



UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO  
JEQUITINHONHA E MUCURI  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis



ELAINE ANGÉLICA MUNDIM RIBEIRO

**Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.**

Uberlândia – MG

2017

ELAINE ANGÉLICA MUNDIM RIBEIRO

**Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Uberlândia – MG

2017

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

---

R484L  
2017

Ribeiro, Elaine Angélica Mundim, 1986-

Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada / Elaine Angélica Mundim Ribeiro. - 2017.

147 f. : il.

Orientador: Guimes Rodrigues Filho.

Coorientador: Fábio Augusto do Amaral.

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

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Biodiesel - Purificação - Teses. 3. Membranas (Tecnologia) - Teses. 4. Acetato de celulose - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Amaral, Fábio Augusto do. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. IV. Título.



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO Junto ao Programa de Pós-Graduação em  
Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS, NÚMERO 03/PPBIC.

DATA: 17/03/2017

MATRÍCULA: 13313PGB002

DISCENTE: Elaine Angélica Mundim Ribeiro

TÍTULO DO TRABALHO: Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Produtos e Coprodutos

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Agregação de valor a resíduos da biomassa vegetal: bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e vagem de amendoim.

Às quatorze horas do dia dezessete de março do ano dois mil e dezessete, no Auditório Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, do Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Anízio Márcio de Faria e Raquel Maria Ferreira de Sousa, da Universidade Federal de Uberlândia, Carla da Silva Meireles, da Universidade Federal do Espírito Santo, Daniel Alves Cerqueira, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e Guimes Rodrigues Filho, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O ...

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 18 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Anízio Márcio de Faria – UFU

Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira – UFTM

Prof. Dr. Raquel Maria Ferreira de Sousa – UFU

Prof. Dr. Carla da Silva Meireles – UFES

Orientador : Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho – UFU

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cpgquimica@ufu.br

<http://www.cpgquimica.iq.ufu.br>

## **Agradecimentos**

- A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças.
- Em especial aos meus pais, Romualdo e Luzia, por todo o esforço, incentivos e apoio.
- Em especial, ao meu marido Eduardo, por toda ajuda e apoio incondicional, pelo carinho, companheirismo, incentivo e paciência.
- Às minhas irmãs Poliana e Fabiane e cunhados Gilberto e Ernane;
- À D. Maria Eliza e Sr. Joaquim pelo carinho, pelo incentivo e apoio;
- A toda minha família por sempre ter acreditado em mim e me apoiado na luta pela realização dos meus ideais;
- Ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho pela orientação, amizade e oportunidade de realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral, pela co-orientação, amizade, pela paciência e apoio nas discussões;
- A Professora Sheila, pela amizade e pelo apoio nas discussões.
- À Professora Dra. Mara Zeni Andrade da Universidade de Caxias do Sul, pela co-orientação e oportunidade, por toda a atenção e carinho durante a realização dos trabalhos em Caxias do Sul.
- Aos professores do Grupo de Reciclagem de Polímeros, Daniel Pasquini, Rosana e Harumi por toda ajuda, sugestões e discussões para a realização deste trabalho.
- Aos amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros, Betina, Mariana (Mel), Ingrid, Nathália, Ana, Michelle, Cleonice, Francielle, Helena, Thiago, Leandro, Hernan, Wilson, Adriângela, Julia, Sabrina, Joyce e colegas dos demais Laboratórios, por todo o companheirismo, por tantos momentos alegres juntos e pela contribuição na realização deste trabalho.
- Aos amigos de Caxias do Sul, por toda atenção e carinho durante meu estágio técnico em especial a Joce e Sônia.
- Aos alunos do Laetinho, que muito me ajudaram na realização deste trabalho, em especial a Mariane, Camille, Nicolle, Juni e Pedro.
- A todos os amigos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.
- A todos técnicos dos laboratórios, em especial Aníbal, Moacir, Buiatte, Ivan, André, Edmar e Roni por toda ajuda proporcionada

- Agradeço aos professores do Instituto de Química por todo o apoio e companheirismo;
- A CAPES pela bolsa, pela verba PROAP e disponibilização do Portal Periódicos.
- À empresa CARAMURU – Ipameri/Goiás, que gentilmente nos forneceram o efluente de biodiesel e possibilitou a realização deste estudo.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas,  
mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.”*

