

Poli (Vinil Álcool) e Poli (Vinil Álcool) sulfonado

O PVA (Polivinil Álcool) é um polímero hidrofílico, semi-cristalino com boa estabilidade térmica e química, não tóxico, permeável à água e possui a capacidade de interagir com outros materiais orgânicos e inorgânicos (WU et al., 2010). Neste estudo foi utilizado o polímero PVA, da marca Sigma-Aldrich Co. Algumas características do produto, segundo o fabricante, são expostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características físicas do polímero PVA

Parâmetro	Especificação
Forma	Cristalino
Densidade real	1,269 g cm ⁻³
Ponto de fusão/Ponto de congelamento	200°C
Peso molecular	70.000 – 100.000
Viscosidade (Solução aquosa a 4% a 20° C (Método Hoeppler))	11,6 – 15,4 cps

Fonte: SIGMA-ALDRICH CO, 2011.

Para utilização como adsorvente, primeiramente foi preparado um filme, a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Zeytuncu et al. (2014). A solução foi preparada pela dissolução de 30 g de PVA em 200 mL de água destilada sobre agitação contínua, por um período aproximado de 2 h e temperatura de 80 °C. Após resfriamento a solução era espalhada e precipitada em álcool etílico.

Testes adicionais foram realizados com o polímero PVA sulfonado. Segundo Costa (2012) em algumas resinas de troca iônica comerciais, utilizadas para purificação de biodiesel, o grupo funcional é o ácido sulfônico. Essa modificação se deu com adaptação do procedimento descrito por Chen et al. (2012). Adicionou-se 45 mL de ácido sulfúrico P.A. (H₂SO₄) a solução de PVA (preparada segundo metodologia descrita acima) no intervalo de 1h, após o resfriamento da solução de PVA. Posteriormente, a solução foi colocada para reagir a uma temperatura de 65°C, pelo período de 12 h. Após o término do período de reação, a mistura era resfriada, espalhada em filme e precipitada em álcool etílico.

Em ambos os casos, após a secagem a temperatura ambiente, os filmes foram triturados com auxílio de uma tesoura.

Acetato de celulose

O Acetato de Celulose (AC), que podem ser gerados por rotas homogêneas ou heterogêneas, pode ser considerado um dos mais importantes derivados da celulose, devido aos seus diversos usos, tais como na indústria têxtil, indústria de tabacos, produção de membranas, dentre outros (KOSAKA et al., 2005; IDRIS & YET, 2006; GUILMINOT et al., 2007).

Nos experimentos foi utilizado AC comercial da marca Sigma-Aldrich Co. A Tabela 5 apresenta algumas características do polímero.

Tabela 5 – Características físicas do polímero Acetato de Celulose

Parâmetro	Especificação
Aspecto	Forma – sólida
Cor	Branca
Densidade relativa	1,3 g mL ⁻¹ a 25°C
Água (Karl Fischer)	≤ 3%

Fonte: SIGMA-ALDRICH CO, 2015b.

Para utilização nos ensaios, foi produzido uma solução de AC como descrito por Bhongsuwan & Bhongsuwan (2008). As soluções foram preparadas a partir de uma mistura de 20% de acetato de celulose, 33% de formamida e 47% de acetona, após completada a mistura foi espalhada em uma placa de vidro e diretamente mergulhas em água destilada a aproximadamente 2°C. Após a inversão de fases os filmes foram colocados para secar a temperatura ambiente, sendo posteriormente triturados com auxílio de uma tesoura.

Quitosana

A Quitosana é uma forma parcialmente desacetilada da quitina, biopolímero natural, que é encontrada no exoesqueleto de crustáceos (FEREIDOON & JOZEF, 1991). Para realização dos testes neste trabalho foi utilizada a Quitosana da marca Sigma-Aldrich Co. A Tabela 6 demonstra algumas características da Quitosana informadas pelo fabricante.

Tabela 6 – Características físicas da Quitosana

Parâmetro	Especificação
Cor	Branca a bege
Deacetilação	≥ 75%
Solubilidade	H ₂ O insolúvel
Densidade <i>bulk</i>	0,15 – 0,3 g cm ⁻³

Fonte: SIGMA-ALDRICH CO, 2015c.

Polisulfona

A Polisulfona é um polímero termoplástico, que contém enxofre, e apresenta como principais características a resistência a agentes químicos e ao calor, além de sua rigidez e suas propriedades elétricas (MISTRY, 1996). A Tabela 7 apresenta algumas características da Polisulfona (Sigma-Aldrich Co), utilizada neste trabalho.

Tabela 7 – Características físicas da Polisulfona

Parâmetro	Especificação
Forma	Pellets (transparentes)
Densidade <i>bulk</i>	0,15 – 0,3 g cm ⁻³
Cor	Incolor a amarelo
Forma	pó

Fonte: SIGMA-ALDRICH CO, 2015d.

Magnesol® D-60

O Magnesol® é um adsorvente comercial sintético, composto de silicato de magnésio e sulfato de sódio anidro, normalmente utilizado na purificação de biodiesel, com intuito de remover água, sabão, glicerina e outros contaminantes que podem estar presentes (DALLAS, 2015). Algumas características do adsorvente, fornecidas pelo fabricante, são demonstradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Características físicas do Magnesol®

Parâmetro	Especificação
% perda por secagem a 105°C	14,0 máximo
% SO ₄ por peso (base seca)	2,5 máximo
% perda por ignição a 900°C	15,0 máximo
Área superficial (BET)	300 m ² g ⁻¹ mínimo

Fonte: DALLAS, 2015.

4.6.3 Caracterização dos adsorventes

As análises de caracterização dos adsorventes se deram de acordo com a especificidade de cada amostra, disponibilidade e especificidade dos equipamentos e volume de amostra obtido devido. Vale ressaltar que a maioria das análises de caracterização foram voltadas para o bagaço de cana de açúcar devido a sua disponibilidade e baixo custo, além de ter demonstrado boa capacidade adsorptiva em testes preliminares.

4.6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises das morfologias das partículas dos adsorventes foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para isso utilizou-se um microscópio da Marca Carl Zeiss, Modelo: EVO MA 10. O equipamento produz uma imagem tridimensional da superfície das amostras, sendo a imagem visualizada por um computador. Para a geração das imagens em alta resolução, os elétrons realizam uma “varredura” da superfície do material analisado. À medida que o feixe de elétrons sofre oscilações, de acordo com o relevo do material, ele vai gerando a imagem em alta resolução da topografia da amostra. A tensão empregada para as análises foi de 10 kV. Detalhes das condições de operação, como por exemplo a distância de trabalho (WD), estão disponíveis nas microscopias.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG.

4.6.3.2 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA/DTA DTG – 60H, com sensibilidade de 0,1K, equipado com uma balança analítica com sensibilidade de 10^{-6} g. Antes da realização das análises, com intuito de minimizar problemas de transferência de massa e calor, as amostras foram peneiradas, sendo utilizadas as passantes pela peneira de 100 *mesh*. Foi utilizado como gás de purga nitrogênio (vazão 200 mL min^{-1}) e amostra de aproximadamente 6 g. Estas análises foram realizadas no Nucaps (Núcleo de Processos de Separação) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG.

4.6.3.3 Difração de raios X (DRX)

O equipamento utilizado para as análises de DRX foi um difratômetro Shimadzu, modelo XDR-6000, com fonte de radiação CuK α , voltagem de 40 kV, corrente de 30mA. Os diafragmas foram obtidos num intervalo de 2θ de 10 a 80° com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2° min $^{-1}$. Esta análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

4.6.3.4 Distribuição granulométrica

Para determinar a distribuição granulométrica, foram realizados 3 peneiramentos, com duração de 15 min cada, com intensidade de vibração 1 mm e massa da amostra de 150g, conforme sugerido por Cardoso, (2012). Cada peneiramento utilizou 9 peneiras com aberturas variando de 16 a 140 *mesh*.

Para se obter o diâmetro médio de Sauter foi utilizada a Equação 21.

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum t_i \frac{\Delta s_i}{D_i}} \quad (21)$$

em que:

\bar{D} = diâmetro médio de Sauter

Δs_i = fração mássica de partículas

D_i = diâmetro médio da faixa

4.6.3.5 Densidade aparente

A densidade aparente das amostras foi analisada pelo método da picnometria, utilizando como fluido o éter de petróleo ($\rho = 645 \text{ kg m}^{-3}$). Primeiramente, mediu-se a massa do picnômetro vazio, em seguida adicionou-se, ao picnômetro, água deionizada até o menisco, determinou-se a massa e a temperatura, objetivando obter o volume da vidraria. Colocou-se o picnômetro em estufa a 105°C por 24 horas, após esse período o mesmo foi resfriado em um dessecador. Após esse processo, adicionou-se ao picnômetro uma fina camada de sólidos e

mediu-se a massa. Foi então adicionado éter de petróleo até aproximadamente metade do volume do recipiente e realizou-se uma leve agitação com bastão de vidro, afim de eliminar as bolhas de ar que se formaram.

Após a sedimentação dos sólidos, completou-se o volume do picnômetro com éter de petróleo e registrou sua massa, medindo também a temperatura. A massa de éter adicionado foi obtida pela diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro com sólidos, conhecendo a densidade do éter, obteve-se o volume de éter adicionado. A densidade aparente foi obtida pela Equação 22. Os testes foram realizados em triplicata.

$$\rho_{ap} \cong \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (22)$$

sendo:

ρ_{ap} = densidade aparente (g cm^{-3});

m_{sol} = massa sólidos (g);

V_p = volume picnômetro (mL);

V_e = volume éter (mL).

4.6.3.6 Densidade *bulk*

Define-se densidade *bulk* como a razão entre a massa do material e o volume que ele ocupa (volume do sólido + volume dos poros).

Normalmente, a determinação da densidade *bulk* se dá pela utilização de um recipiente graduado, preenchido com uma massa conhecida da amostra e nivelado em uma superfície plana. Para determinar a densidade *bulk* utilizou-se uma proveta de 100 mL, determinou-se então a massa da amostra para o volume correspondente. Pela razão entre a massa de partículas e o volume de proveta foi possível determinar a densidade *bulk*. Análise foi realizada em triplicata.

4.6.3.7 Densidade real

Segundo Webb & Orr (1997) o picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido.

Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.

A densidade real das partículas foi obtida com auxílio de um picnômetro de gás Hélio, da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330. Primeiramente, as amostras foram secas em uma estufa a temperatura de 105°C, por um período de 24 horas. Em seguida, essas amostras foram resfriadas em um dessecador, sendo em seguida analisadas no equipamento.

4.6.4 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em batelada

Para utilização nos experimentos de adsorção o biodiesel foi primeiro purificado pelo método tradicional (lavagens sucessivas com água limpa), como descrito no item 4.4, posteriormente “contaminado” com glicerina P.A.

Para os procedimentos de adsorção em batelada foi utilizado um Jar Test da marca Milan, modelo JT-203 (Figura 15). Para os experimentos em batelada com variações de temperatura foi utilizada uma Incubadora Nova Ética modelo 430 RDB.



Figura 15 – Sistema operacional para sorção em batelada.

Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Procedimento experimental

Os processos de adsorção foram realizados usando 100 mL de biodiesel e uma massa de adsorvente de 2,0 % em peso, para cada um dos adsorventes propostos. As amostras foram mantidas sob agitação de 120 rpm durante 60 min., a temperatura ambiente e amostras foram coletadas nos tempos de 10, 30, 45 e 60 min, tempos definidos mediante testes preliminares, as amostras eram coletadas com auxílio de uma seringa e filtradas em filtro de 0,22 µm, com intuito de parar a adsorção e preservar os equipamentos utilizados nas análises. Foram realizados também experimentos adicionais, com o melhor adsorvente escolhido por testes preliminares, variando a porcentagem de adsorvente também em 0,1 e 3,0%, período do experimento em 120 min, com coletas em 10, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min e temperaturas de 30°, 40° e 45° C, conforme mencionado em Chen et al. (2012).

4.6.5 Cinéticas de adsorção em batelada

A estimativa do tempo necessário para que a concentração de glicerina livre (GL), no melhor adsorvente, atingisse o equilíbrio em relação ao sobrenadante foi realizada por meio de cinéticas de adsorção. Para descrever o comportamento dos dados obtidos nos experimentos foram utilizados os modelos descritos na revisão bibliográfica de pseudo-primeira ordem (Equação 2), pseudo-segunda ordem (Equação 4) e difusão intrapartícula (Equação 6) (LAGERGREN, 1898; *apud* HO 2004; HO et al., 1996).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$q_t = k_i t^{0,5} + I \quad (6)$$

Sendo que q_e e q_t são as quantidades de glicerina adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e em qualquer instante, respectivamente. k_i , k_1 e k_2 são a constante de velocidade de difusão da partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$), constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}) e a

constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), respectivamente, e t (min) é o tempo de adsorção.

4.6.6 Isotermas de adsorção

As diferentes concentrações do melhor adsorvente selecionado, mediante testes preliminares, foram avaliadas em um tempo de 120 min e para as três temperaturas selecionadas. Foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para relacionar a quantidade de glicerina retida no adsorvente e a concentração de glicerina no biodiesel, no equilíbrio. As Equações 7 e 9, respectivamente, demonstram as isotermas de Langmuir e Freundlich e nas Equações 8 e 10 estão demonstradas as formas linearizadas das equações de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n_F} \log(C_e) \quad (8)$$

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (10)$$

Sendo que q_e é quantidade de adsorbato por unidade de massa adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de glicerina na fase líquida no equilíbrio (mg mL^{-1}), b e q_{max} são as constantes de Langmuir e k_F e n_F as constantes de Freundlich. Para o estudo da adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais foi utilizado o software *Statistica®* versão 7.0, que ajusta equações não lineares aos dados de adsorção, seguindo o método de Levenberg-Marquardt.

4.6.7 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em leito fixo

O sistema utilizado nos experimentos em leito fixo era composto por um reservatório de alimentação, com biodiesel contaminado, uma bomba peristáltica (MasterFlex L/S model 7519-20) e uma coluna de adsorção de 15 cm de altura e diâmetro interno de 1,5 cm.

Procedimento experimental

Para a realização dos experimentos em leito fixo, a coluna foi preenchida com 1,0 g de adsorvente e 2 cm de altura de pérolas de vidro (de 2 mm), objetivando uma melhor dispersão do biodiesel sobre o adsorvente, minimizando assim o surgimento de caminhos preferenciais. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e vazão de $3,8 \text{ mL min}^{-1}$. A Figura 16 apresenta a coluna experimental.

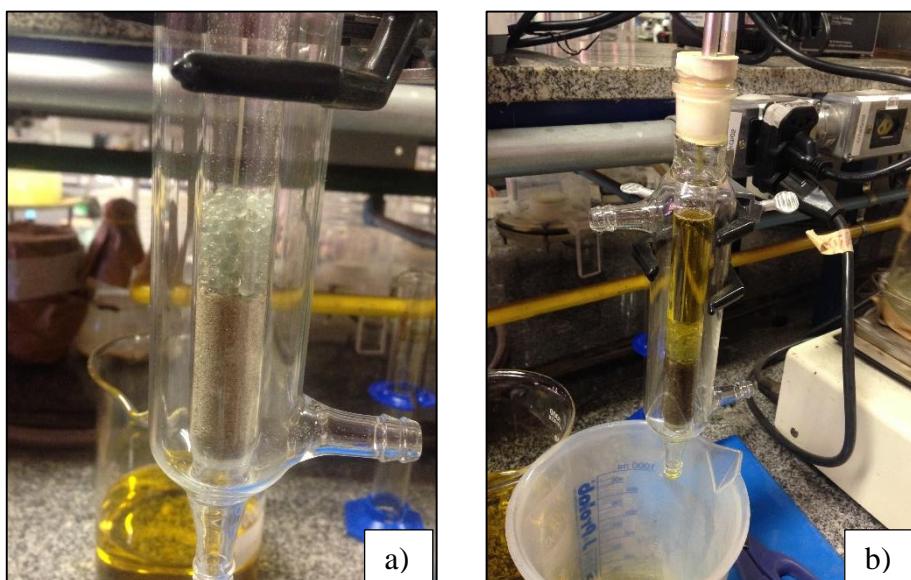


Figura 16 – Leito fixo. a) leito antes do início do ensaio; b) leito em regime constante na realização do ensaio

Fonte: Arquivo pessoal, 2015

A partir dos dados do teor de glicerina coletados após o processo de purificação por adsorventes, obteve-se as curvas de “*Breakthrough*” experimentais.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Matéria-prima utilizada para produção de biodiesel

Conhecer as características da matéria-prima a ser utilizada na reação de transesterificação é de vital importância. Isso porque a definição do método catalítico a ser utilizado na produção do biodiesel é baseada nas condições em que se encontram a fonte oleaginosa, por exemplo, um alto índice de acidez e ou um elevado teor de água na matéria-prima podem acarretar na geração de fases emulsificadas em uma reação via catálise alcalina. Já a viscosidade e a densidade prenunciam o desempenho do biocombustível (RODRIGUES, 2007; VASCONSELOS, 2009).

As características dos diferentes lotes de óleo de soja utilizados como matéria-prima neste trabalho são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização dos lotes de óleo de soja utilizados como matérias-primas.

Amostra (lote)	Parâmetros			
	Densidade a 25°C (kg m ⁻³)	Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	Teor de umidade (ppm)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)
Lote 1013	915	29,6	405,21	0,37
Lote 1213	913	30,1	420,15	0,39

Conforme os resultados apresentados na Tabela 9, as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram apropriadas para obtenção de alto rendimento de ésteres pela reação de transesterificação. Para que ocorra uma transesterificação alcalina satisfatória, o índice de acidez da matéria-prima deve ser menor que 2 mg KOH g⁻¹ (SHARMA & SINGH, 2009). Segundo Freedman et al. (1984) para se obter o rendimento máximo de ésteres na reação de transesterificação a matéria-prima deve possuir um valor de índice de acidez inferior a 1 mg KOH g⁻¹.

Os valores apresentados na Tabela 9, corroboram com os valores obtidos por Vasconcelos (2009), que encontrou para óleo de soja refinado comercial um índice de acidez de 0,40 mg KOH g⁻¹ e uma densidade de 928,0 kg m⁻³. Entretanto, o autor reportou um teor de

água de 1.000 ppm e uma viscosidade cinemática de $51,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, valores superiores aos encontrados neste estudo e que podem ser explicadas pela qualidade e armazenamento das matérias-primas. Shah et al. (2013) mencionam que os baixos valores encontrados para o teor de água e o índice de acidez são favoráveis para que não ocorra a saponificação, reação paralela indesejada, visto que implica na diminuição do rendimento da reação de transesterificação. Assim, os resultados obtidos demonstram que as matérias-primas utilizadas nos experimentos foram apropriadas para a reação, sem a necessidade de nenhum tratamento prévio.

5.1.1 Rendimento

O rendimento médio de biodiesel obtido pela Equação 15, foi de 94,5% para o biodiesel metílico e 85% para o biodiesel etílico. O teor de éster foi 98,0% e 98,3% para o biodiesel metílico e etílico, respectivamente. Os valores obtidos corroboram aos valores encontrados por Sharma e Singh (2009) que obtiveram um rendimento de 93% para biodiesel via rota metílica e Dantas (2006) também obtiveram, em seu estudo, um rendimento de 93% para o biodiesel metílico e 88% para o biodiesel produzido por transesterificação via rota etílica. A transesterificação etílica apresenta maior complexidade, do ponto de vista técnico, do que a reação via rota metílica, isto devido ao fato de que o aumento da cadeia carbônica do álcool acarreta em um maior impedimento espacial para que ocorra a reação (PARENTE, 2003; MACEDO & NOGUEIRA, 2004).

Como demonstrando a matéria-prima utilizada na reação de transesterificação, óleo de soja refinado comercial, se encontrava em condições satisfatórias para transesterificação, com uma ressalva para o seu teor de água um pouco elevado. Os reagentes, metanol, etanol e KOH, utilizados eram todos de grau analítico utilizados apenas uma vez, ou seja, sem reutilização. Objetivando aumentar o rendimento da reação, faz-se necessário otimizar as condições operacionais, tais como temperatura, tempo de reação e principalmente razão molar óleo/álcool. Freedman et al. (1986) em seu estudo fixaram a razão molar em 6:1 (álcool/óleo), para o processo de produção de biodiesel por catálise homogênea via rota metílica, com intuito de forçar a reação no sentido do produto. Neste trabalho, foi utilizada a razão molar de 4:1 (álcool/óleo) e 12:1 (álcool/óleo), para as transesterificações via rotas metílicas e etílicas, respectivamente. Um excesso de álcool pode influenciar negativamente na purificação de biodiesel pelos processos de filtração por membranas, pois o processo é facilitado quanto maior

forem os flóculos de glicerina a serem removidos e um excesso de álcool pode acarretar na quebra destes flóculos (SALEH et al., 2010b).