*(Carl G. Jung)*

## **RESUMO**

O biodiesel é convencionalmente purificado utilizando água e tecnologias de lavagem a seco. A lavagem com água elimina os sais de sódio e sabões formados, porém gera um grande volume de efluente. Uma alternativa a purificação com água é a utilização de tecnologia de membranas para a purificação de biodiesel bruto, isso tem fornecido resultados promissores, com a redução do consumo de água. O objetivo principal deste trabalho consistiu em estudar o uso de produtos obtidos de fontes lignocelulósicas, nas etapas convencionais da purificação do biodiesel (por via úmida e purificação por membranas), para aplicação de materiais de fontes renováveis. O tratamento do efluente de biodiesel foi realizado com o efluente obtido em escala laboratorial (EFLUL) e industrial (EFLUI). Os floculantes sintetizados utilizados foram hemicelulose catiônica (HC) e sulfato de acetato de celulose (SAC), e os flokulantes comerciais utilizados foram tanino catiônico (T) e poliacrilamidas (PAM). As PAM foram utilizadas como polímero de referência para comparação dos resultados obtidos com SAC. O tratamento com floculante primário, tanino catiônico, foi otimizado em pH de equalização 12 e pH de flocação 8. A HC foi testada associada ao tanino catiônico (T/HC) em diferentes proporções e contribuiu para o tratamento na redução do volume de lodo e na diminuição da estabilidade térmica, favorecendo sua degradação. Neste trabalho também foi investigada a utilização de um segundo polímero (*dual-flocculation*), SAC e PAM de carga aniónica, que proporcionou melhoramento na qualidade do efluente reduzindo a turbidez de 30 a 40 NTU para a faixa de 3 a 8 NTU para o EFLUL e de 45 a 56 NTU para 14 a 20 NTU para o EFLUI. Além disso, proporcionaram uma redução (> 98%) na demanda química de oxigênio (DQO) e nos sólidos suspensos totais (SST). Devido às remoções elevadas proporcionadas pelo sistema de polieletrólitos de fontes renováveis, esses podem ser utilizados para tratamento de efluente de biodiesel. A purificação do biodiesel, utilizando o sistema de purificação com membranas, foi realizada utilizando membranas de celulose regenerada pura (M-CR) e com adição de dióxido de silício (M-CR-Si), nas espessuras de 0,05, 0,08 e 0,10 mm com estrutura assimétrica. As M-CR não apresentaram fluxo de permeado de biodiesel devido a redução da porosidade causada pela interação do biodiesel com a estrutura da celulose. O efeito da diminuição da porosidade da membrana foi atenuado com a adição de dióxido de silício à solução polimérica, o que ocasionou o aumento da permeabilidade. A rejeição de proteína, determinada com tripsina, demonstrou maior rejeição para as membranas que possuíam menores teores de dióxido de silício em sua composição (M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08).

Porém, as rejeições obtidas foram menores que 80% e não foi possível determinar o ponto de corte da membrana. A concentração de glicerina, um importante parâmetro de qualidade do biodiesel, apresentou  $0,026 \pm 0,017\%$  e  $0,026 \pm 0,018\%$  para as membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08, respectivamente. Assim, as membranas de celulose regenerada com dióxido de silício se mostraram promissoras, uma vez que atingiram níveis próximos aos estabelecidos pela legislação, segundo resolução da ANP, que é de 0,02%.

**PALAVRAS CHAVES:** purificação de biodiesel, sulfato de acetato de celulose, hemicelulose catiônica, tanino catiônico, celulose regenerada.

## **Abstract**

Biodiesel is purification conventionally using water and dry clean technologies. The former eliminates the remaining water-soluble sodium salts and soaps formed, however can cause large volumes of effluent. Alternatively, the use of membrane technology for the purification of crude biodiesel has provided promising results with less water usage. The main objective of this research is to understand the application of products obtained from lignocellulosic sources in the conventional stages of biodiesel purification (i.e., wet and membrane purification), were considered for the application of products from renewable sources. The treatment of the biodiesel effluent was carried out with laboratory (EFLUL) and industrial (EFLUI) effluents. The synthesized flocculants used were cationic hemicellulose (HC) and cellulose acetate sulfate (SAC), and the commercial flocculants used were cationic tannin (T) and polyacrylamide (PAM), as polyacrylamide being the reference polymer to compare with SAC. Treatment with primary flocculant (i.e., tannin) was effective in equalization pH 12 and flocculation pH 8. The cationic hemicellulose was tested associated with tannin (T/HC) in different proportions and help decrease the volume of sludge and the thermal stability of the sludge, favoring its degradation. In addition, this work also investigated the use of an anionic second polymer (dual-flocculation) (SAC and PAM). The binary floc improved the effluent quality by reducing turbidity from 30 to 40 NTU to 3 to 8 NTU for the EFLUL and from 45 to 56 NTU to 14 to 20 NTU for the EFLUI. Also, the chemical oxygen demand (COD) and total suspended solids (TSS) were reduced (>98%). Thus, due to the high removal provided by the polyelectrolyte system from renewable sources, those are suitable for treatment of biodiesel effluent. Purification of biodiesel using the membrane purification system was performed using membranes of pure regenerated cellulose (M-CR) and silicon dioxide (M-CR-Si) added in the thicknesses of 0.05, 0.08 and 0.10 mm. The membranes produced had an asymmetric structure. The M-CR did not present biodiesel permeate flux due to the reduced porosity caused by the interaction of biodiesel with the cellulose structure. The effect of reducing membrane porosity was attenuated by the addition of silicon dioxide to the polymer solution, which caused increase permeability. The protein rejection, determined with trypsin, showed greater rejection by the membranes that had lower levels of silicon dioxide in their composition (M-CR-Si2-0.05 and M-CR-Si2-0.08). However, the rejections obtained were less than 80% and it was not possible to determine the cut-off point of the membrane. The concentration of glycerin, an important parameter of biodiesel quality, showed  $0.026 \pm$

0.017% and  $0.026 \pm 0.018\%$  for M-CR-Si2-0.05 and M-CR-Si2-0,08 respectively. Thus, regenerated cellulose membranes with silicon dioxide were promising because they reached levels close to those established by Brazilian legislation, which is 0.02%.

KEYWORDS: purification of biodiesel, cellulose acetate sulfate, cationic hemicellulose, tannin, regenerated cellulose membrane.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Comparação dos princípios básicos da refinaria de petróleo e da biorefinaria.....	26
<b>Figura 2</b> – Representação da cadeia linear de celulose, com sua unidade de repetição celobiose em destaque .....	27
<b>Figura 3</b> – Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose .....	28
<b>Figura 4</b> – Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses .....	29
<b>Figura 5</b> – Unidades precursoras da lignina .....	31
<b>Figura 6</b> – Transesterificação de triglicerídeos em alquil ésteres (biodiesel) .....	34
<b>Figura 7</b> – Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica .....	40
<b>Figura 8</b> – Esquema do mecanismo de interação eletrostática por neutralização de cargas ...	41
<b>Figura 9</b> – Ilustração da formação de ponte da cadeia polimérica com diversos colóides ....	42
<b>Figura 10</b> – Ilustração do aprisionamento coloidal .....	43
<b>Figura 11</b> – Esquema das etapas do mecanismo <i>dual-flocculation</i> ou <i>dual system</i> .....	44
<b>Figura 12</b> – Representação esquemática do processo de flocação utilizando dois polímeros .....	45
<b>Figura 13</b> – Estrutura química das moléculas de poliacrilamida não-iônica (N-PAM), catiônica (C-PAM) e aniônica (A-PAM).....	48
<b>Figura 14</b> – Representação de parte da estrutura química de taninos condensados, A), e de taninos hidrolisáveis, B) .....	50
<b>Figura 15</b> – Mecanismo de formação do tanino catiônico (Reação de Mannich) .....	51
<b>Figura 16</b> – Representação esquemática da cationização da hemicelulose utilizando ETA como agente eterificante e NAOH para promover o meio alcalino .....	53
<b>Figura 17</b> – Estrutura do sulfato de acetato de celulose .....	54
<b>Figura 18</b> – Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose .....	55
<b>Figura 19</b> – Representação esquemática do processo de separação por membranas .....	57
<b>Figura 20</b> – Representação esquemática da classificação das membranas de acordo com a morfologia .....	58
<b>Figura 21</b> – Filtração perpendicular e tangencial utilizando membranas .....	60
<b>Figura 22</b> – (1) Solvente puro; (2) Solução; (3) Polarização; (4) “fouling”. Fluxo de permeado em função do tempo, polarização de concentração e “fouling” em processos de separação por membrana .....	60