5.2 Processos de membranas

5.2.1 Processos de filtração de biodiesel etílico por membranas de microfiltração

Os fluxos de biodiesel etílico obtidos através das membranas de microfiltração de diâmetro de poro de 0,22 μm e 0,05 μm , utilizando pressões transmembranas de 0,5 bar e 2,5 bar, respectivamente, estão demonstrados nas Figuras 17 e 18. Os resultados demonstram uma redução acentuada no fluxo da membrana de 0,22 μm , após aproximadamente 3,5 min de operação. Os tempos de filtração, que foram definidos de modo que fosse alcançado um fluxo estabilizado nos experimentos, foram de aproximadamente 7 min para a membrana com diâmetro de poro de 0,22 μm e de aproximadamente 15 min para a membrana de 0,05 μm . O fluxo é dependente da taxa de entupimento dos poros da membrana. Desta forma, com o aumento da taxa de incrustação devido a formação do *fouling*, ocorre a redução gradual do fluxo de permeado (AHMAD et al., 2014). Todavia, para as filtrações de biodiesel etílico na membrana com diâmetro de poro de 0,05 μm , pode-se observar, para os experimentos com adição de água, que nos primeiros minutos de filtração ocorreu um aumento no fluxo. Este comportamento pode ser explicado pela aglomeração de gotículas de água na superfície da membrana, que por possuírem um tamanho maior, são mais facilmente removidas da superfície da membrana pela agitação magnética dentro da unidade de filtração, acarretando na diminuição da resistência e no aumento do fluxo de permeado (HESAMPOUR, et al., 2008). Pode se observar ainda pelas Figuras 17 e 18 que, como era de se esperar, a membrana com maior diâmetro de poro apresentou um maior fluxo final.

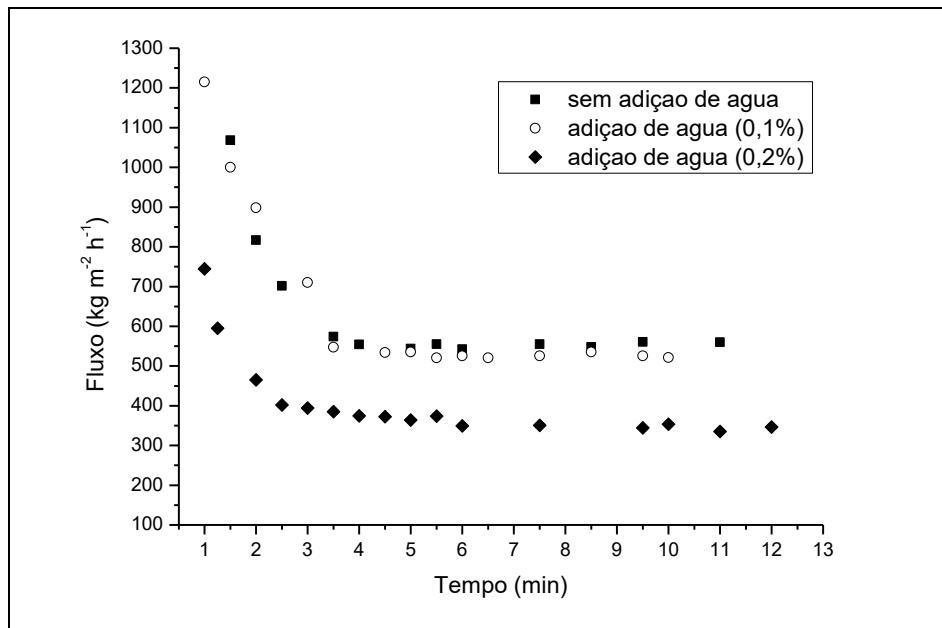
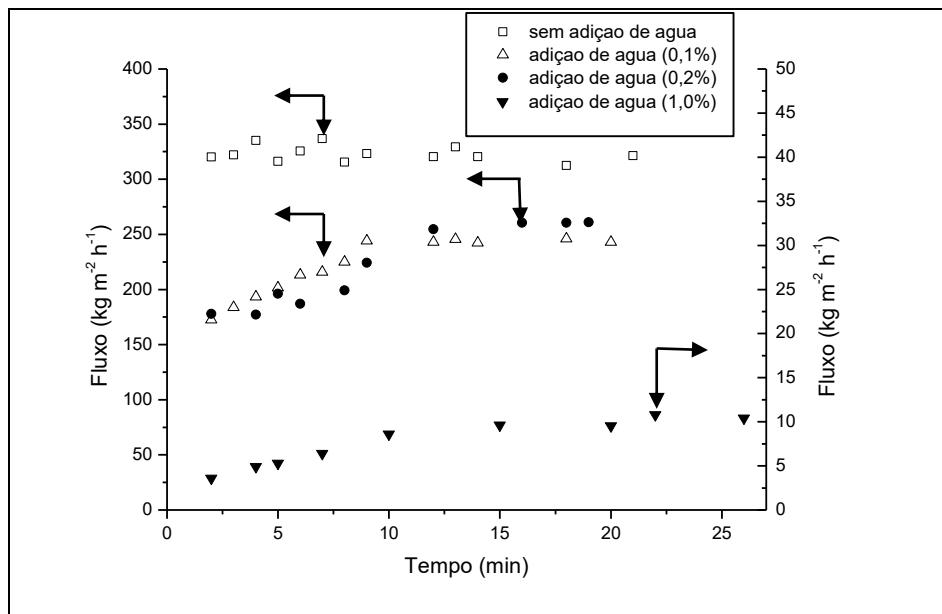


Figura 17 - Fluxos de permeado de biodiesel etílico, na membrana de 0,22 μm a uma pressão transmembrana de 0,5 bar com e sem adição de água, utilizando o processo de filtração perpendicular.



*Dados da filtração com adição de 1,0% de água plotados em referência ao eixo secundário

Figura 18 - Fluxos de permeado de biodiesel etílico, na membrana de 0,05 μm a uma pressão transmembrana de 2,5 bar com e sem adição de água, utilizando o processo de filtração perpendicular.

Os fluxos obtidos foram semelhantes aos reportados na literatura. Gomes et al. (2013), testaram a remoção de glicerina presente no biodiesel etílico de óleo de soja, por membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração de 0,2, 0,1, 0,05 μm e 20 kDa, com as pressões de 1, 2 e 3 bar, com adição de água acidificada, obtendo, para a membrana de 0,05 μm com pressão transmembrana de 3 bar, um fluxo final estabilizado de $57,6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Wang et al. (2009), em seus testes, de purificação de biodiesel utilizando membranas cerâmicas de 0,1; 0,2 e 0,6 μm , a pressão transmembrana de 0,15 MPa e temperatura de 60°C, reportaram um fluxo inicial de $480 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para a membrana com diâmetro de poro de 0,2 μm .

Objetivando facilitar a leitura dos resultados, o biodiesel etílico utilizado nas filtrações receberá o nome de acordo com o Quadro 1.

Quadro 1 – Nomenclatura do biodiesel etílico utilizado nas diferentes filtrações

Amostra	Nomenclatura
Biodiesel etílico não purificado	Cru_et.
Biodiesel etílico purificado por lavagens sucessivas com água limpa	Lavado_et.
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,22 μm .	Be_0,22 μm
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,22 μm com adição de 0,1% de água.	Be_0,22 μm 0,1%
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,22 μm com adição de 0,2% de água.	Be_0,22 μm 0,2%
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,05 μm .	Be_0,05 μm
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,05 μm com adição de 0,1% de água.	Be_0,05 μm 0,1%
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,05 μm com adição de 0,2% de água.	Be_0,05 μm 0,2%
Biodiesel etílico permeado pela membrana de 0,05 μm com adição de 1,0 % de água.	Be_0,05 μm 1,0%

A Tabela 10 apresenta a caracterização físico-química do biodiesel cru, lavado e permeado, além do fluxo final observado para cada membrana utilizada nos experimentos com biodiesel etílico. Os resultados apresentados na Tabela 10 são as médias obtidas nos diferentes ensaios realizados.

Tabela 10 - Caracterização do biodiesel etílico cru, lavado e permeado e fluxo final estabilizado

Amostra*	Densidade a 25°C (kg m ⁻³)	Viscosidade dinâmica (mPa.s a 40s ⁻¹ a 40°C)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Teor de umidade (ppm)	Glicerina livre** (% m m ⁻¹)	Fluxo final (kg m ⁻² h ⁻¹)
Cru_et.	880 ± 1,2	4,4 ± 0,10	0,11 ± 0,01	1497,2 ± 12,0	0,7800 ± 0,0152	-
Lavado_et.	882 ± 3,1	4,5 ± 0,06	0,27 ± 0,02	1114,3 ± 10,0	0,0001 ± 0,0002	-
Be_0,22 µm	878 ± 1,2	4,4 ± 0,06	0,14 ± 0,01	1552,4 ± 8,10	0,4569 ± 0,0047	543,5
Be_0,22 µm 0,1%	880 ± 3,1	4,6 ± 0,20	0,17 ± 0,01	1771,2 ± 10,0	0,0259 ± 0,0030	534,2
Be_0,22 µm 0,2%	880 ± 2,0	4,6 ± 0,17	0,19 ± 0,01	2095,1 ± 15,0	0,0136 ± 0,0056	346,6
Be_0,05 µm	882 ± 3,1	4,5 ± 0,10	0,14 ± 0,01	1494,7 ± 14,5	0,3750 ± 0,090	319,5
Be_0,05 µm 0,1%	882 ± 1,2	4,2 ± 0,17	0,13 ± 0,02	1517,9 ± 10,1	0,0284 ± 0,0081	242,3
Be_0,05 µm 0,2%	878 ± 2,0	4,6 ± 0,20	0,12 ± 0,01	1706,2 ± 12,1	0,0194 ± 0,0050	260,4
Be_0,05 µm 1,0%	882 ± 2,0	4,2 ± 0,17	0,14 ± 0,02	2255,8 ± 12,0	0,0030 ± 0,0010	21,8

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 1.

** Limite da resolução vigente 0,02% m m⁻¹ (BRASIL, 2014).

É de grande importância conhecer a densidade de um combustível, visto que ela pode afetar diretamente a eficiência do motor. No biodiesel, a densidade é intimamente ligada à sua estrutura molecular, ou seja, a densidade irá aumentar conforme o aumento do comprimento de sua cadeia carbônica e decairá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Vale ressaltar ainda, que a presença de impurezas, como por exemplo um excesso de álcool, poderá resultar em uma alteração na densidade do combustível (LOBO et al., 2009).

A densidade pode influenciar a injeção e pulverização dos combustíveis nos motores, podendo interferir na combustão, acarretando em um menor desempenho do motor e na emissão de gases e particulados (BAHADUR et al., 1995). Além disso, a densidade trata-se de um importante parâmetro de avaliação do estado de conservação do biodiesel, visto que, de acordo com a Resolução da ANP 45/2014, combustíveis estocados por períodos superiores a um mês, devem refazer a análise de sua densidade antes de serem comercializados. Caso a densidade venha diferir até 3,0 kg m⁻³ da densidade inicial, será necessário realizar novamente as análises de acidez, teor de água e estabilidade a oxidação a 110°C, se a diferença for superior a 3,0 kg m⁻³, o biodiesel deverá ser reanalizado em todos os parâmetros constantes na legislação (BRASIL, 20014).

A viscosidade, que pode ser definida como a resistência de um fluido ao escoamento, é função do comprimento da cadeia carbônica, assim como a densidade, ou seja, aumenta de acordo com o comprimento da cadeia, e do grau de saturação. Altas viscosidades podem acarretar em uma queima não homogênea do biocombustível, pelo fato de diminuir a atomização na câmara de combustão, o que pode acarretar na formação de depósitos nas partes internas do motor. Além de depósitos nos cilindros e injetores, levando a uma constante manutenção (KNOTHE, 2005; RODRIGUES, 2007).

De acordo com Ferrari et al. (2005) a utilização de forma direta de óleos vegetais como combustível, para motores a combustão interna por compressão, é limitada pelas propriedades físicas, tais como a viscosidade e a densidade. Desta forma, a reação de transesterificação, que tem como um de seus principais objetivos a redução da viscosidade e da densidade de óleos e gorduras, surge como uma alternativa para geração de um produto adequado para utilização em motores a diesel.

Como já era previsto, a reação de transesterificação foi eficiente na redução da densidade e da viscosidade da matéria-prima. Como pode ser observado na Tabela 10, nenhum dos processos de purificação, lavagens sucessivas com água pura ou separação por membranas, alteraram os parâmetros densidade e viscosidade do biodiesel.

A redução nos valores da viscosidade, se comparada a viscosidade do biodiesel com a do óleo de soja, indicam que a reação foi eficiente, pois essa redução se deve a remoção da glicerina que se encontrava no triglicerídeo, produto equivalente a cerca de 10% da molécula de óleo (OLIVEIRA & COSTA, 2001; KNOTHE, 2006).

Os mono, di e triglicerídeos não reagidos, os sabões residuais e a degradação oxidativa, podem originar um aumento na viscosidade do biodiesel, desta forma, este parâmetro serve também como uma forma indireta de monitoramento da eficiência da reação, em termos de conversão e geração de subprodutos, assim como do estado de oxidação do biocombustível (LOBO et al., 2009).

Os valores obtidos neste trabalho para os parâmetros densidade e viscosidade corroboram com os mencionados por Gomes et al. (2013), que após ultrafiltração de biodiesel, oriundo da reação de transesterificação de óleo de soja degomado via rota etílica, encontrou uma densidade entre 870 e 878 kg m⁻³ e viscosidade cinemática a 40°C entre 4,26 e 4,49 mm² s⁻¹.

Se comparado ao diesel de petróleo, a viscosidade do biodiesel é superior, todavia, isso lhe confere uma maior lubricidade, o que resulta em um menor desgaste do motor (LEUNG & GUO, 2006).

Tanto a densidade quanto a viscosidade, de todas as amostras, se encontram dentro dos limites da resolução ANP 45/2014, 0,850 a 0,900 g cm⁻³ para a massa específica e 2,54 a 5,28 mPa s a 40 s⁻¹ e a 40°C para a viscosidade (BRASIL, 2014).

O índice de acidez é um dos mais importantes parâmetros de avaliação da qualidade de um combustível, visto que a presença de ácidos graxos livres pode originar um processo oxidativo do combustível e a corrosão de peças metálicas do motor.

Um elevado índice de acidez pode tornar um óleo vegetal inadequado ao consumo humano, da mesma forma que para uso como carburante. Além disso, uma acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triglicerídeos e afetar a estabilidade térmica do óleo na câmara de combustão (DANTAS, 2006).

Como demonstrado na Tabela 10, os valores do índice de acidez do biodiesel são inferiores aos valores encontrados para as matérias-primas. Isso pode ser explicado pelo fato que na transesterificação básica, o catalisador irá retirar ácidos graxos livres disponíveis. Todavia, caso o índice de acidez esteja muito elevado, o catalisador funcionará como um extrator, removendo os ácidos graxos livres e convertendo-os a sabão, em uma reação secundária e indesejada, a de transesterificação. Se comparados os valores do índice de acidez do biodiesel cru e do purificado com membranas ao do biodiesel lavado (Tabela 10), pode-se observar uma variação, o biodiesel lavado possui um maior índice de acidez se comparado aos demais, o que pode ser oriundo da presença de catalisar alcalino residual da reação, que foi removido do biodiesel lavado pela água pura, pois esse resquício de catalisador diminuiu a quantidade de KOH que seria necessária para neutralização dos ácidos graxos livres no método de quantificação (GERPEN, 2005; SAHOO et al., 2007).

Os valores encontrados neste trabalho para o índice de acidez estão dentro dos limites da resolução vigente que é de 0,50 mg KOH g⁻¹. Vale ressaltar ainda, que os valores deste estudo são inferiores aos reportados por Gomes et al. (2013) que encontrou valores entre 0,46 e 0,50 mg KOH g⁻¹ para biodiesel etílico produzido a partir de óleo de soja degomado.

A água no biodiesel está associada a inúmeros problemas, tais como a hidrólise, que resulta em ácidos graxos livres, a corrosão de tanques e motores, a deposição de sedimentos, e a proliferação de microrganismos. Além disso, o biodiesel possui certa hidroscopicidade, assim o monitoramento do teor de água no biodiesel durante a estocagem é de grande importância (LOBO et al., 2009).

A ANP em sua resolução 45/2015, estipula o valor máximo de 200 ppm (teor de água) para todo e qualquer biodiesel comercializado no território nacional. Como pode ser visto na Tabela 10, o método tradicional de purificação do biodiesel, lavagens sucessivas com água, e a

metodologia de membranas com adição de pequenas quantidades de água, aumentaram os teores de água nas amostras. Contudo o próprio biodiesel cru já possuía um teor de umidade superior ao exigido pela legislação, fato que pode ser explicado pelos altos teores de água presentes nos diferentes lotes das matérias-primas (Tabela 9) e pela higroscopidade do biodiesel. Vale ressaltar ainda, que antes da comercialização o biodiesel passa por uma etapa de secagem.

He et al. (2006), em seu trabalho notaram que a lavagem a 20°C pode aumentar o teor de água no combustível. Gonzalo et al. (2010) também observaram que o teor de água aumenta após a purificação com água, os autores reportaram valores de teor de água variando entre 800 e 1000 ppm, em amostras de biodiesel purificado. Este comportamento pode ser oriundo da interação entre mono e diglicerídeos com água, visto que a solubilidade dos ésteres com a água é muito pequena. Moléculas de mono e diglicerídeos, não reagidos, podem atuar como emulsionantes, fazendo com que a água se misture ao biodiesel.

Pode-se observar valores próximos para o teor de glicerina livre, quando compara-se as membranas de microfiltração, em condições experimentais semelhantes no que diz respeito a adição de água, todavia, era de se esperar uma maior remoção na membrana de diâmetro de poro mais fechado. Este comportamento pode ser explicado, pela maior pressão transmembrana utilizada para a filtração na membrana de 0,05 µm, pois uma pressão mais elevada causa uma maior compressão da torta contra a membrana, promovendo a passagem de alguns aglomerados através da membrana (GOMES et al., 2013).

Conforme pode ser visto na Tabela 10, as membranas de microfiltração não foram eficientes em purificar o biodiesel, para o parâmetro glicerina livre, de acordo com os limites da legislação vigente (BRASIL, 2014). A adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel, antes da purificação, acarretou em reduções do teor de glicerina livre no permeado, sendo que a adição de 0,2% (nas membranas de 0,22 e 0,05 µm) e 1,0% de água antes dos experimentos de separação por membranas, originou um biodiesel dentro das normas vigentes para esse parâmetro. Isso ocorre devido ao fato que a água promove a formação de uma mistura de glicerol, catalisador residual e sais solúveis não miscíveis na fase de ésteres (SALEH et al., 2010b).

A adição de 0,1% de água pode gerar aglomerados de glicerol de 2,7 µm, tamanho superior ao diâmetro de poro das membranas de microfiltração testadas neste estudo. Todavia, o etanol, utilizado na reação de transesterificação em excesso (12:1 álcool/óleo) objetivando um bom rendimento conforme mencionado na literatura, pode se comportar como um co-emulsificante no processo, diminuindo a tensão interfacial e aumentando a área de contato entre

as partículas de glicerol e os ésteres, o que pode gerar a redução do tamanho das gotículas de glicerol. Vale ressaltar ainda, que o tamanho da partícula não é o único fator determinante nos processos de separação por membranas, outros fatores como por exemplo a afinidade entre o material da membrana e o soluto e as características hidrofílicas e hidrofóbicas da membrana, também podem influenciar no processo (GOMES et al., 2010; SALEH et al., 2010b).

Dentre os testes realizados, pode-se observar que o menor teor de glicerina livre no permeado foi obtido no teste realização com adição de 1,0% de água ao biodiesel antes da purificação. Entretanto, no teste com adição de 0,2% de água na membrana de 0,22 μm , que trabalhou com uma menor pressão e um maior fluxo, ou seja, maior viabilidade econômica e operacional, foi possível produzir um biodiesel dentro das especificações da ANP 45/2014, 0,02% m m^{-1} (BRASIL, 2014).