<b>Figura 23</b> – Parte do sistema de ligação de hidrogênio na celulose nativa e a sua alteração após ligação coordenada com íon de cobre (II) nos grupos desprotonados na posição C2 e C3 da unidade de anidro glicosídica .....	66
<b>Figura 24</b> – Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro..	71
<b>Figura 25</b> – Esquema da sulfoacetilação direta da celulose da casca de amendoim .....	75
<b>Figura 26</b> – Mecanismo para a reação de sulfatação da celulose .....	76
<b>Figura 27</b> – Mecanismo para a reação de acetilação da celulose .....	76
<b>Figura 28</b> – Esquema das etapas de tratamento do efluente de biodiesel.....	80
<b>Figura 29</b> – Esquema do sistema utilizado para os ensaios de UF .....	88
<b>Figura 30</b> – Aspecto físico da casca do amendoim bruta e a polpa celulósica extraída da casca do amendoim .....	90
<b>Figura 31</b> – Espectro de FTIR da celulose e hemicelulose A extraída da casca do amendoim .....	91
<b>Figura 32</b> – Aspecto visual das hemiceluloses naturais (à esquerda) e catiônicas (à direita) .	93
<b>Figura 33</b> – Espectro de FTIR das hemiceluloses não modificadas e cationizadas .....	94
<b>Figura 34</b> – Curva TG da hemicelulose A e HC, em atmosfera de nitrogênio .....	95
<b>Figura 35</b> – Aspecto visual do SAC (à esquerda) e da celulose extraída da casca do amendoim (à direita).....	97
<b>Figura 36</b> – Espectro de FTIR da celulose e do sulfato de acetato de celulose produzido a partir da casca do amendoim .....	97
<b>Figura 37</b> – Curva TG do sulfato de acetato de celulose, em atmosfera de nitrogênio.....	98
<b>Figura 38</b> – Espectro de FTIR do tanino catiônico – Tanfloc SG – obtido comercialmente	100
<b>Figura 39</b> – Curva TG do tanino catiônico, em atmosfera de nitrogênio .....	101
<b>Figura 40</b> – Espectro de FTIR da A-PAM aniônica obtida comercialmente .....	102
<b>Figura 41</b> – Curva TG da poliacrilamida aniônica, em atmosfera de nitrogênio .....	103
<b>Figura 42</b> – Aspecto da separação de fases a) biodiesel e glicerina e b) lavagem do biodiesel em escala laboratorial .....	104
<b>Figura 43</b> – Aspecto dos efluentes de laboratório (EFLUL) e industrial (EFLUI) após acidificação.....	106
<b>Figura 44</b> – Variação do pH de flocação para análise do a) índice de turbidez e b) dosagem de floculante primário.....	108
<b>Figura 45</b> – Aspecto dos efluentes em pH de equalização 12 e pH de flocação 6, 7, 8 .....	109

<b>Figura 46</b> – Variação da dosagem de floculante primário (tanino catiônico) em função do índice de turbidez.....	109
<b>Figura 47</b> – Resultados da influência do floculante secundário A-PAM, N-PAM e C-PAM do índice de turbidez (a) e volume de lodo (b) em função do pH .....	111
<b>Figura 48</b> – Eficiência da remoção de turbidez e redução do volume de lodo formado para diferentes proporções de T/HC após a aplicação do segundo floculante A-PAM e SAC.....	115
<b>Figura 49</b> – Foto ilustrativa do aspecto físico do lodo formado para os sistemas tanino catiônico, T/HC-SAC e T/HC-PAM .....	118
<b>Figura 50</b> – Curva TG do efluente EFLUL tratado com T100/HC0 e T25/HC75, em atmosfera de nitrogênio .....	119
<b>Figura 51</b> – Curva TG do efluente EFLUL tratado com T25/HC75, T25/HC75-PAM e T25/HC75-SAC em atmosfera de nitrogênio .....	120
<b>Figura 52</b> – Valores de DQO e SST ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para os efluentes EFLUL e EFLUI para a proporção de T25/HC75, com e sem adição SAC e A-PAM .....	121
<b>Figura 53</b> – Aspecto físico da membrana de M-CR-Si obtida da casca do amendoim .....	125
<b>Figura 54</b> – MEV da superfície voltada para o substrato (magnitude de 2.00kx) e do corte transversal (magnitude 10.000 x, fratura em nitrogênio) para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si5-0,1, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, M-CR .....	125
<b>Figura 55</b> – Fluxo de biodiesel obtido no tempo de 20 minutos, com pressão de 1 e 2 bar para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08 .....	129
<b>Figura 56</b> – Ensaio rejeição de proteína (tripsina) para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08 .....	130
<b>Figura 57</b> – Aspecto visual do biodiesel obtido após purificação com membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08 .....	132

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Diferenças entre celulose e hemicelulose .....	30
<b>Tabela 2</b> – Características dos processos de separação com membranas .....	58
<b>Tabela 3</b> – Vantagens e desvantagens a utilização de membranas cerâmicas.....	63
<b>Tabela 4</b> – Membranas de celulose regenerada com dióxido de silício .....	85
<b>Tabela 5</b> – Composição química dos componentes da casca do amendoim bruto determinado nesse estudo, em comparação com Martin <i>et al.</i> (2007) e Zhonga <i>et al.</i> (2012).....	89
<b>Tabela 6</b> – Atribuições das bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para celulose e hemicelulose A (Pandey & Pitman, 2003 ; Yang <i>et al.</i> , 2007).....	91
<b>Tabela 7</b> – Dados da análise elementar da HC e GS .....	93
<b>Tabela 8</b> – Resultados obtidos através da análise elementar .....	96
<b>Tabela 9</b> – Valor de GSacet e GSsulf para o sulfato de acetato de celulose .....	96
<b>Tabela 10</b> – Características físico-químicas dos efluentes brutos .....	105
<b>Tabela 11</b> – Teores de óleos e graxas para os efluentes EFLUL e EFLUI bruto e após protonação .....	106
<b>Tabela 12</b> – Variação do pH de equalização e pH de flocação utilizando tanino catiônico como floculante primário.....	107
<b>Tabela 13</b> – Remoção de turbidez utilizando <i>dual-flocculation</i> .....	111
<b>Tabela 14</b> – Avaliação da turbidez e volume de lodo formado para a aplicação de tanino catiônico e HC: tanino catiônico ( $0,86 \text{ g L}^{-1}$ )(a); HC ( $0,86 \text{ g L}^{-1}$ )(b); em sequencia (c e d) e pré-mistura (e) .....	113
<b>Tabela 15</b> – Eficiência da remoção de turbidez e redução do volume de lodo formado para EFLUL e EFLUI após a adição de SAC e A-PAM na proporção de T25/HC75 .....	116
<b>Tabela 16</b> – Viscosidade intrínseca do tanino catiônico, HC, SAC e A-PAM.....	117
<b>Tabela 17</b> – Referências de estudos de tratamento de efluente de biodiesel .....	122
<b>Tabela 18</b> – Parâmetros das águas doces estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430, de 2011 e Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG, de 2008 e resultados obtidos pelo tratamento com tanino catiônico, HC, SAC e A-PAM .....	123
<b>Tabela 19</b> – Valores de glicerina determinados no biodiesel permeado por M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08 .....	131

## **Lista de Símbolos e abreviaturas**

- %C** – porcentagem de carbono  
**%GA** – porcentagem de grupos acetila  
**%H** – porcentagem de hidrogênio  
**%N** – porcentagem de nitrogênio  
**%RP** – percentagem de retenção de proteína  
**A** – área da membrana  
**A<sub>215</sub>** – absorbância da solução a 215 nm;  
**A<sub>280</sub>** – absorbância da solução a 280 nm.  
**A-PAM** – poliacrilamidas aniônicas  
**AC** – acetato de celulose  
**ANP** - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
**ASTM** - American Society for Testing and Materials  
**C** – concentração  
**C<sub>f</sub>** – concentração da solução de alimentação  
**C<sub>LS</sub>** – concentração em g L<sup>-1</sup> de lignina na amostra;  
**C<sub>p</sub>** – concentração da solução no permeado  
**C<sub>T</sub>** – concentração de coagulante  
**C-PAM** – poliacrilamidas catiônicas  
**CERH-MG** – Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais  
**Conab** – Companhia Nacional de Abastecimento  
**CONAMA** – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
**COPAM** – Conselho de Política Ambiental  
**CPVA** – poli (vinil álcool)  
**CR** – celulose regenerada  
**DADMAC** – cloreto de dialildimetilamônio  
**DBO** – demanda bioquímica de oxigênio  
**DLVO** – teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek  
**DQO** – demanda química de oxigênio  
**EFLUI** – efluente industrial  
**EFLUL** – efluente de laboratório  
**ETA** – 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