5.2.2 Processos de filtração de biodiesel metílico por membranas de micro e ultrafiltração

As Figuras 19 e 20 apresentam os fluxos de biodiesel metílico permeado através das membranas de 0,22 e 0,05 μm , utilizando pressões transmembrana de 0,5 e 2,5 bar, respectivamente, além dos fluxos com adição de 0,1% e 0,2% de água em peso antes da filtração.

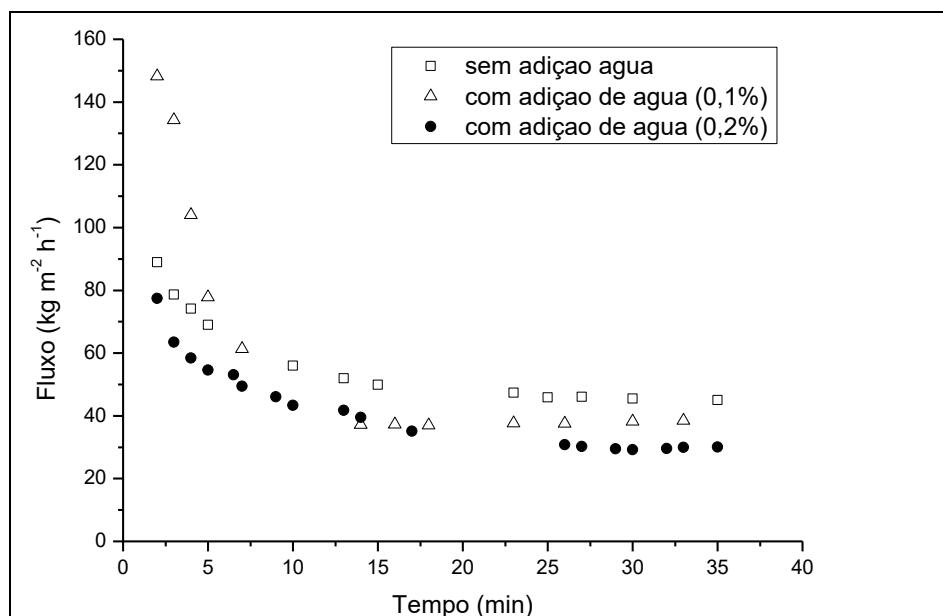


Figura 19 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana polimérica de 0,22 μm a uma pressão transmembrana de 0,5 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração perpendicular.

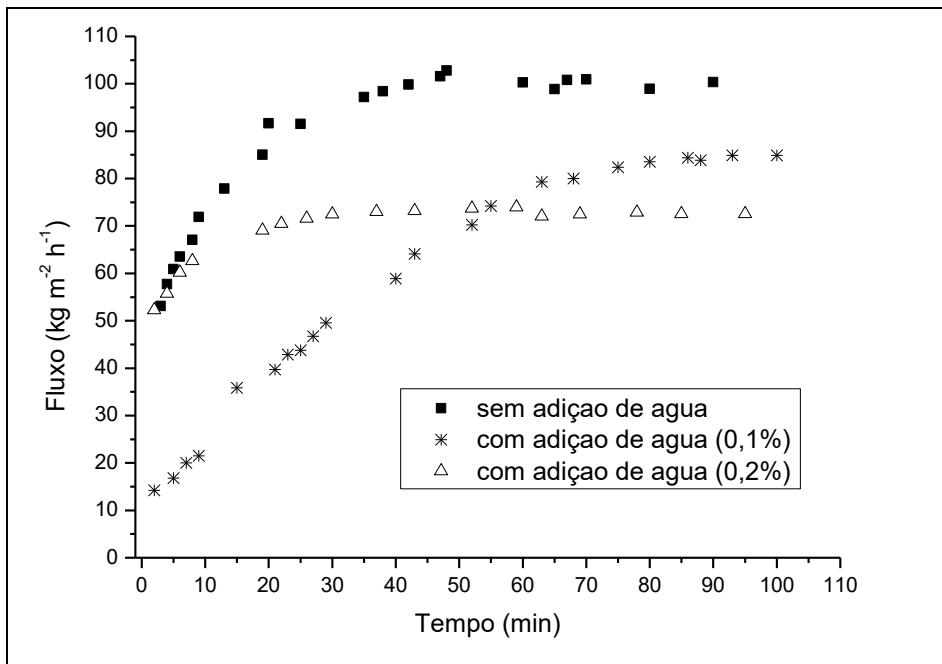


Figura 20 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana polimérica de $0,05\mu\text{m}$ a uma pressão transmembrana de 2,5 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração perpendicular.

Como pode ser observado na Figura 19, ocorreu um declínio acentuado do fluxo até aproximadamente 7 min de filtração do biodiesel metílico na membrana $0,22\mu\text{m}$. O decaimento do fluxo nos primeiros minutos de filtração é resultante do bloqueio dos poros da membrana pelos menores aglomerados da mistura e da deposição de aglomerados de glicerol, ao longo do tempo, que formam uma fina camada na superfície da membrana (CHAKRABARTY et al., 2008; SALEH et al., 2011). Para a membrana de $0,05\mu\text{m}$ (Figura 20), ocorreu um comportamento semelhante ao observado nos experimentos com biodiesel etílico no mesmo tipo de membrana, ou seja, ocorreu um acréscimo nos fluxos nos primeiros minutos do experimento, entre 20 e 30 min para os fluxos sem adição de água e com adição de 0,2% e de 60 min para o fluxo com adição de 0,1% de água. Este comportamento pode ser explicado por uma possível compactação da membrana nos primeiros minutos de filtração e pela aglomeração de gotículas de água na superfície da membrana, as quais podem ter sido dispersas pela agitação magnética dentro do modulo de filtração (HESAMPOUR et al., 2008).

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de fluxo de permeado em função do período de filtração para a membrana de 5 kDa com e sem adição de água. De acordo com os resultados obtidos, a adição de água diminuiu o fluxo estabilizado observado. Em seu trabalho, Gomes et al. (2011) estudaram a adição de 20% de água acidificada ao peso do biodiesel e observaram uma queda acentuada no fluxo e um fluxo final estabilizado um pouco menor para as amostras

com a adição de água. A diminuição do fluxo de permeado pode estar associada com remoções mais elevadas da glicerina presente nas amostras.

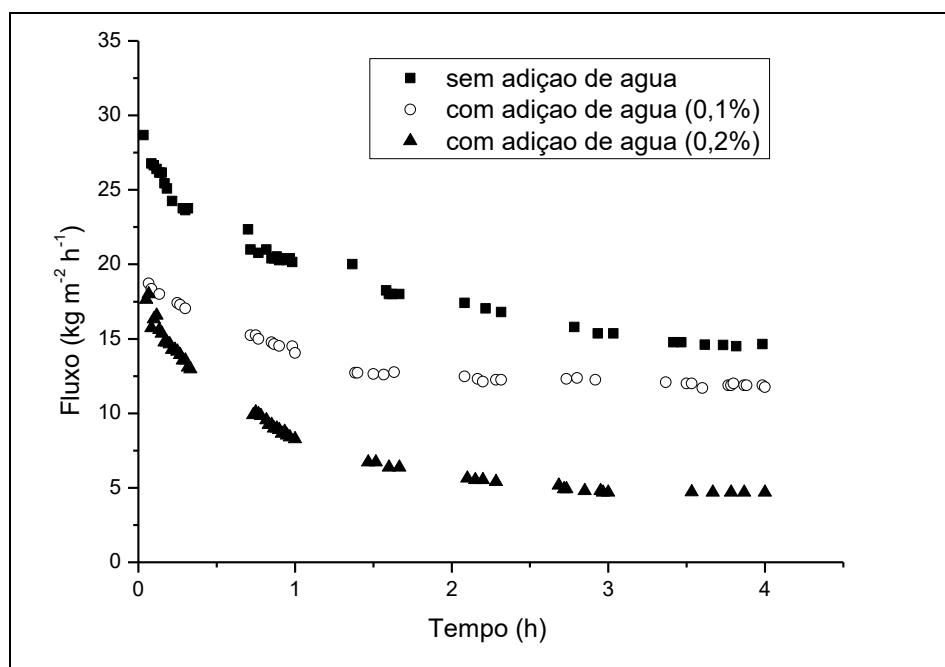


Figura 21 - Fluxos de biodiesel metílico permeado na membrana cerâmica de 5 kDa a uma pressão transmembrana de 4 bar, com e sem adição de água e utilizando o processo de filtração tangencial.

Com intuito de tornar a leitura dos resultados mais fáceis, os biodieselos metílicos utilizados nos experimentos realizados pelo processo de filtrações por membranas foram denominados de acordo com proposto no Quadro 2.

Quadro 2 – Nomenclatura do biodiesel metílico utilizado nas diferentes filtrações

Amostra	Nomenclatura
Biodiesel metílico não purificado	Cru_met.
Biodiesel metílico purificado por lavagens sucessivas com água limpa	Lavado_met.
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,22 µm.	Bm_0,22 µm
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,22 µm com adição de 0,1% de água.	Bm_0,22 µm 0,1%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,22 µm com adição de 0,2% de água.	Bm_0,22 µm 0,2%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,05 µm.	Bm_0,05 µm
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,05 µm com adição de 0,1% de água.	Bm_0,05 µm 0,1%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 0,05 µm com adição de 0,2% de água.	Bm_0,05 µm 0,2%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 5 kDa.	Bm_5 kDa
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 5 kDa com adição de 0,1% de água.	Bm_5 kDa 0,1%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 5 kDa com adição de 0,2% de água.	Bm_5 kDa 0,2%
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 5 kDa com adição de contínua de água.	Bmac_5 kda
Biodiesel metílico permeado pela membrana de 20 kDa com adição de contínua de água.	Bmac_20 kDa

A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização físico-química e os fluxos finais estabilizados para os experimentos de purificação de biodiesel metílico pelos processos de separação por membranas.

Tabela 11 - Caracterização do biodiesel metílico cru, lavado e permeado nas membranas de micro e ultrafiltração e fluxo final estabilizado

Amostra*	Densidade a 25°C (kg m ⁻³)	Viscosidade dinâmica (mPa.s a 40s ⁻¹ a 40°C)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Teor de umidade (ppm)	Glicerina livre** (% m m ⁻¹)	Fluxo final (kg m ⁻² h ⁻¹)
Cru_met.	880 ± 3,1	4,9 ± 0,20	0,14 ± 0,03	1146,3 ± 20,0	0,5418 ± 0,0530	-
Lavado_met.	878 ± 3,1	4,8 ± 0,10	0,25 ± 0,03	1126,6 ± 20,0	0,0006 ± 0,0002	-
Bm_0,22 µm	882 ± 3,1	4,9 ± 0,06	0,15 ± 0,02	909,7 ± 20,0	0,0837 ± 0,0050	61,0
Bm_0,22 µm 0,1%	880 ± 2,0	4,6 ± 0,10	0,17 ± 0,01	1090,8 ± 10,0	0,0679 ± 0,0040	59,3
Bm_0,22 µm 0,2%	882 ± 2,0	4,8 ± 0,17	0,16 ± 0,01	1208,5 ± 15,0	0,0424 ± 0,0060	29,5
Bm_0,05 µm	880 ± 1,2	4,8 ± 0,20	0,10 ± 0,06	805,3 ± 15,0	0,0362 ± 0,0090	100,2
Bm_0,05 µm 0,1%	872 ± 1,2	4,4 ± 0,17	0,10 ± 0,04	831,0 ± 10,0	0,0079 ± 0,0010	85,4
Bm_0,05 µm 0,2%	880 ± 1,2	4,2 ± 0,10	0,11 ± 0,04	845,8 ± 10,0	0,0024 ± 0,0020	73,6
Bm_5 kDa	882 ± 2,0	4,1 ± 0,17	0,19 ± 0,01	835,8 ± 20,0	0,0110 ± 0,0090	15,4
Bm_5 kDa 0,1%	884 ± 1,2	4,1 ± 0,20	0,16 ± 0,02	1127,4 ± 20,0	0,0067 ± 0,0050	12,4
Bm_5 kDa 0,2%	880 ± 1,2	4,0 ± 0,20	0,19 ± 0,02	1364,8 ± 20,0	0,0045 ± 0,0040	5,5

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

** Limite da resolução vigente 0,02% m m⁻¹ (BRASIL, 2014).

Como demonstrado na Tabela 11, assim como nos testes com biodiesel etílico, nenhum dos processos de purificação por membranas alteraram os parâmetros densidade e viscosidade quando comparados ao biodiesel cru. Os resultados também demonstraram, que nenhuma das membranas testadas foi capaz de remover o excesso de catalisador e / ou excesso de ácido graxos livres presentes no biodiesel cru, visto que o índice de acidez não se alterou após as filtrações quando comparado ao do biocombustível cru. Todavia, o processo tradicional de purificação foi capaz de remover o excesso de catalisador, o que pode ser explicado pelo caráter higroscópico do catalisador utilizado (KOH), o que resultou em um maior índice de acidez para essa amostra.

Os valores encontrados para os parâmetros densidade e viscosidade estão de acordo com os apresentados por Brandão et al. (2006) que após a reação de transesterificação, tendo com matéria-prima óleo de soja, obtiveram uma densidade de 0,886 g cm⁻³ e uma viscosidade cinemática de 4,77 mm² s⁻¹. O índice de acidez reportado por estes autores, 0,70 mg KOH g⁻¹, foi superior aos valores deste estudo. Todavia, esses resultados corroboram os reportados por Dias et al. (2014), que encontraram 0,28 mg KOH g⁻¹, para biodiesel oriundo de óleo de girassol.

O teor de água está associado a inúmeros problemas, como por exemplo, a corrosão e formação de depósitos. Nenhuma das amostras se enquadrou nos limites da legislação vigente para o parâmetro teor de água, 200 ppm. Este fato pode ser explicado pela higroscopidade do biodiesel, além do fato de ter ocorrido, em alguns experimentos com membranas, a adição de água ao biodiesel antes da purificação. Faccini et al. (2011), encontram valores para o teor de água, para biodiesel metílico de óleo de soja, semelhantes ao deste estudo, os autores mencionam valores de 1300 e 1400 mg kg⁻¹, para o biodiesel não purificado e o biodiesel lavado com água acidificada, respectivamente.

Todos os processos de purificação de biodiesel metílico por membranas foram eficientes na redução do teor de glicerina livre, quando comparados ao biodiesel cru, sendo que a membrana de 5 kDa conseguiu enquadrar o biodiesel nos limites da legislação para o parâmetro glicerina livre (0,02% m m⁻¹). Todavia, as membranas de 0,22 e 0,05 μm, não conseguiram produzir um biodiesel condizente, para o parâmetro glicerina livre, com a norma ANP 45/2014 (BRASIL, 2014). O teor de glicerina livre, encontrado para a membrana de 0,22 μm, foi superior ao relatado por Wang et al. (2009), que foi de 0,0257 % m m⁻¹.

A adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel, antes da purificação por membranas, ajudou na remoção da glicerina, visto que pelo fato do glicerol ser solúvel em água ocorreu a formação de uma fase imiscível com a fase dos ésteres (SALEH et al., 2010b).

Saleh et al. (2010b) testaram uma membrana de poliacrilonitrilo (PAN) de 100 kDa para purificação de biodiesel produzido a partir de óleo de canola, com pressão transmembrana de 552 kPa, no entanto, o glicerol presente no permeado apenas alcançou o limite de 0,02% em peso, quando água pura foi adicionada a alimentação. Alves et al. (2013), também reportaram em seu estudo de purificação por membrana de 10 kDa, de biodiesel metílico oriundo de óleo de soja, que a adição de 0,2% em peso de água, antes da purificação, conseguiu reduzir o teor de glicerina ao limite exigido pela legislação. Saleh et al. (2010a) demonstraram que a adição de pequenas quantidades de água tem um efeito satisfatório na remoção de glicerina do biodiesel purificado.

Os resultados apresentados na Tabela 11, demonstram que quando comparadas as membranas de microfiltração, a membrana mais fechada, 0,05 μm, apresentou um maior fluxo estabilizado, o que pode ser explicado pela maior pressão transmembrana utilizada, 2,5 bar contra 0,5 bar para a membrana de 0,22 μm. A membrana de 5 kDa apresentou os menores fluxos estabilizados, embora comparando-se a eficiência do processo de purificação, esta foi a única membrana que conseguiu enquadrar o biodiesel metílico, no parâmetro glicerina livre, segundo recomendações da resolução ANP 45/2014 (BRASIL, 2014). Vale ressaltar ainda que

a membrana de 5 kDa foi testada no sistema *cross flow*, que se trata de um processo economicamente viável para o setor industrial.

Outras características dos fluxos finais, que podem ser vistas em todas as membranas apresentadas na Tabela 11, é o fato que a adição de água, reduziu o fluxo final estabilizado em todos os testes. Provavelmente, porque as moléculas de glicerol uniram-se as de água, resultando em aglomerados maiores que foram retidos nas membranas. Comportamento semelhante já havia sido reportado por Gomes et al. (2011), que também observaram uma queda acentuada no fluxo, além de um fluxo final estabilizado menor para os experimentos com adição de água. Alves et al. (2013), também mencionaram a redução do fluxo quando acrescentada pequenas quantidades de água ao biodiesel antes da purificação, se comparados com os testes sem adição de água.

5.2.3 Experimentos com adição contínua de água em membranas de ultrafiltração

Objetivando avaliar a eficiência da adição de água de forma contínua ao biodiesel antes da purificação, além de avaliar um processo viável econômica e operacionalmente para uma futura utilização industrial, testes adicionais foram realizados com as membranas cerâmicas de α -Al₂O₃/TiO₂, de 5 kDa e 20 kDa, com pressão transmembrana de 4 bar. A água foi adicionada a uma vazão de 0,04 mL m⁻¹ ao tanque de alimentação, sendo adicionado um volume total de 0,24% de água em relação ao biodiesel, que estava sobre agitação constante de um agitador mecânico.

Os fluxos de permeado para os experimentos com adição de água contínua são demonstrados na Figura 22.

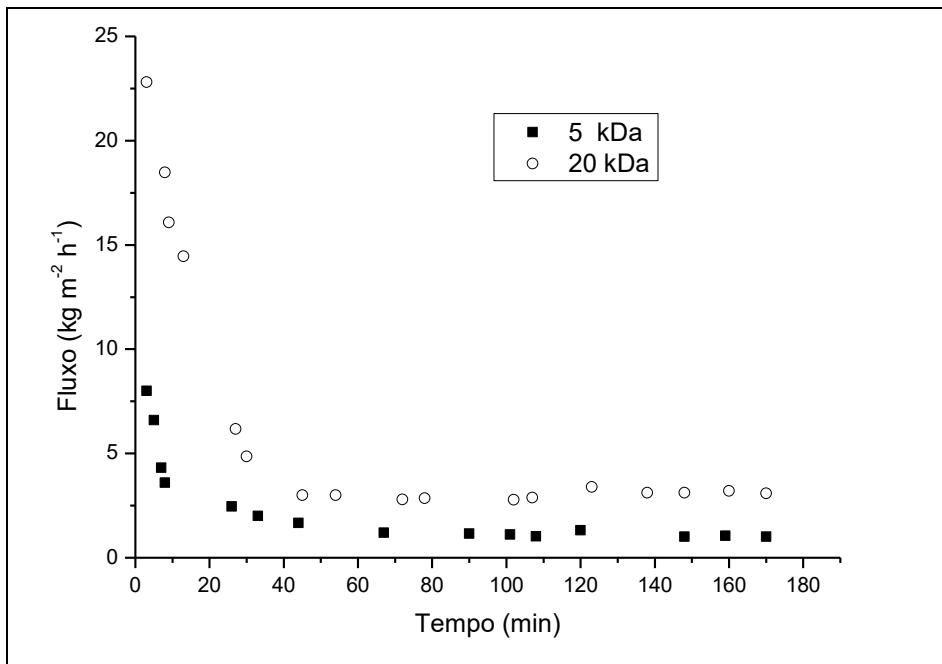


Figura 22 - Fluxos de permeado de biodiesel metílico nas membranas cerâmicas de 5 kDa e 20 kDa, a uma pressão transmembrana de 4 bar, com adição contínua de água e utilizando o processo de filtração tangencial.

Na Figura 22 pode-se observar que ocorreu uma redução acentuada para a membrana de 20 kDa, após 30 min operação, fato semelhante ocorreu para a membrana de 5 kDa, após 10 min de filtração. O fluxo estabilizado é menor para a membrana de 5 kDa do que para a membrana de 20 kDa, demonstrando que o fluxo obtido é maior quando utilizada a membrana com maior ponte de corte, ou seja, 20 kDa.

A Tabela 12 demonstra os resultados obtidos para os experimentos com adição de água contínua, nos tempos de 10, 45, 80 e 120 min.

Tabela 12 - Caracterização do biodiesel metílico cru, lavado e permeado nas membranas de ultrafiltração com adição contínua de água e fluxo final estabilizado

Amostra*	Densidade a 25°C (tempo)	Viscosidade dinâmica (mPa.s a 40s ⁻¹ a 40°C)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Teor de umidade (ppm)	Glicerina livre** (% m m ⁻¹)	Fluxo (kg m ⁻² h ⁻¹)
Cru_met.	872 ± 1,2	4,7 ± 0,10	0,14 ± 0,03	114,9 ± 12,0	0,3810 ± 0,0200	-
Lavado_met.	876 ± 1,2	4,5 ± 0,20	0,24 ± 0,04	1126,6 ± 10,0	0,0004 ± 0,0004	-
Bmac_5 kDa (10 min)	876 ± 2,0	4,7 ± 0,10	0,16 ± 0,01	948,9 ± 8,10	0,0200 ± 0,0050	3,6
Bmac_5 kDa (45min)	872 ± 2,0	4,5 ± 0,20	0,18 ± 0,01	869,7 ± 10,0	0,0134 ± 0,0030	1,5
Bmac_5 kDa (80min)	872 ± 2,0	4,7 ± 0,20	0,16 ± 0,01	902,6 ± 15,0	0,0116 ± 0,0060	1,5
Bmac_5 kDa (120 min)	874 ± 1,2	4,6 ± 0,10	0,18 ± 0,02	835,8 ± 14,5	0,0129 ± 0,0020	1,5
Bmac_20 kDa (10 min)	876 ± 1,2	4,6 ± 0,10	0,16 ± 0,02	3042,6 ± 10,0	0,0083 ± 0,0030	16,8
Bmac_20 kDa (45min)	872 ± 1,2	4,5 ± 0,17	0,14 ± 0,03	2005,8 ± 15,0	0,0078 ± 0,0060	3,6
Bmac_20 kDa (80min)	872 ± 3,1	4,6 ± 0,20	0,16 ± 0,03	1421,6 ± 14,5	0,0073 ± 0,0060	3,6
Bmac_20 kDa (120 min)	880 ± 1,2	4,6 ± 0,20	0,17 ± 0,02	1282,2 ± 10,1	0,0069 ± 0,0060	3,6

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

** Limite da resolução vigente 0,02% m m⁻¹ (BRASIL, 2014).

Pode-se observar pela Tabela 12, que assim como nos outros experimentos de purificação de biodiesel pelo processo de filtração por membrana, as membranas não alteraram os parâmetros densidade, viscosidade e índice de acidez. Como era esperado, a água formou uma micela com o glicerol que foram incapazes de permear as membranas. Além disso, as amostras com maior teor de água no permeado apresentaram um menor teor de glicerina livre, fato que também foi observado por Alves et al. (2013). Essa diferença no teor de água pode ser explicada pelo fato da adição de água ser contínua e sobre agitação, o que pode ter favorecido o contato da água com o glicerol nos experimentos com a membrana de 20 kDa. Vale ressaltar, que as condições experimentais foram as mesmas para ambos os experimentos.

5.2.4 Comparativo de todos os experimentos com membranas

A Figura 23, apresenta uma comparação da porcentagem de remoção de glicerina obtida com as diferentes membranas, com e sem adição de água. Com exceções dos experimentos com biodiesel etílico em membranas 0,05 µm com e sem adição de água e membrana 0,22 µm sem

adição de água, os demais experimentos apresentaram remoções de glicerina em torno de 90%. A diminuição da porosidade da membrana favoreceu a remoção de glicerina, assim como a adição de água.

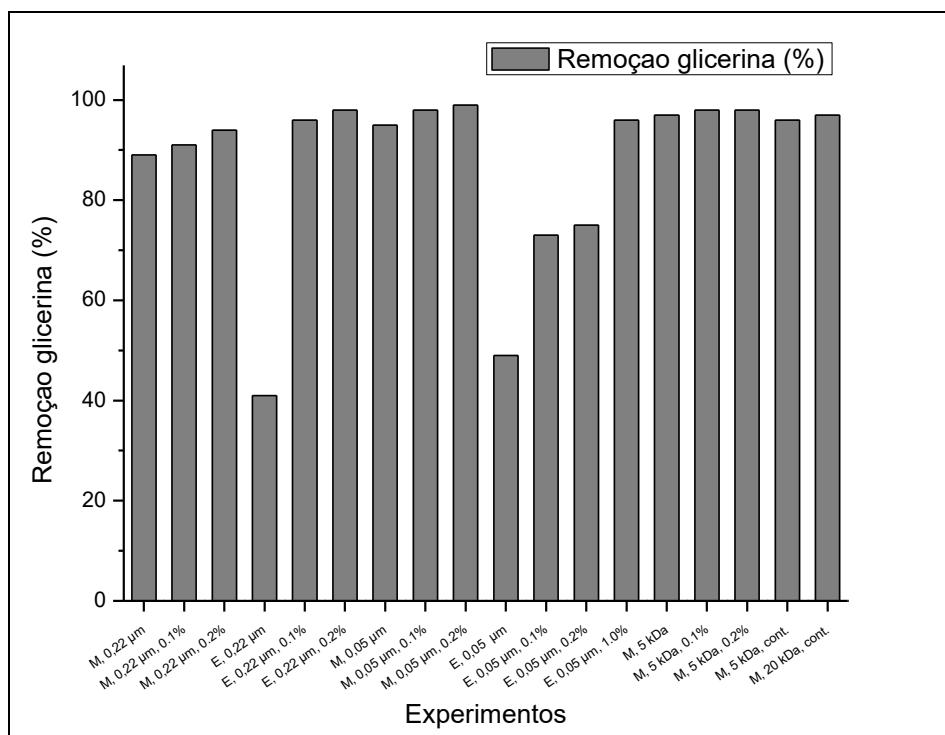


Figura 23 - Comparação da remoção de glicerina com as diferentes membranas propostas para biodiesel metílico (M) e etílico (E) e com adição de diferentes percentuais de água.

5.3 Purificação por adsorventes

5.3.1 Caracterização físico-química dos adsorventes

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os experimentos de caracterização físico-química dos adsorventes alternativos, assim como os testes de purificação de biodiesel por adsorção em batelada e leito fixo. Vale ressaltar que o bagaço de cana de açúcar foi definido, mediante teste preliminares, como o melhor adsorvente, assim o mesmo teve uma caracterização detalhada.

5.3.1.1 Distribuição granulométrica

Os resultados das distribuições acumulativas para o bagaço de cana de açúcar e o bagaço de cana de açúcar explodido são demonstrados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. A Tabela 13 expõe os valores de diâmetros médios de Sauter calculados para cada um dos bagaços.

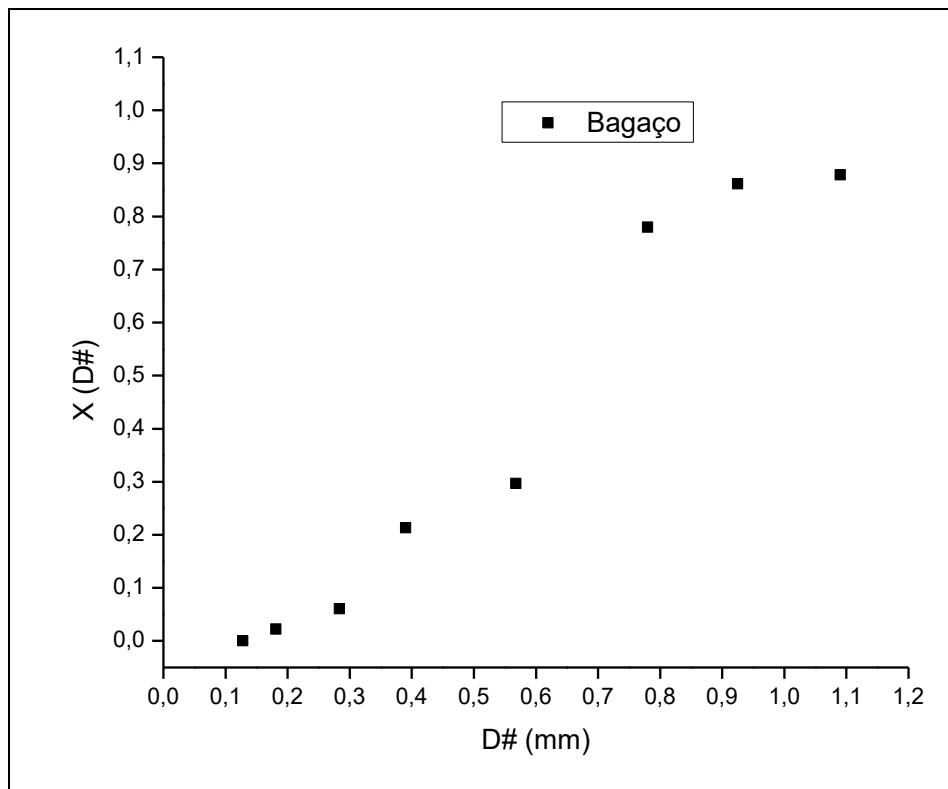


Figura 24 – Distribuição acumulativa obtida por peneiramento para o bagaço de cana de açúcar.

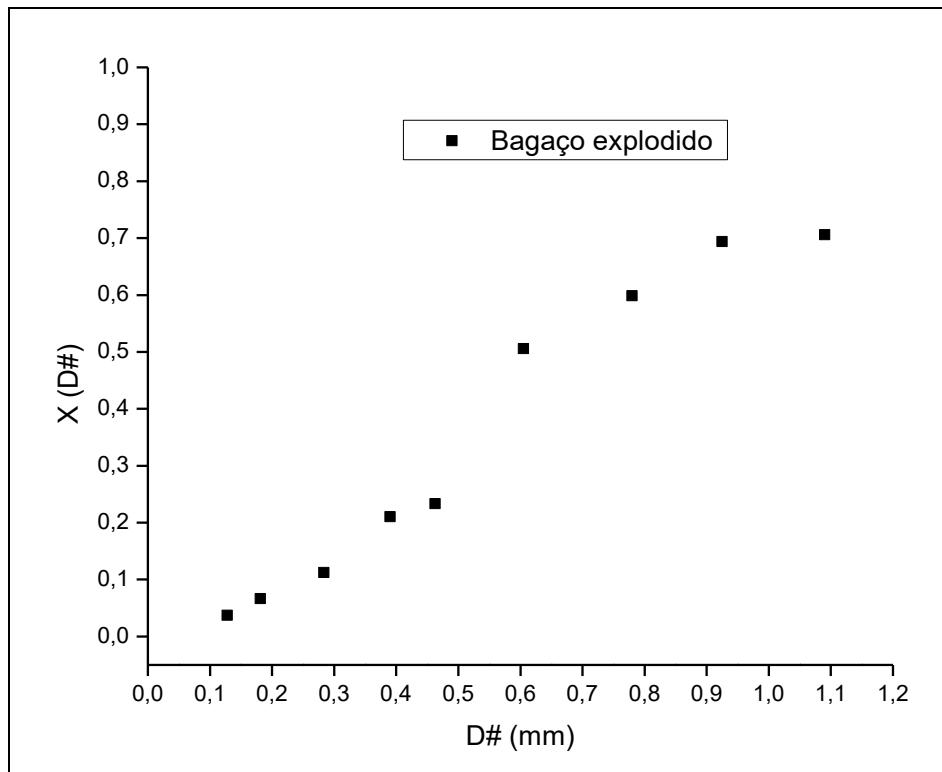


Figura 25 – Distribuição acumulativa obtida por peneiramento para o bagaço de cana de açúcar explodido.

Para os ajustes das curvas granulométricas e, posteriormente a determinação dos diâmetros médios de Sauter foram utilizados os valores de amplitude de vibração das peneiras de 1 mm e massas de amostras de 150 g, conforme citado por Cardoso (2012) (Tabela 13).

Tabela 13 – Diâmetros médio de Sauter calculados para o bagaço de cana e o bagaço de cana explodido

Amostra	Diâmetro médio de Sauter (mm)
Bagaço de cana de açúcar	0,47
Bagaço de cana de açúcar explodido	0,38

O peneiramento de partículas de formato fibroso apresenta um comportamento muito imprevisível. Pode ocorrer uma dificuldade para que as partículas atravessem a abertura das peneiras, pois são finas e longas e podem entrar em contato com a peneira apenas na sua maior dimensão, resultando na retenção do material na peneira. Também pode ocorrer uma situação invertida, ou seja, com a vibração do equipamento a partícula entrar em contato com a abertura da peneira pelo seu lado mais fino e transpor a abertura (DREMIER et al., 2011; CARDOSO, 2012).

5.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das partículas de bagaço de cana, bagaço de cana explodido e cinzas do bagaço de cana foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas são demonstradas na Figura 26.

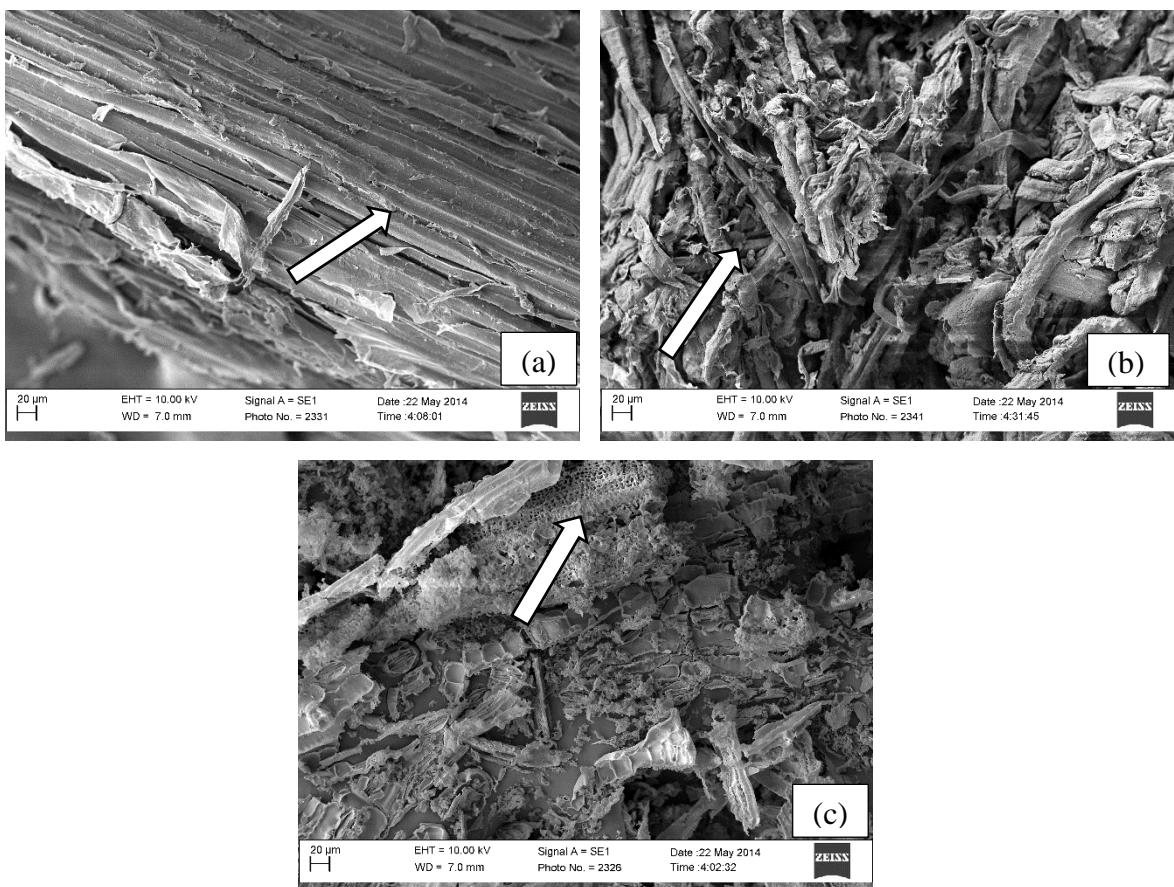


Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: (a) bagaço de cana; (b) bagaço de cana explodido e (c) cinzas de bagaço de cana.

Pelas imagens geradas pode-se avaliar a textura do material. As imagens demonstram que o bagaço apresenta aspecto fibroso, com superfície da fibra formada por listas paralelas parcialmente cobertas, quebradiço e forma tubular pouco definida, como demonstrado pela seta da Figura 26 (a), fato também mencionado por Driemier et al. (2011) e Rezende et al. (2011). Já o bagaço explodido (Figura 26 (b)) apresenta uma forma mais desordenada e irregular, demonstrando com isso que o tratamento a vapor, sobre alta pressão e temperatura foi capaz de abrir as fibras demonstradas para bagaço bruto.

As cinzas apresentam partículas com variados tamanhos e formas, elas apresentam ainda estruturas porosos e irregulares, conforme seta da Figura 26 (c), essa porosidade é oriunda da

volatização da matéria orgânica durante a combustão (CORDEIRO et al., 2009). Estas estruturas irregulares apresentadas pelo bagaço de cana de açúcar e pelo bagaço explodido, assim como o alto índice de porosidade e a irregularidade apresentada pelas cinzas do bagaço de cana, podem aumentar a área de contato e favorecer a adsorção.

5.3.1.3 Teor de cinzas

Os valores encontrados para o teor de cinzas ficaram dentro da normalidade encontrada para a grande maioria das biomassas lignocelulosicas. O teor de cinzas no bagaço de cana de açúcar foi de 3,6%, valor superior aos 2,78% reportados por Ounas et al. (2011) e, inferior ao mencionado por Aboyade et al. (2011), de 5,3%.

5.3.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX possibilita a identificação das fases cristalinas dos adsorventes. Segundo Pereira et al. (2012), para uma boa compreensão do comportamento dos materiais celulósicos, é de grande importância a determinação do grau de cristalinidade, uma vez que estes materiais possuem regiões cristalina e amorfas e, sua determinação permite observar as mudanças do material celulósico em ambas as regiões. A Figura 27 apresenta os difratogramas para o bagaço de cana de açúcar, o bagaço cana explodido e as cinzas de bagaço de cana.

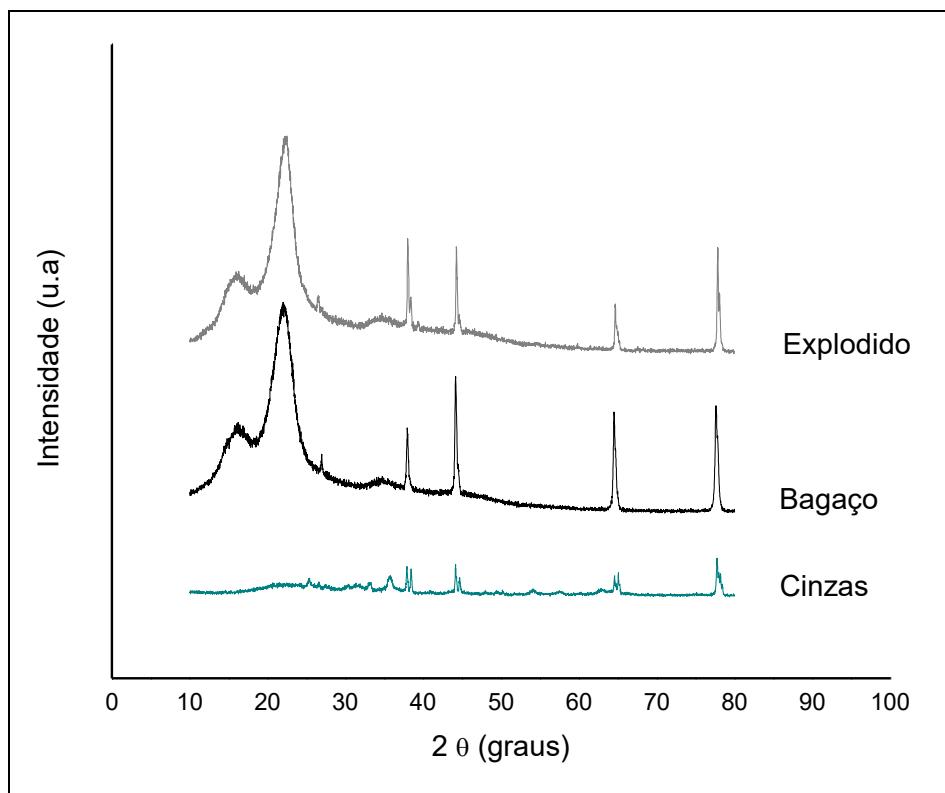


Figura 27 – Difratograma das amostras de bagaço de cana de açúcar, bagaço de cana de açúcar explodido e cinzas de bagaço de cana de açúcar.