**FTIR** – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

**GL** – glicerina livre

**GS** – grau de substituição

**GSsulf** – grau de substituição de grupos sulfatos

**GSacet** – grau de substituição de grupos acetila

**HC** – hemicelulose catiônica

**J<sub>B</sub>** – fluxo de biodiesel permeado

**kDa** – quilodalton.

**m** – massa

**M-CR-Si** – membranas de celulose regenerada com dióxido de silício

**M-CR-Si2** – membranas de celulose regenerada com 0,02 g de dióxido de silício

**M-CR-Si5** – membranas de celulose regenerada com 0,05 g de dióxido de silício

**M-CR** – membrana de celulose regenerada

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**MF** – microfiltração

**MM** – massa molecular

**MWCNTs** – nanotubos de carbono de múltiplas paredes

**MWCO** – molecular weight cut-off

**N-PAM** – poliacrilamidas não-iônicas

**NTU** – unidades nefelométricas de turbidez

**OI** – osmose inversa

**PA** – poliamida

**PAA** – ácido poliacrílico

**PAM** – poliacrilamida

**pH** – potencial hidrogeniônico

**PI** – poliimida

**ppm** – partes por milhão

**PS** – polissulfona

**PSF** – polissulfona

**PVDF** – fluoreto de polivinilideno

**SAC** – sulfato de acetato de celulose

**SS** – sólidos suspensos

**SST** – sólidos suspensos totais

**t** – tempo de escoamento da solução

**t<sub>0</sub>** – tempo de escoamento do solvente

**TG** – Análise Termogravimétrica

**Turb** – turbidez

**Turb<sub>T/HC</sub>** – turbidez do efluente com a aplicação do floculante primário T/HC

**Turb<sub>T/HC / A-PAM ou SAC</sub>** – turbidez do efluente para a mesma proporção de T/HC após a adição A-PAM ou SAC

**T/HC** – mistura de tanino catiônico e hemicelulose catiônica

**T0/HC100** – mistura contendo zero % de tanino catiônico e 100% de hemicelulose catiônica

**T25/HC75** – mistura contendo 25 % de tanino catiônico e 75% de hemicelulose catiônica

**T50/HC50** – mistura contendo 50 % de tanino catiônico e 50% de hemicelulose catiônica

**T75/HC25** – mistura contendo 75 % de tanino catiônico e 25% de hemicelulose catiônica

**T100/HC0** – mistura contendo 100 % de tanino catiônico e zero % de hemicelulose catiônica

**UF** – ultrafiltração

**USDA** – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

**V** – volume permeado

**V<sub>b</sub>** – volume da solução de arsenito consumido na titulação do branco

**V<sub>lodo</sub>** – volume de lodo formado

**V<sub>s</sub>** – volume da solução de arsenito consumido na titulação da amostra

**Δt** – tempo permeado

**μm** – micrometro

**η<sub>int</sub>** – viscosidade intrínseca,

**η<sub>sp</sub>** – viscosidade específica

**η<sub>el</sub>** – viscosidade relativa

**T** – título da solução de arsenito de sódio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
2.1 Objetivos específicos .....	24
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
3.1 Biorrefinaria e sustentabilidade .....	25
3.1.1 Biomassa Lignocelulosica .....	26
3.1.1.1 <i>Celulose</i> .....	27
3.1.1.2 <i>Hemicelulose</i> .....	28
3.1.1.3 <i>Lignina</i> .....	30
3.1.2 Casca do amendoim como fonte de biomassa lignocelulosica .....	31
3.2 Biocombustíveis .....	33
3.3 Produção de Biodiesel .....	34
3.3.1 Glicerol livre.....	36
3.4 Processo de lavagem do biodiesel .....	36
3.5 Processo de lavagem a seco.....	36
3.6 Processo de lavagem úmida.....	38
3.6.1 Tratamento de efluente oleoso.....	38
3.6.2 Coagulação-Flocação .....	39
3.6.2.1 <i>Compressão da dupla camada</i> .....	40
3.6.2.2 <i>Neutralização da carga</i> .....	41
3.6.2.3 <i>Formação de Pontes</i> .....	42
3.6.2.4 <i>Aprisionamento Coloidal</i> .....	42
3.6.2.5 <i>Mecanismo dual-flocculation ou dual system</i> .....	43
3.6.3 Categorias de floculantes .....	46
3.6.3.1 <i>Floculantes inorgânicos</i> .....	47
3.6.3.2 <i>Floculantes orgânicos</i> .....	47
3.6.4 Floculantes orgânicos sintéticos .....	47
3.6.5 Floculantes orgânicos naturais .....	49
3.6.5.1 <i>Tanino</i> .....	49
3.6.5.2 <i>Hemiceluloses Catiônicas</i> .....	52
3.6.5.3 <i>Sulfato de Acetato de Celulose</i> .....	53
3.7 Purificação por membranas .....	56