Como pode-se ver na Figura 27, os difratogramas para o bagaço de cana de açúcar e o bagaço de cana de açúcar explodido são muito semelhantes, sendo o primeiro pico (pico de menor intensidade), corresponde a fração amorfa da celulose ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ\text{C}$), já o pico de maior intensidade, corresponde a fração cristalina fica localizado entre $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ\text{C}$ (Ass et al., 2006). Estes picos não são observados para a amostra de cinzas, isto pode ter ocorrido devido a carbonização do material.

5.3.1.5 Análises termogravimétricas

A termogravimetria trata-se de uma técnica utilizada para avaliar o comportamento da decomposição térmica, assim como a cinética das reações de conversão termoquímicas de diversas biomassas (YANG et al., 2014).

As curvas de perda de massa ou TG (visualizadas na escala da esquerda) e as derivadas de perda de massa ou DTG (visualizadas na escala da direita) obtidas para as amostras de bagaço de cana de açúcar e bagaço de cana explodido, em diferentes taxas de aquecimento são apresentadas nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

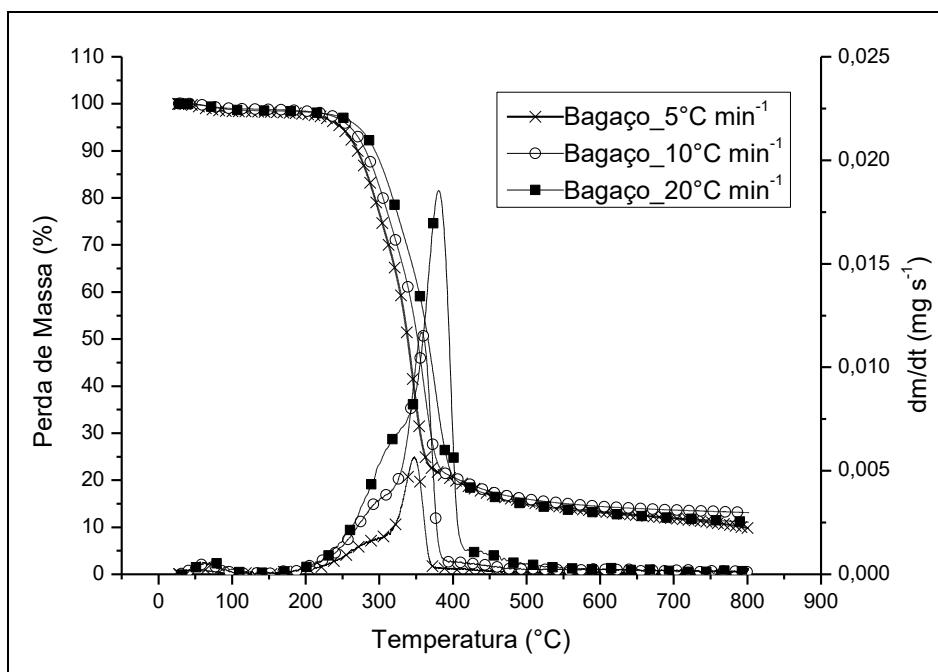


Figura 28 – Curvas TG e DTG do bagaço de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20 °C.

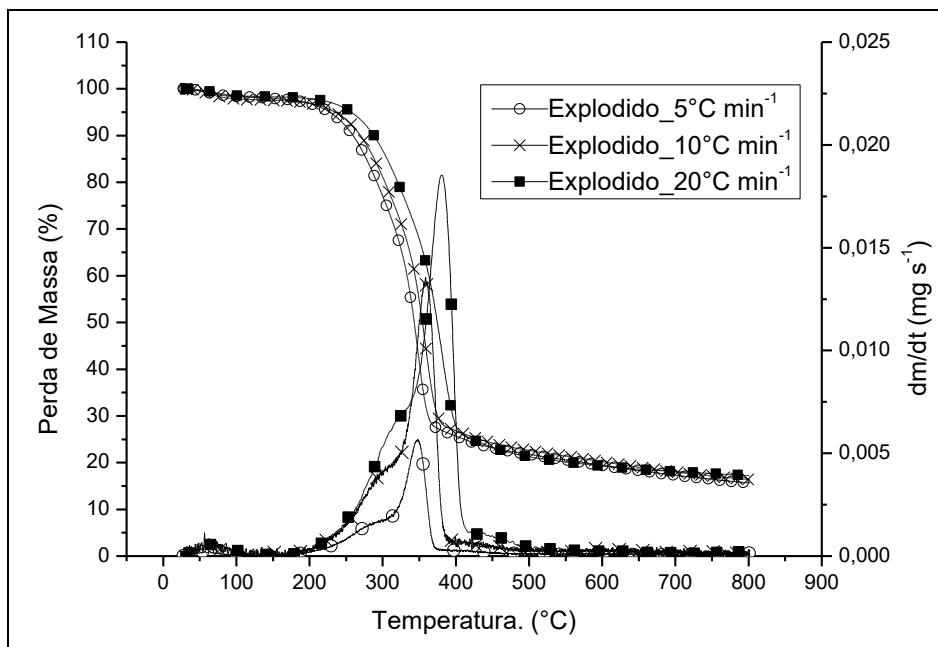


Figura 29 – Curvas TG e DTG do bagaço explodido de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20°C.

Pelas Figuras 28 e 29, pode-se observar o efeito da variação da taxa de aquecimento na decomposição térmica das amostras de bagaço e bagaço explodido, além disso um aumento no pico DTG, indica um acréscimo da taxa de degradação máxima. Com o aumento na taxa, observa-se que a decomposição ocorre em temperaturas mais altas, fato também mencionado por Ounas et al. (2011), que estudaram a degradação térmica de bagaço de cana de açúcar.

De acordo com Mulinare et al. (2009) na curva termogravimétrica da celulose podem ser observadas 3 fases. O primeiro estágio diz respeito à eliminação da umidade, que ocorreu na faixa de aproximadamente 25 até 200°C com uma perda de aproximadamente 5%, o segundo e o terceiro estágios são relativos as cadeias poliméricas da celulose, sendo que o segundo estágio ocorreu entre 200 e 350°C, acarretando em uma perda de massa de aproximadamente 75% para o bagaço e de 70% para o bagaço explodido. O terceiro estágio ocorreu de 350 a 900°C, gerando uma perda de massa de aproximadamente 10%, para ambos os bagaços (bagaço e o bagaço explodido).

Segundo Bernabe (2008), a perda de massa entre as temperaturas de 220 e 387°C é referente a degradação da celulose e da hemicelulose e, representa uma perda de massa de 70%. Já perdas que ocorrem na região de temperatura de 380 a 500°C são referentes a eliminação de compostos aromáticos, podendo estar associada à degradação da lignina e a formação de carbono fixo. Yang et al. (2014), avaliaram a degradação de diferentes biomassas e obtiveram a degradação da hemicelulose nas temperaturas entre 217 e 377°C, celulose e lignina entre 377 e 507°C e lignina acima de 507°C.

A Figura 30 apresenta um comparativo das curvas de TG para as amostras de bagaço e bagaço explodido à uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Já a Figura 31 demonstra as curvas de TG para as cinzas de bagaço com as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C.

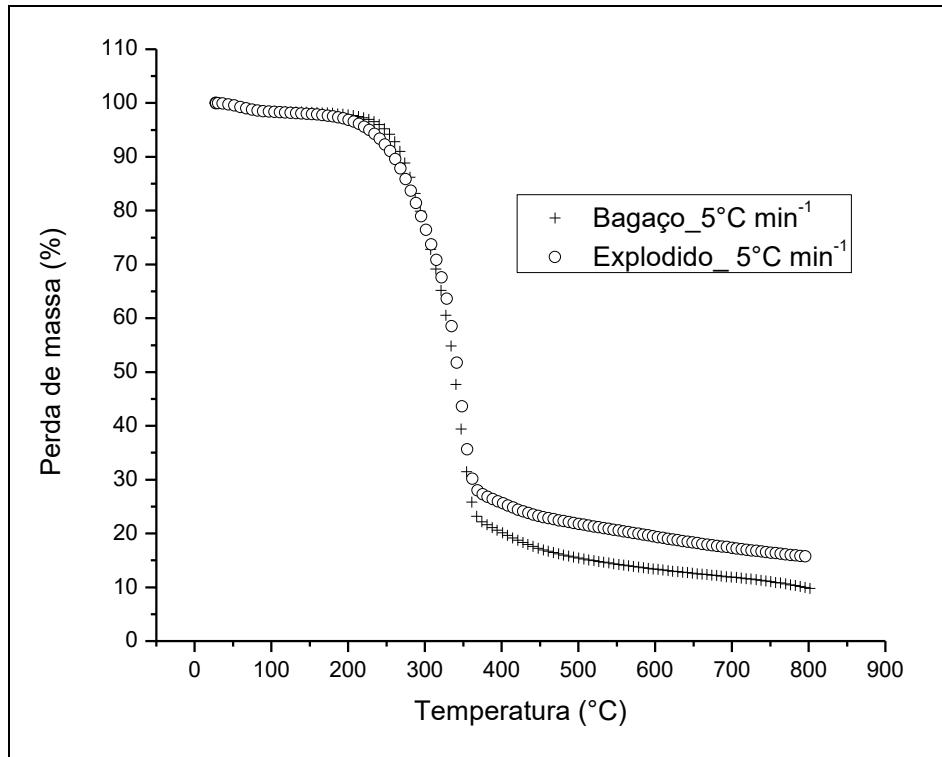


Figura 30 – Curvas termogravimétricas (TG) do bagaço de cana de açúcar e bagaço explodido de cana de açúcar com taxa de aquecimento de 5°C.

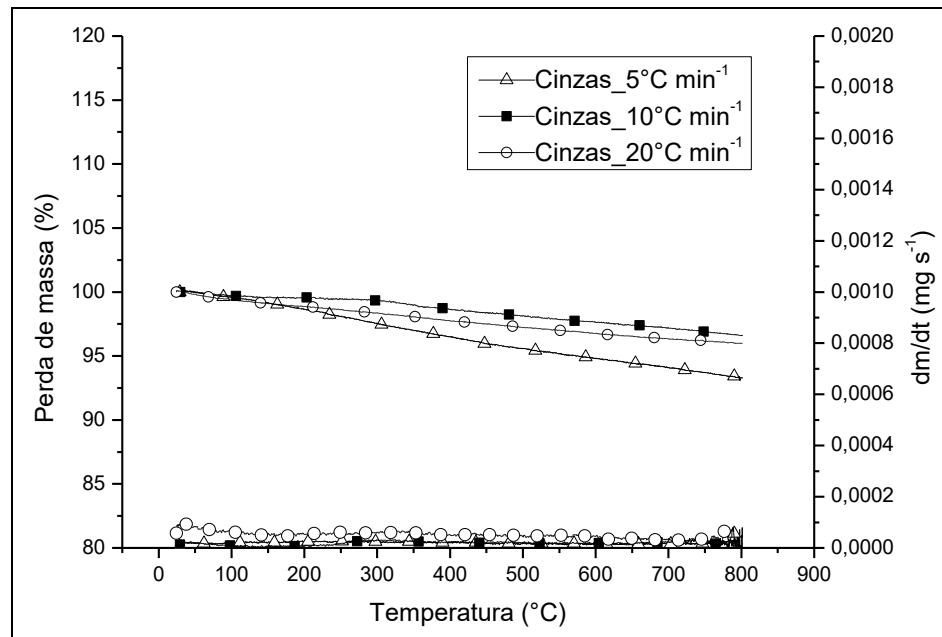


Figura 31 – Curvas TG e DTG das cinzas de bagaço de cana de açúcar com taxas de aquecimento de 5°, 10° e 20 °C.

De acordo com a Figura 30 o bagaço explodido apresenta menor perda de massa, quando comparado ao bagaço bruto. Isso pode ser explicado pelo fato de que o processo de explosão pode degradar parte da hemicelulose (KARP et al., 2013).

As cinzas de bagaço de cana de açúcar não apresentaram perdas de massa significativas, devido ao tratamento térmico que ocorreu anteriormente, desta forma, pode-se concluir que a técnica utilizada para a produção de cinzas foi eficiente. Os valores de perda de massa para as cinzas de bagaço de cana encontrados neste trabalho corroboram com os resultados reportados por Frias et al. (2011), que também trabalharam com cinzas de bagaço de cana de açúcar e encontram perdas de massa entre 2 e 6% aproximadamente.

5.3.2 Experimentos em batelada para purificação de biodiesel por adsorventes

O biodiesel utilizado nos experimentos com adsorventes foi cedido pela empresa Caramuru Alimentos S.A (São Simão, GO, Brasil). Com intuito de diminuir a oscilação do teor de glicerina no biodiesel de referência, todo biodiesel utilizado nos experimentos com adsorventes, primeiro era purificado pelo método tradicional, lavagens sucessivas com água, conforme descrito no item 4.4 e, posteriormente contaminado com glicerina PA.

5.3.2.1 Purificação de biodiesel por adsorventes

A Tabela 14 apresenta as características físico-químicas das amostras de biodiesel contaminado, lavado com água pura e purificado por adsorventes. A massa de adsorvente adicionada ao biodiesel contaminado foi de 0,2% em peso e o processo ocorreu pelo período de 60 min a temperatura ambiente.

Tabela 14 - Caracterização do biodiesel contaminado, lavado e purificado por adsorventes

Amostra de biodiesel (Purificado)	Densidade a 25°C (kg m ⁻³)	Viscosidade dinâmica (mPa.s a 40s ⁻¹ a 40°C)	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Glicerina livre* (% m m ⁻¹)
Biodiesel contaminado	880 ± 3,1	4,5 ± 0,20	0,35 ± 0,03	0,0300 ± 0,0030
Lavado	878 ± 2,0	4,0 ± 0,20	0,42 ± 0,03	0,0005 ± 0,0002
Magnesol	882 ± 3,1	4,3 ± 0,06	0,46 ± 0,01	0,0017 ± 0,0006
PVA	880 ± 3,1	4,6 ± 0,20	0,42 ± 0,01	0,0276 ± 0,0051
PVA sulfonado	882 ± 2,0	4,5 ± 0,10	0,40 ± 0,01	0,0055 ± 0,0027
Acetato celulose	882 ± 1,2	4,6 ± 0,17	0,42 ± 0,01	0,0089 ± 0,0025
Amberlite	880 ± 1,2	4,9 ± 0,20	0,40 ± 0,06	0,0086 ± 0,0036
Quitosana	872 ± 1,2	4,5 ± 0,20	0,47 ± 0,04	0,0127 ± 0,0059
Polisulfona	880 ± 3,1	4,9 ± 0,10	0,45 ± 0,04	0,0101 ± 0,0110
Bagaço explodido	882 ± 2,0	4,6 ± 0,17	0,47 ± 0,02	0,0067 ± 0,0021
Bagaço <i>in natura</i>	880 ± 1,2	4,5 ± 0,20	0,47 ± 0,02	0,0053 ± 0,0009
Cinzas	880 ± 3,1	4,6 ± 0,20	0,44 ± 0,02	0,0141 ± 0,0046

* Limite da resolução vigente 0,02% m m⁻¹ (BRASIL, 2014).

Os resultados apresentados na Tabela 14 demonstram que os processos de purificação de biodiesel utilizando diferentes adsorventes não alterou significativamente os parâmetros densidade, viscosidade e índice de acidez. Vale ressaltar que esses valores estão em conformidade com a legislação 45/2014 da ANP, norma regulamentadora vigente em todo território nacional (BRASIL, 2014). Para o parâmetro glicerina livre, que pode ser usado como indicador indireto da eficiência da metodologia de purificação, apenas o PVA não foi capaz de produzir um biodiesel enquadrado neste parâmetro, todavia, após o processo de sulfonação este adsorvente conseguiu produzir um biodiesel dentro dos limites para a glicerina livre (0,02% em peso). O que pode ser explicado pelo fato de que em algumas resinas de troca iônica, que são materiais sintéticos com matriz inerte e grupos funcionais ionizáveis, utilizadas comercialmente para purificação de biodiesel, como por exemplo, a Purolite PD206®, o grupo funcional é o ácido sulfônico (R-SO₃H) (COSTA, 2012).

O menor teor de glicerina livre foi obtido após a purificação pelo processo de lavagem com água, seguido pelo processo de adsorção com o Magnesol®, que trata-se de silicato de magnésio sintético comercial, que foi desenvolvido para a purificação de biodiesel e a sua

eficiência na remoção de glicerina livre está vastamente descrita na literatura (ATADASHI et al., 2011b).

Pode-se encontrar na literatura trabalhos sobre a capacidade adsorptiva da resina Amberlite XAD[®]-2, da quitosana e dos polímeros acetato de celulose e polisulfona. Goveia et al. (2010), em seu trabalho com membranas de acetato de celulose, mencionaram que a remoção de Cu, Cd, Ni e Mn se deu pela formação de complexos entre os sítios complexantes da membrana e os cátions metálicos. Em seu estudo de preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda de polisulfona e poliuretano, Bellicanta et al. (2011) relataram um alto índice de adsorção de água em suas membranas, mesmo com a polisulfona apresentando características hidrofóbicas. Já Burkert (1991) estudou a separação de cefalosporina C em coluna de leito fixo contendo Amberlite XAD-2 como adsorvente, vale ressaltar que existe uma resina amberlite comercial para purificação de biodiesel (BD 10 DRY). Ptakpoolsil e Hunson (2014), utilizaram a quitosana como adsorvente para purificação da água empregada na purificação de biodiesel, conseguindo boas remoções de DBO, DQO e óleos e graxas.

O bagaço de cana de açúcar, assim como suas variáveis (bagaço explodido e cinzas), também foram capazes de reduzir o teor de glicerina livre presente no biodiesel. Entre as três formas do bagaço estudadas, as cinzas foram as menos eficientes na remoção da glicerina, enquanto o bagaço *in natura* se mostrou o mais eficiente. Manique et al. (2002) mostraram que seu teste com adição de 4% de cinzas da casca de arroz foi capaz de reduzir em 57% o teor de glicerina livre no biodiesel, pois na superfície das cinzas predominam grandes poros os quais são capazes de reter maiores moléculas fazendo a difusão da espécie a ser adsorvida. Na literatura, existem relatos da utilização da celulose com adsorvente de materiais orgânicos, tais como corantes e pesticidas (BOUSHER et al., 2007; WANG & XING, 2007). Com relação ao processo de purificação de biodiesel, Squissato et al. (2015) relataram a eficiência de um material celulósico (celulose de eucalipto) na remoção de glicerol livre presente em uma amostra de biodiesel.

5.3.2.2 Cinéticas de adsorção

A influência de alguns parâmetros do processo de adsorção foi investigada usando o bagaço de cana de açúcar *in natura*, uma vez que esse adsorvente apresentou os melhores

resultados, em termos de remoção de glicerina, além do que este adsorvente não necessita de nenhum tipo de pré-tratamento.

A Figura 32 apresenta a remoção de glicerina a partir de amostras de biodiesel de acordo com o tempo de adsorção para as concentrações de adsorvente de 0,1 e 3,0 % em peso, a temperatura ambiente.

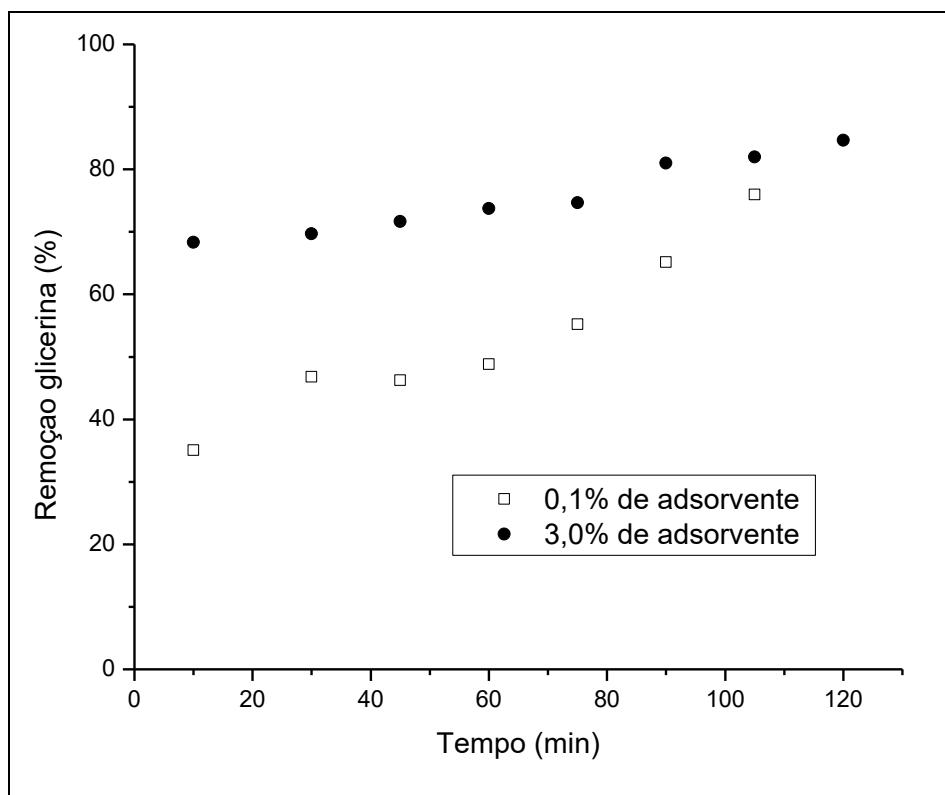


Figura 32 – Influência do tempo de adsorção na remoção de glicerina.

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que a maior remoção de glicerina é alcançada com maiores concentrações de adsorvente. Além disso, a remoção de glicerina apresenta um aumento significativo com o tempo para o experimento com menor concentração de adsorvente. O equilíbrio foi conseguido em um menor espaço de tempo quando utilizado a maior porcentagem de adsorvente (3% em peso). Vale ressaltar ainda, que a remoção de glicerina permaneceu constante para ambas as concentrações de adsorventes após aproximadamente 100 min de contato entre adsorvente e biodiesel.

Para analisar o mecanismo que controla o processo de adsorção de glicerina pelo bagaço de cana de açúcar foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, tal como apresentado nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente.

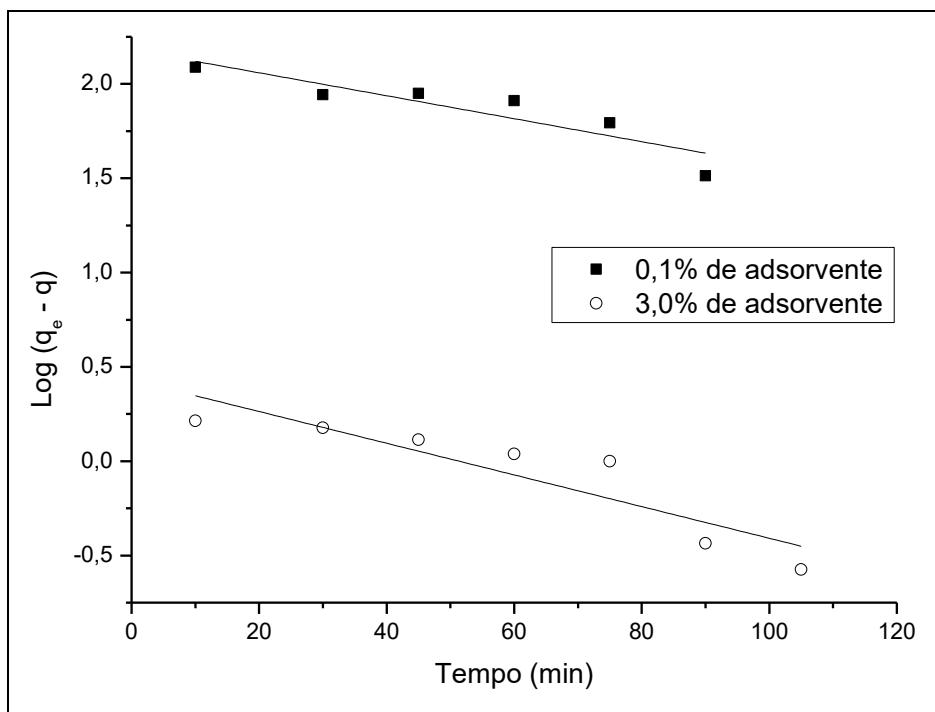


Figura 33 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

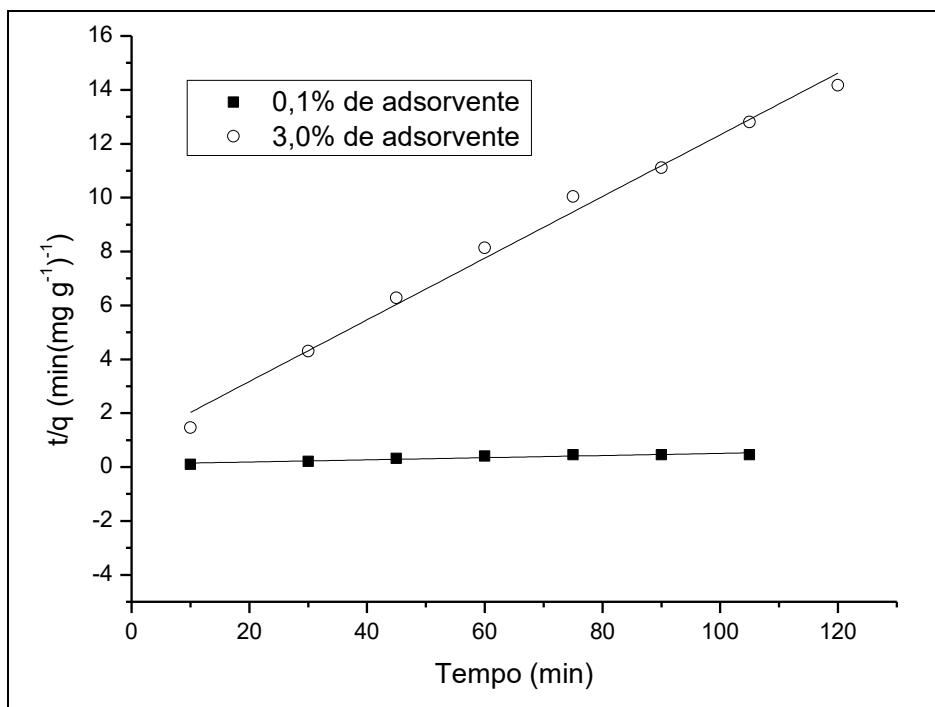


Figura 34 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

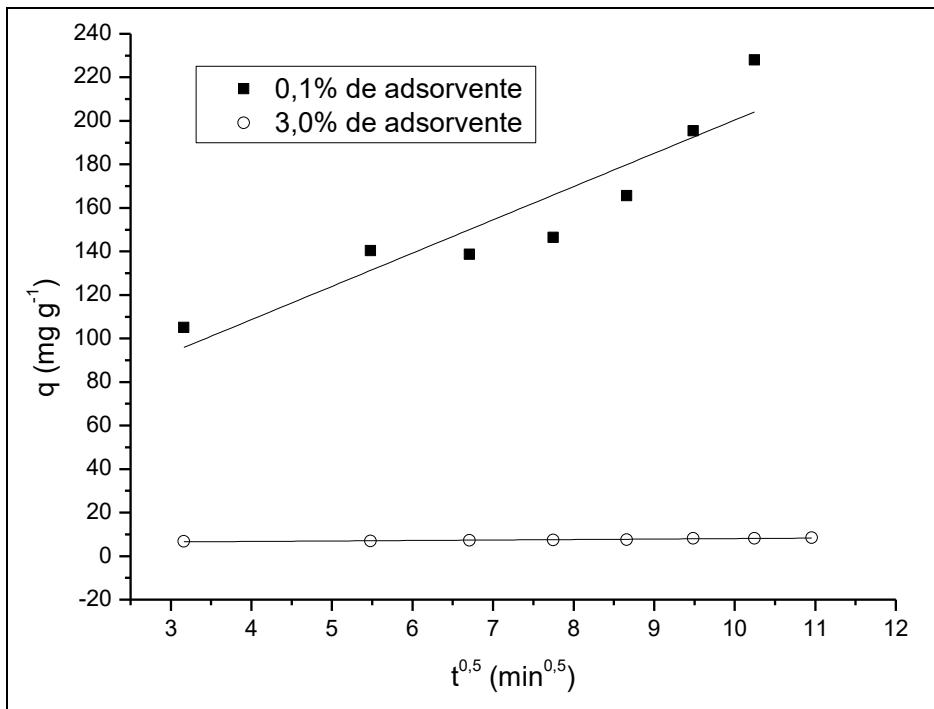


Figura 35 – Regressão linear dos dados experimentais no modelo cinético de difusão intrapartícula.

Pelas Figuras 33, 34 e 35, pode-se observar que a equação de pseudo-segunda ordem linearizada, dentre os modelos testados, foi a que melhor conseguiu modelar, todos os dados experimentais, de adsorção de glicerina no bagaço de cana. A Tabela 15 apresenta os parâmetros cinéticos do processo de adsorção de glicerina por bagaço de cana de açúcar obtidos pelas regressões lineares de cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente também são demonstrados.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de glicerina por bagaço de cana de açúcar nas concentrações de 0,1 e 3,0% em peso

Pseudo-primeira ordem				
Adsorvente (% em peso)	K_1 (min ⁻¹)	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R^2_1 ⁽¹⁾
0,1	0,014	2434,207	227,900	0,779
3,0	0,018	2,227x10 ⁻⁴	8,467	0,791
Pseudo-segunda ordem				
Adsorvente (% em peso)	K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R^2_2 ⁽²⁾
0,1	8,33x10 ⁻⁵	333,333	227,900	0,856
3,0	14,701x10 ⁻³	8,771	8,467	0,990
Difusão intrapartícula				
Adsorvente (% em peso)	I (mg g ⁻¹)	K_i (mg g ⁻¹ min ^{0,5})		R^2_i ⁽³⁾
0,1	15,280	47,520		0,824
3,0	0,219	5,859		0,860

R^2_1 ⁽¹⁾ = Coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem; R^2_2 ⁽²⁾ = Coeficiente de determinação do modelo de pseudo-segunda ordem; R^2_i ⁽³⁾ = Coeficiente de determinação do modelo de difusão intrapartícula

De acordo com os valores apresentados na Tabela 15, pode-se concluir que a equação de pseudo-segunda ordem foi a que melhor ajustou aos dados experimentais para ambas as concentrações de adsorventes, pois se comparados os coeficientes de determinação (R^2) os valores de R^2_2 foram superiores aos de R^2_1 , confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem. O melhor ajuste obtido pelo mecanismo de pseudo-segunda ordem também foi confirmado pelos valores obtidos para q_e , pois se comparados aos valores de q_e determinado experimentalmente (q_e exp) com os valores de q_e calculado (q_e calc) pode-se observar a proximidade entre os valores obtidos. O melhor ajuste conseguido pela equação de pseudo-segunda ordem pode indicar que a base da adsorção foi a quimissorção, envolvendo uma troca de elétrons entre as superfícies do adsorbato e do adsorvente (LU et al., 2012; TAO et al., 2015). A quimissorção geralmente é restrita a uma única camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, embora possa ocorrer camadas moleculares adicionais adsorvidas fisicamente (EL QADA et al., 2006).

A melhor adequação do modelo de pseudo-segunda ordem, para a utilização de bagaço de cana de açúcar como adsorvente, já foi relatada na literatura. Ramos et al. (2015) em seu estudo de modelagem de adsorção de cobalto, cobre e níquel por bagaço de cana de açúcar modificado, relataram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu cinética de adsorção destes metais. Tao et al. (2015) também relataram, em seu trabalho com a utilização de carvão ativado e bagaço de cana de açúcar para remoção de chumbo em águas residuais, que o modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com um coeficiente de correlação de 0,99.

O valor de I diferente de zero indica que as retas não passaram pela origem no gráfico q vs $t^{0.5}$, no sistema estudado. Desta forma, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade, além do que no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no processo de adsorção (ROCHA et al., 2012).

5.3.2.3 Isotermas de adsorção

A Figura 36 apresenta a porcentagem de remoção de glicerina a partir de amostras de biodiesel no tempo de 120 min, variando a porcentagem de adsorvente e a temperatura dos experimentos.

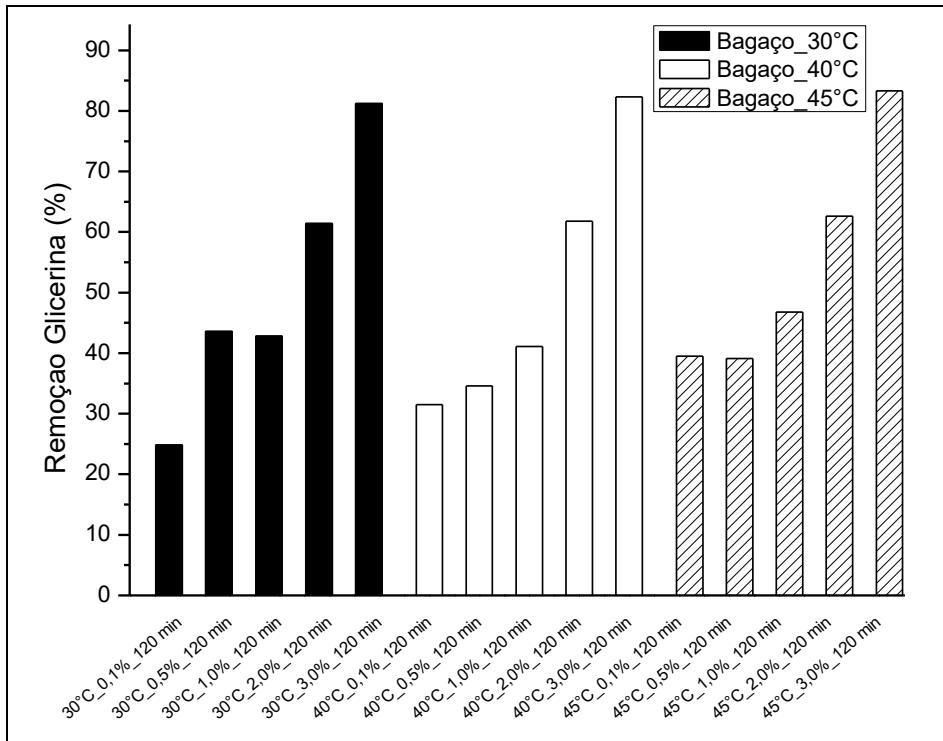


Figura 36 - Comparação da remoção de glicerina variando a temperatura e a porcentagem do adsorvente.

De acordo com a Figura 36, observa-se que a variação de temperatura pode não ter influenciado a remoção de glicerina. Além disso, pode-se também verificar que a porcentagem de adsorvente, como era esperado, teve um efeito positivo na remoção, ou seja, uma maior concentração de adsorvente resultou em uma maior remoção de glicerina livre do biodiesel.

As isotermas de adsorção da glicerina pelo bagaço de cana de açúcar, nas temperaturas de 30, 40 e 45°C, foram avaliadas matematicamente utilizando os modelos de Freundlich e Langmuir, conforme descritos no item 4.6.6. As curvas ajustadas pelos métodos não linearizados são apresentadas nas Figuras 37 a 42.

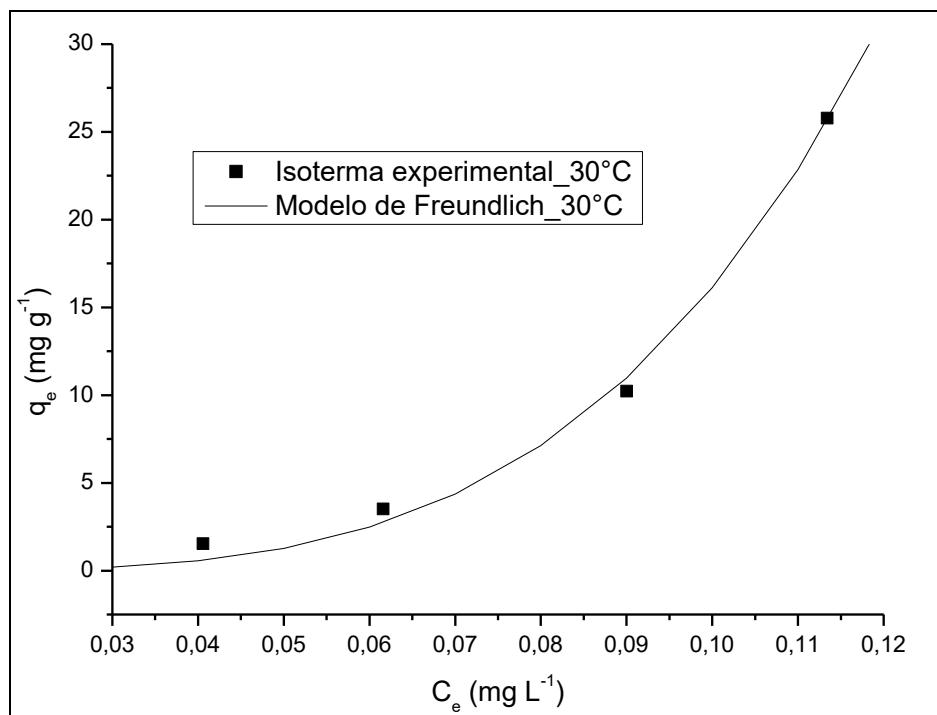


Figura 37 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 30°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.

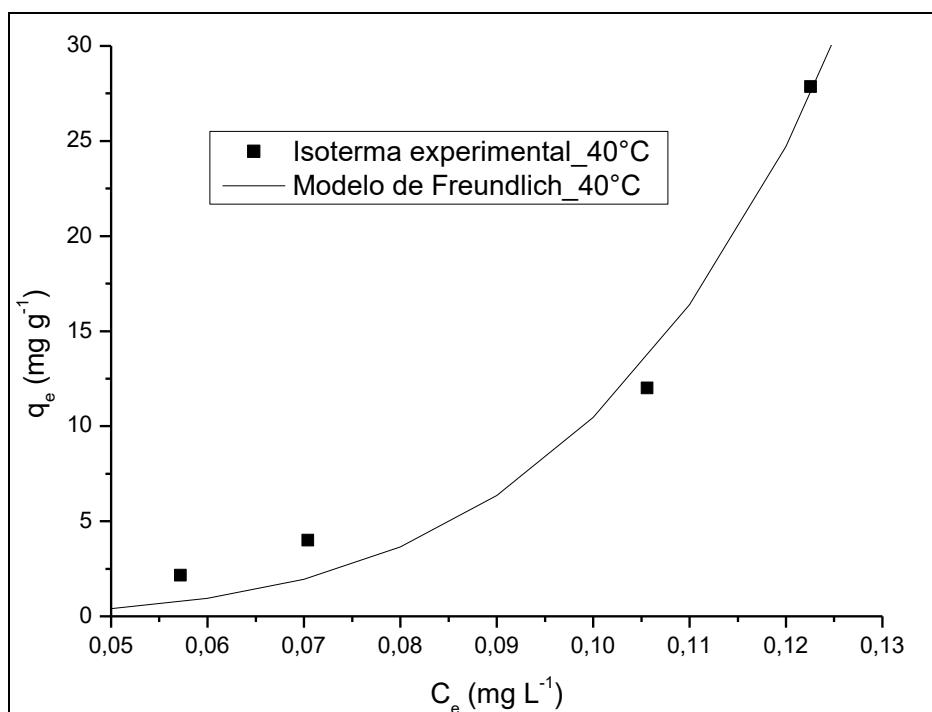


Figura 38 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 40°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.