3.7.1 Fenômenos envolvidos no processo .....	59
3.7.2 Processo de purificação do biodiesel por membrana .....	61
3.7.3 Membranas de celulose regenerada.....	65
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>68</b>
4.1 Reagentes e materiais .....	68
4.2 Caracterização da casca do amendoim .....	68
4.2.1 Determinação do teor de extractivos solúveis em água/etanol.....	68
4.2.2 Lignina Klason .....	69
4.2.3 Lignina solúvel .....	69
4.2.4 Obtenção da holocelulose.....	70
4.2.5 Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose.....	72
4.3 Sínteses dos polieletrólitos .....	73
4.3.1 Síntese das hemiceluloses catiônicas.....	73
4.3.1.1 Determinação do Grau de Substituição ( $G_s$ ) para a hemicelulose catiônica.....	73
4.3.2 Síntese do sulfato de acetato de celulose.....	74
4.3.2.1 Determinação do grau de substituição do SAC .....	76
4.3.3 Análise Elementar.....	78
4.4 Polieletrólitos comerciais .....	78
4.5 Produção e purificação de biodiesel .....	78
4.6 Tratamento dos efluentes de biodiesel .....	79
4.6.1 Desemulsificação ácida .....	80
4.6.2 Condições de tratamento .....	80
4.6.2.1 pH ótimo de equalização.....	81
4.6.2.2 Dosagem ótima de floculante .....	81
4.6.2.3 Influência da hemicelulose catiônica no tratamento.....	81
4.6.2.4 Natureza dos polieletrólitos para dual-flocculation .....	82
4.6.3 Caracterização físico-química do efluente .....	83
4.6.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	83
4.6.3.2 Sólidos suspensos totais (SST).....	83
4.6.3.3 Óleos e graxas .....	83
4.7 Caracterizações físico-químicas dos polieletrólitos .....	83
4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	83
4.7.2 Análise Termogravimétrica (TG) .....	84

4.7.3 Determinação da Viscosidade intrínseca dos polieletrólitos .....	84
4.8 Purificação do biodiesel com membranas de celulose regenerada.....	84
4.8.1 Produção de membranas de celulose regenerada .....	84
4.8.2 Caracterização das membranas.....	85
4.8.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	85
4.8.3 Filtração de biodiesel .....	86
4.8.3.1 <i>Gliceriana livre</i> .....	86
4.8.3.2 <i>Rejeição de proteínas e determinação do ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)</i> .....	87
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>89</b>
5.1 Caracterização da casca do amendoim .....	89
5.1.1 Teor de Lignina, celulose e hemicelulose .....	89
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho .....	90
5.2 Polieletrólitos.....	92
5.2.1 Caracterização das hemiceluloses catiônicas .....	92
5.2.1.1 <i>Determinação do grau de substituição das hemiceluloses catiônicas</i> .....	92
5.2.1.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	93
5.2.1.3 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	94
5.2.2 Caracterização do sulfato de acetato de celulose.....	96
5.2.2.1 <i>Determinação do grau de acetilação e sulfonação do sulfato de acetato de celulose.</i> 96	96
5.2.2.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	97
5.2.2.3 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	98
5.2.3 Caracterização do Tanino .....	99
5.2.3.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	99
5.2.3.2 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	101
5.2.4 Caracterização da Poliacrilamida .....	102
5.2.4.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	102
5.2.4.2 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	102
5.3 Obtenção do efluente de laboratório.....	104
5.4 Tratamento físico-químico do efluente de biodiesel .....	104
5.4.1 Caracterização do efluente bruto .....	104
5.4.2 Remoção de óleos via acidificação.....	105
5.4.3 Determinação do pH ótimo de floculação .....	107

5.4.4 Determinação da dosagem ótima de floculante .....	109
5.4.5 Investigação da natureza dos polieletrólitos para a etapa de “ <i>dua-flocculation</i> ” .....	110
5.4.6 Utilização da hemicelulose catiônica como floculante e como auxiliar de flocação .....	113
5.4.7 Efeito da <i>dual-flocculation</i> .....	114
<i>5.4.7.1 Efeito da dual-flocculation na remoção de turbidez .....</i>	<i>116</i>
<i>5.4.7.2 Efeito da dual-flocculation na redução do volume de lodo .....</i>	<i>116</i>
<i>5.4.7.3 Viscosidade intrínseca dos polieletrólitos.....</i>	<i>117</i>
<i>5.4.7.4 Análise termogravimétrica (TG) do lodo dos efluentes de biodiesel .....</i>	<i>118</i>
5.4.8 Efeito da dual-flocculation na redução de SST e DQO .....	121
5.4.9 Conclusões Parciais .....	124
5.5 Membrana de celulose regenerada .....	124
5.5.1 Fluxo de biodiesel permeado .....	128
<i>5.5.1.1 Rejeição de proteínas .....</i>	<i>130</i>
<i>5.5.1.2 Determinação de Glicerina Livre.....</i>	<i>131</i>
5.5.2 Conclusões Parciais .....	132
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>134</b>
<b>7. ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>135</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>136</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel tem recebido grande atenção devido a sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e melhor qualidade de emissão de gases. O biodiesel é produzido principalmente através da reação de transesterificação que é um processo que envolve a reação entre álcool e triglicerídeo, na presença de um catalisador para produzir éster e glicerol. A presença de impurezas no biodiesel poderia causar graves problemas e danos aos motores (Atadashi, 2015).