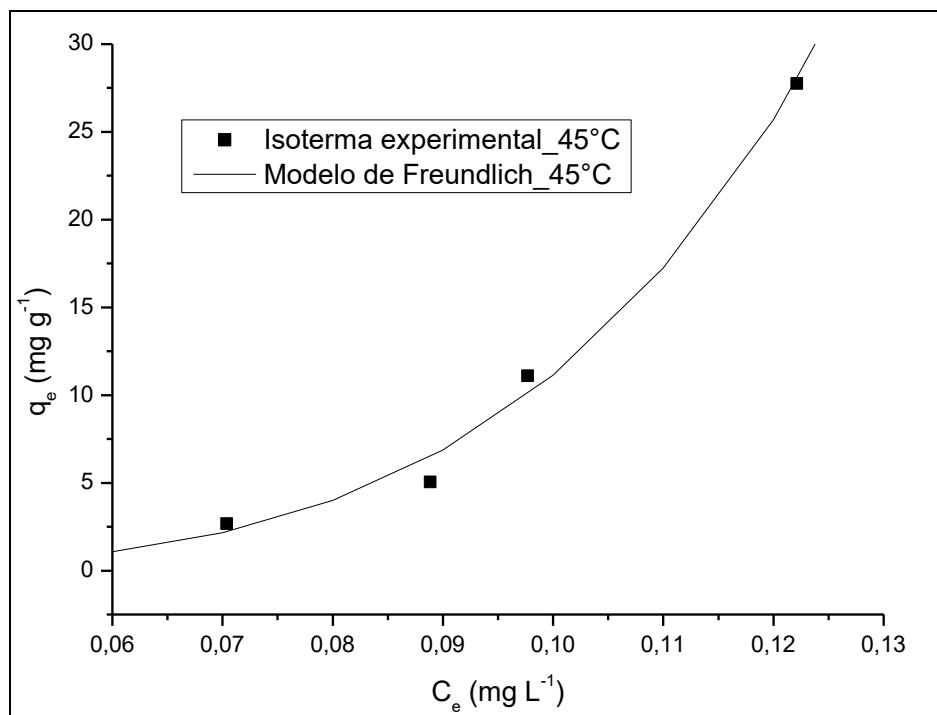


Figura 39 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 45°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Freundlich.

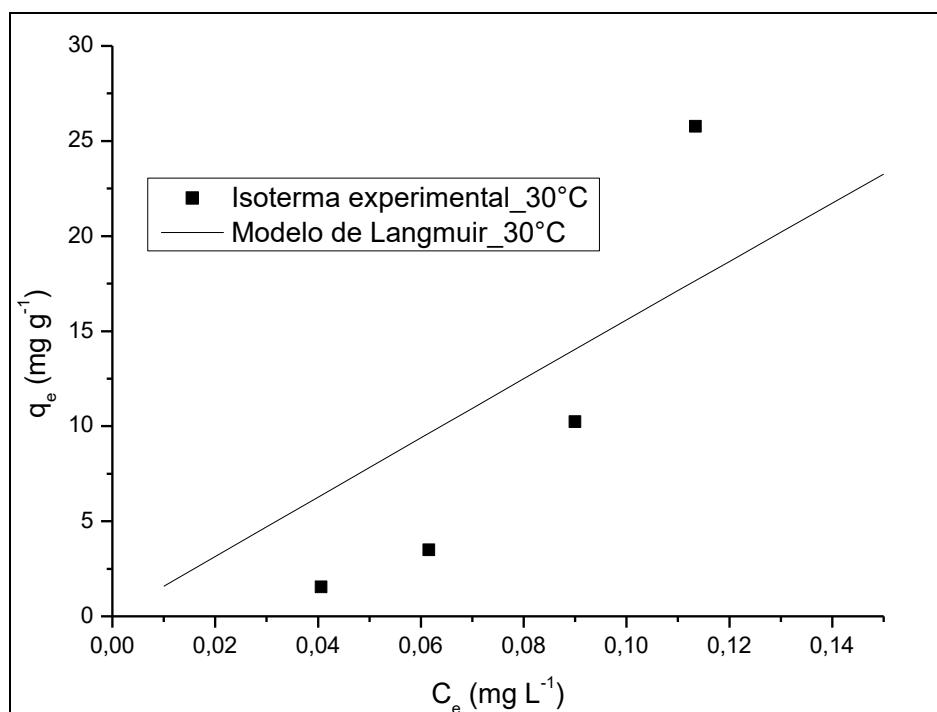


Figura 40 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 30°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.

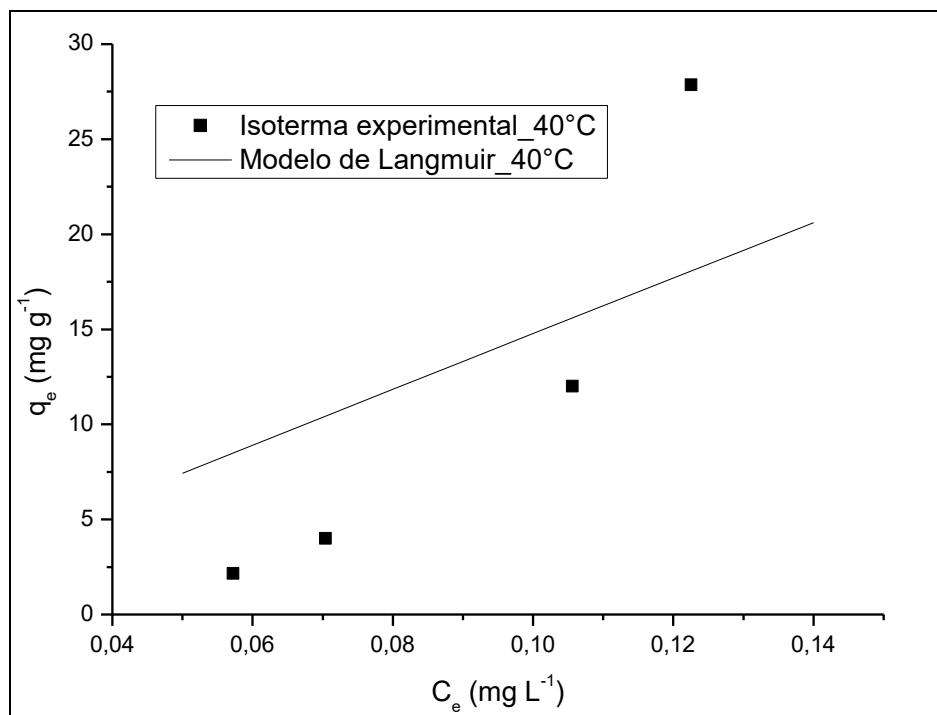


Figura 41 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 40°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.

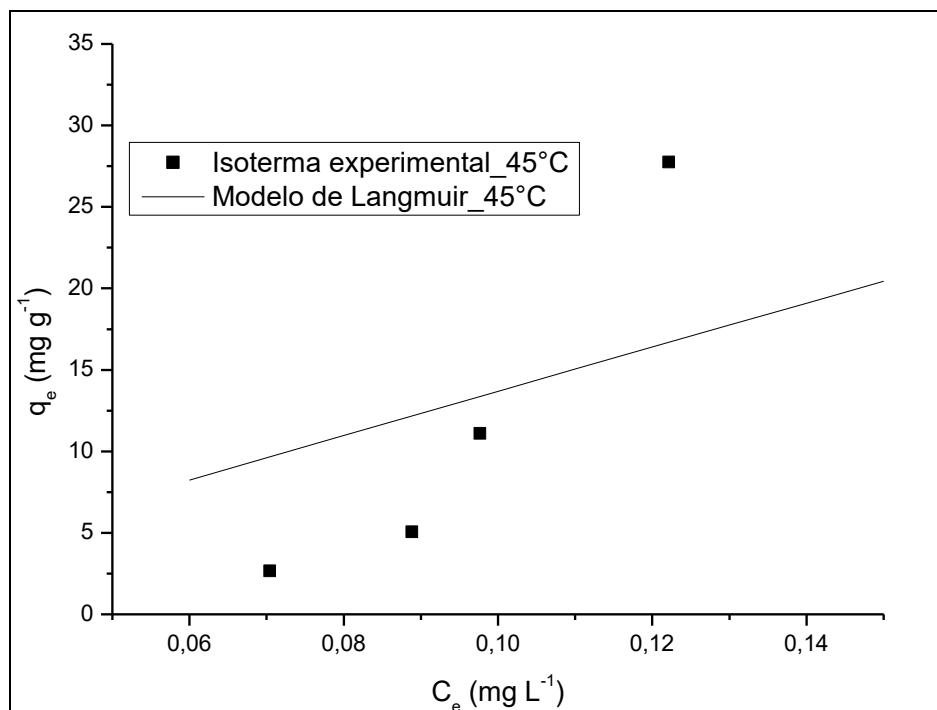


Figura 42 – Isotermas de adsorção de glicerina em bagaço de cana na temperatura de 45°C. Valores experimentais e resultados da correlação pela isoterma de Langmuir.

A avaliação do equilíbrio da adsorção tem por finalidade quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e a energia livre, além de fornecer indícios dos fenômenos físico-químicos que ocorrem entre o adsorbato e o adsorvente. Geralmente, essa quantificação se dá por intermédio de isotermas construídas a partir dos dados obtidos experimentalmente (PETRONI, 2002). Assim, a Tabela 16 apresenta os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich determinados por regressão não linear dos dados experimentais.

Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de glicerina livre presente no biodiesel

Langmuir			
Temperatura experimento	q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2
30°C	1574,08	0,0998	0,61
40°C	1498,85	0,0994	0,53
45°C	1515,67	0,0899	0,41

Freundlich			
Temperatura experimento	K_F [(mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^{1/n}]	n_F	R^2
30°C	74513,2	0,273	0,99
40°C	557551,3	0,212	0,98
45°C	423853,1	0,218	0,99

Pode-se observar pela Tabela 16 que os dados não se ajustaram ao modelo de Langmuir, isso pode ser explicado, pelo fato do sistema não obedecer as proposições nas quais o modelo de Langmuir é baseado e, que a heterogeneidade da superfície do bagaço de cana pode influenciar na adsorção (FUNGARO et al., 2009).

Para escolher o melhor modelo que descreve o processo de adsorção de glicerina pelo bagaço de cana de açúcar foram utilizados os coeficientes de determinação (R^2). Desta forma, pode-se observar pela Tabela 16, que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo Freundlich. A isoterma de Freundlich é função de dois parâmetros K_F e $1/n_F$. A constante K_F está relacionada à energia de ligação e pode ser definida como um coeficiente de adsorção ou de distribuição que descreve a quantidade de glicerina adsorvida sobre o adsorvente por unidade de concentração de equilíbrio e, a constante $1/n_F$ mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície (FEBRIANTO, 2009).

Segundo as hipóteses do modelo de Freundlich, o bagaço possui uma superfície heterogênea, ou seja, uma superfície irregular, o que acarreta em uma distribuição heterogênea de probabilidade de adsorção para os diferentes sítios do material, além do que a adsorção pode se dar em multicamadas e as interações entre as partículas de glicerina não são desconsideradas (KALAVATHY et al., 2005).

Existem na literatura relatos do melhor ajuste da isoterma de Freundlich para experimentos utilizando bagaço de cana de açúcar como adsorvente. Costa et al. (2010) relataram um melhor ajuste obtido pela equação linearizada de Freundlich para adsorção do corante Preto Sulphcolor de efluentes industriais. Brandão (2006) em seu trabalho investigou a capacidade de adsorção do bagaço de cana para remoção de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, sendo mencionado o melhor ajuste da isoterma de Freundlich quando comparada a isoterma de Langmuir para adsorção de gasolina.

5.3.3 Leito fixo

Para o dimensionamento dos experimentos realizados em leito fixo, algumas condições e limitações práticas foram seguidas para que se pudesse obter um melhor aproveitamento dos resultados. Assim, foram necessárias as definições das densidades aparente, real e *bulk* do melhor adsorvente (bagaço de cana de açúcar), o qual foi utilizado como recheio do leito. O volume de adsorvente e a vazão de biodiesel que passa pela coluna foram definidos mediante a realização de testes preliminares.

5.3.3.1 Densidade aparente, real e *bulk*

A densidade é um importante parâmetro para determinação do fluxo através de um leito fixo com recheio de partículas. Isso porque, a densidade está diretamente relacionada com a porosidade do meio poroso do leito. Os resultados para a densidade real, aparente e *bulk* das partículas de bagaço de cana de açúcar são apresentados na Tabela 17. Os testes foram feitos em triplicata visando garantir a reproduzibilidade.

Tabela 17 – Abertura de peneira em que foi separado a fração da amostra, densidade aparente, real e *bulk* do bagaço de cana de açúcar

Amostra	Peneiras (mm)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Densidade real (g cm ⁻³)	Densidade <i>bulk</i> (g cm ⁻³)
Bagaço de cana de açúcar	-0,210 – 0,105	0,64 ± 0,03	1,6125 ± 0,0009	0,13 ± 0,02

5.3.3.2 Curva de “Breakthrough”

A Figura 43, apresenta a curva de *Breakthrough*, C/C_0 vs tempo, obtida a partir dos dados experimentais.

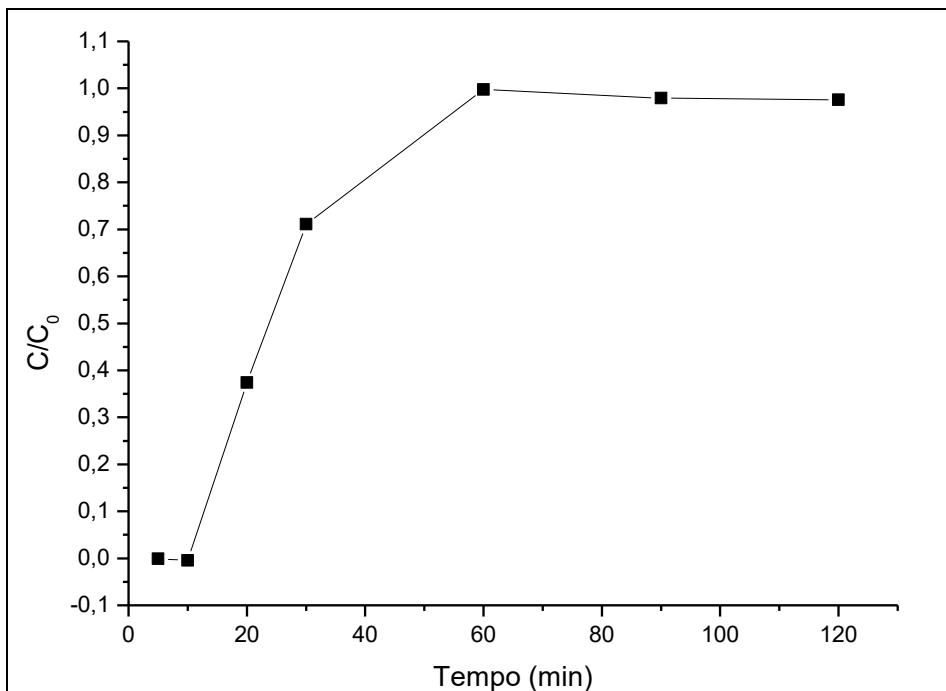


Figura 43 – Curva de *Breakthrough*, C/C_0 vs tempo.

As curvas de ruptura demonstram o comportamento da adsorção em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando os efeitos de dispersão e transferência de massa, até o equilíbrio (VASQUES, 2008).

A partir da curva de ruptura foi possível definir o tempo de ruptura $T_r = 11,24$ min, definido arbitrariamente (PETRONI, 2004). O *Breakpoint* pode ser definido como o tempo decorrido até que a concentração de saída do leito atinja uma fração da concentração de entrada

(BRETSCHNEIDER & KURFURST, 1987). Ainda a partir da curva de ruptura, com auxílio das Equações 12 e 13, foram definidos o tempo de capacidade total de $T_t = 23,14$ min e o tempo útil da coluna de $T_u = 6,24$ min, respectivamente. Segundo Geankolis (2003), a razão T_u / T_t indica a fração já utilizada do leito no momento em que se atinge o ponto de ruptura. O conhecimento deste dado é de grande importância para projetos de leitos industriais, uma vez que as condições do leito industrial sejam as mesmas da escala laboratorial, basta a determinação do comprimento do leito para se descobrir a sua porção utilizável. O valor de CLNU (comprimento do leito não utilizável) foi de 3,02 cm, o que representa aproximadamente 75,5% do comprimento total da coluna. Isso significa que, no momento em que a coluna atinge a exaustão, ou seja, C/C_0 se aproxima de 1, 75,5% da coluna encontra-se inutilizada, assim apenas 24,5% da coluna encontra-se saturada.

Na Figura 44 é apresentada a curva de *Breakthrough*, C/C_0 vs volume, obtida a partir dos dados experimentais

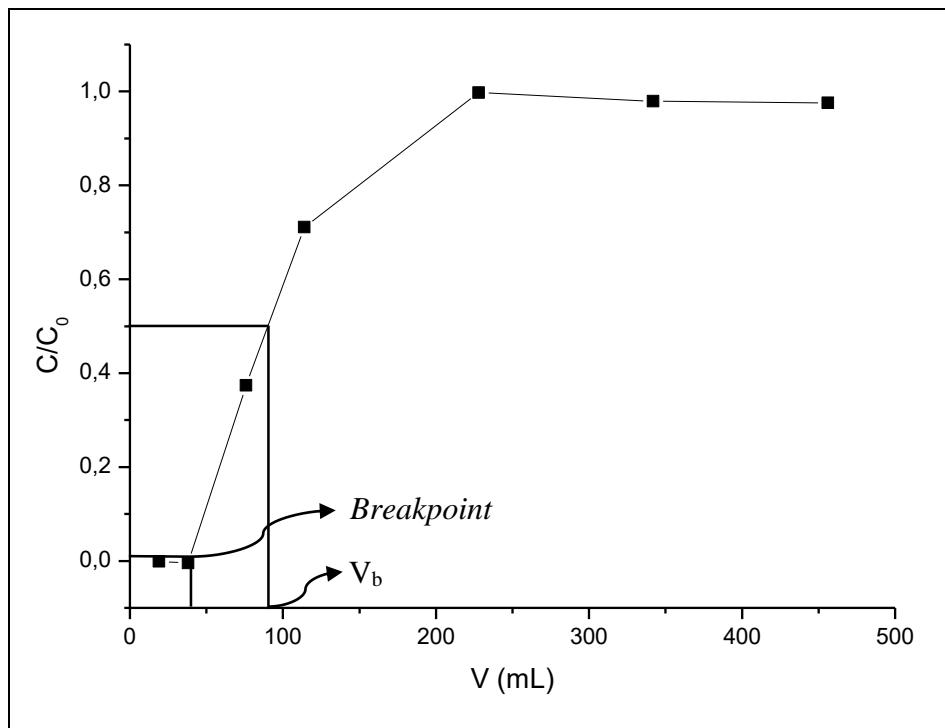


Figura 44 – Curva de *Breakthrough*, C/C_0 vs volume

Pode-se observar pela Figura 40 que a curva de ruptura foi obtida satisfatoriamente. O *breakpoint*, como mencionado, foi definido arbitrariamente como 0,043, sendo que neste trabalho o volume de *breakthrough* foi determinado graficamente em 91,37 mL. Um artifício que pode ser utilizado para determinação da capacidade do adsorvente em coluna, baseia-se na utilização do volume de *breakthrough* correspondente a C/C_0 igual a 0,5 (SRIVASTAVA et

al., 1989). A capacidade de saturação do bagaço de cana de açúcar em coluna de leito fixo, ou a capacidade *breakthrough*, foi de 1,56 g g⁻¹, o que evidencia uma das vantagens do processo em leito fixo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a purificação de biodiesel, por duas tecnologias alternativas, purificação por membranas e adsorção, em comparação a tecnologia convencional, lavagens sucessivas com água limpa. Desta forma, mediante as proposições mencionadas no item de objetivos específicos foram caracterizados os fluxos obtidos nos processos de purificação por membranas, os diferentes adsorventes utilizados, assim como os biodiesels utilizados nos experimentos. De uma forma geral, com base nos resultados e discussões realizados, pode-se concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios, pois demonstraram duas tecnologias alternativas, menos impactantes ao meio ambiente, para purificação de biodiesel, aumentando assim o caráter de sustentabilidade desse biocombustível.

6.1 Membranas

- ✓ Os resultados obtidos demonstram a viabilidade das técnicas, matérias-primas e reagentes utilizados nas reações de transesterificação para obtenção de ésteres metílicos e etílicos.
- ✓ Nos testes realizados com biodiesel etílico, a membrana de diâmetro de poro de 0,22 μm apresentou maiores fluxos, mas as características do biodiesel permeado não atenderam a legislação vigente relativa ao conteúdo de glicerina livre, fato que também ocorreu com a membrana de 0,05 μm .
- ✓ A membrana de ultrafiltração de 5 kDa conseguiu enquadrar o biodiesel permeado nos padrões da legislação vigente para o parâmetro glicerina livre (menor 0,02% em peso).
- ✓ A adição de pequenas quantidades de água aumentou significativamente a remoção de glicerina em todos os experimentos com membranas. A adição de 0,2% de água enquadrou o biodiesel permeado para o padrão glicerina livre nos experimentos com biodiesel etílico empregando membranas de 0,22 μm e 0,05 μm . A adição de 0,1% e

0,2% de água nos experimentos utilizando as membranas de 0,05 μ m e 5 kDa enquadrou a concentração de glicerina livre no biodiesel metílico permeado.

- ✓ A adição de pequenas quantidades de água antes da filtração acarretou em uma redução no fluxo final estabilizado em todos os testes.
- ✓ Nos experimentos com adição de água contínua as membranas de 5 kDa e 20 kDa conseguiram enquadrar o biodiesel ao parâmetro glicerina livre, sendo que a membrana de 20 kDa apresentou melhores resultados de purificação e um melhor fluxo estabilizado.

6.2 Adsorventes

- ✓ O bagaço de cana de açúcar se mostrou um material heterogêneo em relação à forma das partículas, apresentando partículas com formas fibrosas e tubulares e superfícies heterogêneas e um auto teor de matérias voláteis.
- ✓ Dentre os adsorventes testados apenas o PVA não foi capaz de enquadrar o biodiesel purificado nos limites da legislação para o parâmetro glicerina livre.
- ✓ Nenhum dos adsorventes testados alterou os parâmetros densidade, viscosidade e índice de acidez do biodiesel.
- ✓ O bagaço de cana de açúcar *in natura* apresentou os melhores resultados de adsorção de glicerina livre. A aplicação de materiais residuais como adsorventes reduz os custos do processo e proporciona uma utilização deste material.
- ✓ Os dados cinéticos demonstram melhores ajustes para os modelos de difusão intrapartícula e pseudo-segunda ordem, o que indica que o fator limitante da velocidade de difusão pode ser a transferência de massa e a quimissorção.

- ✓ A capacidade adsorptiva experimental do bagaço de cana de açúcar *in natura* obtidas no experimento em leito fixo foram superiores ao processo em batelada, devido ao melhor contato entre a solução e o adsorvente.

- ✓ O modelo que melhor ajustou os dados experimentais do processo de adsorção de glicerina pelo bagaço de cana de açúcar foi o modelo de Freundlich, o que indica que o bagaço possui superfície heterogênea, que a adsorção se deu em multicamadas e que pode ter ocorrido interações entre as partículas de glicerina.

Por fim, as duas tecnologias testadas neste trabalho se mostraram eficientes na purificação de biodiesel. Todavia, o processo de adsorção com bagaço de cana de açúcar se mostra um processo mais interessante devido ao baixo custo e disponibilidade do material.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABAHOS FUTUROS

- ✓ Realizar testes com membranas poliméricas em operação *cross flow*;
- ✓ Realizar testes com membranas de matérias primas diferentes;
- ✓ Realizar testes com a utilização de outras temperaturas;
- ✓ Construir de reator de membranas para produção e purificação de biodiesel;
- ✓ Testar outros tipos de adsorventes;
- ✓ Projetar uma unidade de adsorção em escala piloto;
- ✓ Realizar testes de biorremediação do bagaço de cana após a adsorção.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7148**
Petróleo e produtos de petróleo - determinação da massa específica, densidade relativa e ° API – Método do densímetro. 2006.
- ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J.H.; GÖRGEN, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**. 517, 2011, 81–89 p.
- AHMAD, A.L.; MAT YASIN, N.H.; DEREK, C.J.C.; LIM, J.K. Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 45, 2014, 233 – 241.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHAIDER, K. Y. H . Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, 56, 1989, 39 – 50 p.
- ALVES, M.J.; NASCIMENTO, S.M.; PEREIRA, I.G.; MARTINS, M.I.; CARDOSO, V.L.; REIS, M.H.M., Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, 58, 2013, 15 – 20p.
- ARNOT, T.C.; FIELD, R.W.; KOLTUNIEWICZ, A.B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions. **Journal of Membrane Science**. 169, 2000, 1-15.
- ASS, B. A.P., BELGACEM, M. N., FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylationin N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, 63, 2006, 19–29 p.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E1534-93**: Determination of ash content of particulate wood fuels, 2013. 2p.
- ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review, **Renewable Energy**36, 2011a, 437-443p.
- ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A., ALAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel, **Applied Energy**, 88, 2011b, 4239–4251 p.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276, 2004, 47 – 52 p.
- BAHADUR, N. P., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 9, 1995, 248-256 p.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I.B.; STAMENKOVIĆ, O.; VELJKOVIĆ, S.B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012, 3621–3647 p.

- BAROUTIAN, S.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel, **International Journal of Energy Research**, 36, 2012, 120-129.
- BASHA, S.A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 13, 2009, 1628–1634 p.
- BELLINCANTA, T.; POLETTI, P.; THÜRMER, M. B; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, 21, 2011.
- BERNABÉ, G. A. **Extração e identificação de materiais lignocelulósico presentes durante o processo de compostagem**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- BHONGSUWAN, D. & BHONGSUWAN, T. Preparation of cellulose acetate membranes for ultra- nano- filtrations. **Kasetsart Journal: Natural Science**, 42, 2008, 311 – 317 p.
- BOUCHER, J., STEINER, Z., MARISON, I.W. Bio-sorption of atrazine in the press cake from oil seeds. **Water Research**, 41, 2007, 3209-3216 p.
- BRANDÃO, K.S.R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de metanol-etanol. **Embrapa**, 2006.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia – UFU.
- BRASIL - PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – BRASIL- CASA CIVIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.
- BRASIL - PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – BRASIL- CASA CIVIL. Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014b. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.
- BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº45, de 26 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.
- BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal**, agosto de 2015, 2015.
- BRETSCHNEIDER; B.; KURFURST; J. **Air Pollution control technology**. Elsevier: Amsterdam, 1987.
- BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, 38, 2012, 283 – 301 p.

- BURKERT, C. A. V. **Estudo experimental e teorico da separação da Cefalosporina C em coluna de leito fixo.** Campinas – SP, 1991, Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia de Alimentos –FEA, UNICAMP.
- CAO, P.G.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor, **Biomass & Bioenerg.**, 32, 2008, 1028-1036 p.
- CARDOSO, C. R. **Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco.** Uberlândia, MG, 2012, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia – UFU.
- CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, 2008, 427-437 p.
- CHEN, B., WANG, W., LIU, X., XUE, W., MA, X., CHEN, G., YU, Q., LI, R. Adsorption study of glycerol in biodiesel on the sulfonated adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 51, 2012, 12933-12939 p.
- CHENG, J.J.; TIMILSINA, G.R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review, **Renewable Energy**, 36, 2011, 3541-3549 p.
- CHOUHAN, A.P.S.; SARMA, A.K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 15, 2011, 43787 – 4399 p.
- COLLINS, C.H.; **Introdução a métodos cromatográficos.** 5^a Ed. Editora da Unicamp, Campinas – SP, 2000.
- COONEY, D.O., **Adsorption design for wasterwater treatment** Lewis. Publishers, London: England, 1999.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios **Química Nova**, 32, 2009, 82-86 p.
- COSTA, A. L. **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos.** 2012. 163 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC.
- DALLAS GROUP OF AMERICA, INC. **Magnesol® synthetic magnesium silicate**, 2015.
- DANTAS, M.B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.).** 2006, 138f. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB.
- DIAS, J.M.; SANTOS, E.; SANTO, F.; CARVALHO, F.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F.; Study of an ethylic biodiesel integrated process: Raw-materials, reaction optimization and purification methods. **Fuel Processing Technology**, 124, 2014, 189 – 205 p.

- DIB, F.H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador.** Ilha Solteira, SP, 2010. Dissertação (mestrado), departamento Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista – UNESP.
- DOBAIES, B.; QIU, X.; RYYBINSKI, W VON. **Solid-liquid dispersions.** Marcel Dekker, New York, 1999.
- DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F.J.; MITTELBACH, M.. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production. **Energy & Fuel**, 18, 2004,77-83 p.
- DRIEMEIER, C., OLIVEIRA, M. M., MENDES, F. M., GOMEZ, E. O. Characterization of sugarcane bagasse powders. **Powder Technology**, 214, 2011, 111–116 p.
- DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, 98, 2007, 639-647.
- EL QADA, E.N., ALLEN, S.J., WALKER, G.M., Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, 124, 2006, 103–110 p.
- EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. **EN 12937:** Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-438. Petroleum products. Determination of content. Coulometric Karl Fischer titration method. 2001. 22p.
- EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. **EN 14103:** Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2003, 10p.
- EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. **EN 14105:** Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content. 2011.
- FACCINI, C.S.; CUNHA, M.E.D.; MORAES, M.S.A.; KRAUSE, L.C.; MANIQUE, M.C.; RODRIGUES, M.R.A.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22, 2011, 558–563 p.
- FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M. Purification of biodiesel fuels produced from spent frying oils over activated carbons, **Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects**, 37, 2015, 149-155 p.
- FEBRIANTO J.; KOSASIH A. N.; SUNARSO J.; JU Y. H.; INDRASWATI N.; ISMADJI S.; Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 162, 2009, 616 – 645 p.
- FEREIDOON, S. & JOZEF, S., Isolation and characterization of nutrients and valueadded products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**39, 1991, 1527 – 1532p.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** 2005. 91 . Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, 28, 2005, 19-23 p.

FERRERO, G. O.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. **Fuel Processing Technology**, 121, 2014, 114 – 118 p.

FRANÇA NETA L. S. F. **Clarificação de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração.** 2005. 96 f. Dissertação (mestrado) – COOPE - UFRJ. Rio de Janeiro – RJ.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 63, 1986, 1357–1380 p.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 61, 1984, 1638 – 1643 p.

FRÍAS, M., VILLAR, E., SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement & Concrete Composites**, 33, 201, 490–496 p.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorventes de poluentes em água. **Eclética Química**, 345, 2009, 45 – 50 p.

GAO, C.; ZHAI, Y.; WU, Q. Application of sweet sorghum for biodiesel production by heterotrophic microalga Chlorella protothecoides. **Applied Energy**, 87, 2010, 756–761.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport Process and Separation Process Principles.** 4 ed. University of Minnesota Press, 2003.

GERPEN, J.V Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, 86, 2005, 1097 – 1107 p.

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

GOMES, M. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. **Journal of Membrane Science**, 431, 2013, 28 – 36 p.

GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane, **Journal of Membrane Science**, 378, 2011, 453-461.

- GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; DE BARROS, S.T.D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, 352, 2010, 271–276.
- GOVEIA D., LOBO, F. A. LOBO, RODRIGUES FILHO, U. P., DIAS FILHO, N. L. FRACETO, L. F., ROSA, A. H. Preparação de membranas de acetato de celulose organomodificadas para adsorção dos íons Cu(ii), Cd(ii), Mn(ii) e Ni(ii). **Química Nova**, 33, 2010, 1135-1140 p.
- GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. **Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process**. In: Lofrano G. (ed) Emerging compounds removal from wastewater – Natural and solar based treatments, Springer, New York, 2012, 15-37 p.
- GUILMINOT, E., FISCHER, F., CHATENET, M., & RIGACCI, A. Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes: Electrochemical characterization. **Journal of Power Sources**, 166, 2007, 104–111p.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro. E-papers, 2006.
- HE, H.Y.; GUO, X.; ZHU, S.L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 83, 2006, 457-460.
- HESAMPOUR, M.; KRYZANIAK, A.; NYSTROM M., The influence of different factors on the stability and ultrafiltration of emulsified oil in water, **Journal of Membrane Science**, 325, 2008, 199 – 208.
- HO, Y. S.; MACKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans Icheme**, 76, 1998b, 183 – 191 p.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, 70, 1998a, 115 – 124 p.
- HO, Y.S.; Citation review of Largegren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, 59, 2004, 171 – 177 p.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem**, 34, 1999, 451 – 465 p.
- HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Wafer, Air, Soil Pollut**, 141, 2002, 1-33 p.
- HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetics study of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, 1996, 71-77 p.
- IDRIS, A. & YET, L. K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate symmetric dialysis membrane performance. **Journal of Membrane Science**, 280, 2006, 920–927p.

- INSTITUTO ADOLFO LUTZ Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v1:**Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos.** São Paulo: IMESP, 3. ed., 2008, 147-149 p.
- JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of Membrane Science**, 111, 1996, 39-48 p.
- JOLLEZ, P., CHORNET, E., OVEREND, R. P. Steam-aqueous fractionation of sugar cane bagasse: Na optimization at the pilot plant level, A. V. Bridgewater. **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**, 1993, 1659 – 1669 p.
- KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, 292, 2005, 354 – 362 p.
- KARAOSMANOG˘LU, F.; BARISÜ CIG˘IZOG˘LU, K.; TU˘ TER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energy & Fuels**, 10, 1996, 890 – 895 p.
- KARP, S. G., WOICIECHOWSKI, A. L., SOCCOL, V. T., SOCCOL, C. R. Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: A review. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 56, 2013, 679-689 p.
- KNOTHE, G & STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, v. 86, n. 16, 2007, 2560 – 2567 p.
- KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, 86, 2005, 1059 – 1070 P.
- KNOTHE, G.; Van GERPEN, J.; KRANL, J.; RAMOS, L. P.. **Manual do biodiesel.** São Paulo: Blucher, 2006.
- KOROS, W.J.; MA, Y. H.; SHIMIZU, T. Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations. **Journal of Membrane Science**, 120, 1996, 149 – 159 p.
- KOSAKA, P. M., KAWANO, Y., SALVADORI, M. C., PETRI, D. F. S. Characterization of ultrathin films of cellulose esters. **Cellulose**, 12, 2005, 351–359 p.
- LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, **Fuel Process Technol**, 87, 2006, 883- 890 p.
- LIN, L.; YING, D.; CHAITEP, S.; VITTAYAPADUNG, S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, 86, 2009, 681-688 p.
- LIU, K. S.; Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 71, 1994, 1179 – 1187 p.

- LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, 87 2008, 1076-1082 p.
- LOBO, I. P.; FEREIRA, S. L. C, CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos **Química Nova**, Vol. 32, No. 6, 2009, 1596-1608 p.
- LU, H., ZHANG, W., YANG, Y., HUANG, X., WANG, S., QIU, R., Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water Research**, 46, 2012, 854–862 p.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 37, 1998, 3768 – 377 p.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70, 1999, 1-15 p.
- MACEDO, I. C; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado**. CGEE –Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.
- MANIQUE, M. C., C. S. FACCINI, ONOREVOLI, B., BENVENUTTI, E. V., CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, 92, 2012, 56-61 p.
- MISTRY, A., Polysulfones resist heat and chemicals, **Advanced Materials & Processes**, 1996, 21 -31 p.
- MONIER, M., D. M. AYAD, Y. WEY E A. A. SARHAN. Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, 177, 2010, 962 – 970 p.
- MOORE, W.J. **Físico-química**, 2 , São Paulo, Edgard Blücher, 1976.
- MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry**. Redwood City, CA: The Benjamin /Cummings, Inc., 1993.
- MULDER, M.; **Basic principles of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.
- MULINARI, D. R., VOORWALD, H. J.C., CIOFFI, M. O. H., SILVA, M. L. C.P., CRUZ, T. G., SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion, **Composites Science and Technology**, 69, 2009, 214 -219 p.
- OLIVEIRA, L.B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais**. 2004. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, 102, 2011, 11234–11238 p.

- PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**, Fortaleza, Tecbio, 2003. 66p.
- PEREIRA, P. H. F., VOORWALD, H. C. J., CIOFFI, M. O. H., PEREIRA, M. L. C. P. S. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/ $\text{NbOPO}_4\text{.nH}_2\text{O}$ a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, 22, 2012, 88 – 95 p.
- PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cadmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. 134f Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.
- PITAKPOOLSIL, W., HUNSAM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with comercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, 133, 2014, 284 – 292 p.
- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S.N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 2008, 276 – 286 p.
- PORTAL DE LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Fundamentos e Princípios Físico-Químicos**, Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1&lang=pt Acesso em 20 de setembro de 2015.
- RAMOS, S. N. C., XAVIER, A. L. P., TEODORO, F. S., ELIAS, M. M. C., GONCALVES, F. J., GIL, L. F., FREITAS, R. P., GURGEL, L. V. A. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, 74, 2015, 357–371 p.
- REZENDE, C. A., LIMA, M. A., MAZIERO, P., AZEVEDO, E. R., GARCIA, W., POLIKARPOV, I. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, 4:54, 2011.
- RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes**. 5. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.
- ROCHA, O. R. S., NASCIMENTO, G. E., CAMPOS, N. F., SILVA, V. L., DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarro de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, 35, 2012, 1369-1374 p.
- RODRIGUES, H.S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba – *Acrocomia aculeata***. 2007. 236 f. Tese (Doutorado), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo – USP.

- SAHOO, P. K.; DAS, L. M.; BABU, M. K. G.; NAIK, S. N. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. **Fuel**, 86, 2007, 448 p.
- SALEH, J.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification, **Energy & Fuels**, 24, 2010a, 6179- 6186 p.
- SALEH, J.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes, **Fuel Process Technol**, 92, 2011, 1305-1310.
- SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBE, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, **Fuel**, 89, 2010b, 2260-2266 p.
- SALVI, B.L.; PANWAR, N.L. Biodiesel resources and production technologies – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012, 3680– 3689 p.
- SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination**, 250, 2010, 1070–1072 p.
- SHAH, G. C.; PAWAR, V.; YADAV, M.; TIWARI, A. Comparison of different algal species for the higher production of biodiesel. **Resjournals**, 3, 2013, 23-28 p.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario, **Renew Sust Energ Rev**, 13, 2009, 1646-1651.
- SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass Bioenerg**, 1993; 4, 227.
- SIGMA-ALDRICH CO - **Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent**. 2015.
- SIGMA-ALDRICH CO - **Product Specification**: Cellulose acetate, 2015b.
- SIGMA-ALDRICH CO - **Product Specification**: Chitosan, 2015c.
- SIGMA-ALDRICH CO - **Product Specification**: Poli(Vinyl Álcool), 2011.
- SIGMA-ALDRICH CO - **Product Specification**: Polysulfone, 2015d.
- SQUISSATO, A. L., FERNANDES, D. M., SOUSA, R. M. F., CUNHA, R. R., SERQUEIRA, D. S., RICHTER, E. M., PASQUINI, D., MUÑOZ, R. A. A. Eucalyptus pulp as an adsorbent for biodiesel purification, **Cellulose**, 22, 2015, 1263–1274 p.
- SRIVASTAVA, S.K.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Water Research**, 23, 1989, 1161-1165 p.
- STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; POVRENOVIC, D. S.; VELJKOVIC, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 32, 2014, 1-15 p.

- TAO, H. C., ZHANG, H. R., LI J. B., DING, W.Y. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. **Bioresource Technology**, 192, 2015, 611–617 p.
- VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. Midwest Research Institute, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004, 105p.
- VASCONCELOS, A.F.F. **Conformidade de misturas binárias de biodiesel etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**. 2009. 119 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, UFPB.
- VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.
- VASQUES, E. D. C.; TAVARES, C. R. G.; YAMAMOTO, C. I.; MAFRA, M. R.; MAFRA L. I. Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil, **Environmental Technology**, 34, 2013, 2361-2369 p.
- VOGEL, A. I. **Vogel – análise química quantitativa**. Trad. Horácio Macedo. 5^a ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, RJ, 1992.
- WALL, J.; VAN GERPEN, J.; THOMPSON, J. Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes, **Transactions of the Asabe**, 54, 2011, 535-541 p.
- WANG, X.; XING, B. Sorption of organic contaminants by biopolymer-derived chars, **Environ Sci Technol**, 41, 2007, 8342 – 8348 p.
- WANG, Y.; WANG, X.G.; LIU, Y.F.; OU, S.Y.; TAN, Y.L.; TANG, S.Z. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation, **Fuel Process Technol**, 90, 2009, 422-427 p.
- WANKAT, P. C. **Separation process engineering**. Prentice Hall. 2006.
- WEBB, P.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- WU S, LI F, WANG H, FU L, ZHANG B AND LI G. Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Polymer**. 2010.
- YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, 66, 2014, 162 – 171 p.
- ZAGONEL.G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Estudo da otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Science & Engineering Journal**, 12, 2003, 35 – 42 p.

ZEYTUNCU, B.; AKMAN, S.; YUCEL, O.; KAHRAMAN, M. Preparation and Characterization of UV-Cured Hybrid Polyvinyl Alcohol Nanofiber Membranes by Electrospinning. **Materials Research**, 17, 2014, 565 -569 p.