O biodiesel é convencionalmente purificado utilizando água e tecnologias de lavagem a seco. A água pode eliminar os sais de sódio e sabões remanescentes formados. Embora a lavagem com água seja eficiente, ela causa alguns problemas como o aumento do tempo e custos de produção e dificuldade na remoção da água emulsificada no biodiesel. Além disso, o uso de água na purificação de biodiesel bruto gera um aumento de descargas de águas residuais, causando efeitos ambientais graves devido a valores elevados de pH, altos teores de demanda biológica de oxigênio e demanda química de oxigênio. Para minimizar os problemas causados pela lavagem com água, pesquisas são conduzidas no desenvolvimento da tecnologia de membranas para a purificação de biodiesel bruto (Atadashi, 2015).

O expressivo e contínuo aumento da capacidade de produção de biodiesel no Brasil, leva à elevada geração desse tipo de efluente, que tem se tornado um problema a ser enfrentado pelas indústrias do setor. O tratamento de efluentes através da floculação é um processo de separação que pode ser utilizado para a remoção de sólidos suspensos e dissolvidos, colóides e matéria orgânica presente nas águas residuárias. A floculação direta tem duas funções principais, neutralizar as cargas negativas das partículas coloidais e unir as partículas agregadas desestabilizadas em conjunto para formar flocos (Santos, 2015).

Floculantes poliméricos sintéticos e naturais tem sido muito estudado para o tratamento de efluentes industriais, devido à sua inércia natural a mudanças de pH, de alta eficiência com dose baixa, e ser de fácil manuseio. Contudo, os floculantes poliméricos sintéticos têm os principais problemas da não biodegradabilidade e ser nocivo ao meio ambiente (Lee *et al.*, 2014).

A remoção destas impurezas através de técnicas de separação e purificação convencional representa graves dificuldades, como a enorme quantidade de água e energia gasta no tratamento de águas residuais. Isto conduziu à aplicação da separação por membranas orgânicas e inorgânicas para o refino do biodiesel bruto. O processo de separação

do biodiesel por membranas geralmente fornece um combustível de alta qualidade. Além disso, as membranas são geralmente preferidas nos processos de refinamento pelo baixo consumo de energia, a segurança, simples operação, eliminação de tratamento de águas residuais, fácil mudança de escala, maior mecanização, estabilidade térmica e química, e resistência à corrosão (Jaruwat *et al.*, 2010).

Membranas de celulose regenerada são empregadas em processos de diálise e ultrafiltração. Estas membranas podem ser utilizadas comercialmente em processos de separação devido às suas propriedades: mecânica, térmica e elevada hidrofilicidade (Souza *et al.*, 2015).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu em estudar a aplicação de produtos obtidos de uma fonte lignocelulósica nas etapas convencionais da purificação do biodiesel, visando uma produção mais sustentável e menos impactante ao meio ambiente. Buscando esse objetivo, dois diferentes cenários referentes à purificação do biodiesel foram considerados para aplicação de produtos de fontes renováveis: por via úmida e purificação por membranas.

### 2.1. Objetivos específicos

Objetivos da purificação do efluente de biodiesel por via úmida

- ❖ Extração e caracterização da celulose e hemicelulose da casca do amendoim;
- ❖ Obtenção e caracterização dos floculantes hemicelulose catiônica (HC) e sulfato de acetato de celulose (SAC), a partir da hemicelulose e celulose da casca do amendoim, respectivamente;
- ❖ Estabelecer um roteiro de tratamento físico-químico do efluente de biodiesel;
- ❖ Avaliar a eficiência do processo de separação por flocação, utilizando polieletrólitos catiônicos, tanino catiônico e HC;
- ❖ Avaliar a influência da adição de um segundo floculante, SAC, de carga oposta para separação por *dual-flocculation*, comparando com um polieletrólio comercial (poliacrilamida aniônica).
- ❖ Avaliação da purificação do efluente conforme legislação;

Objetivos da purificação do biodiesel por separação com membranas.

- ❖ Extração e caracterização da celulose extraída da casca do amendoim;
- ❖ Obtenção e caracterização de membranas de celulose regenerada;
- ❖ Estudo das propriedades de transporte das membranas para o processo de separação biodiesel/glicerol;
- ❖ Avaliação da eficiência das membranas na purificação do biodiesel conforme legislação;

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Biorrefinaria e sustentabilidade**

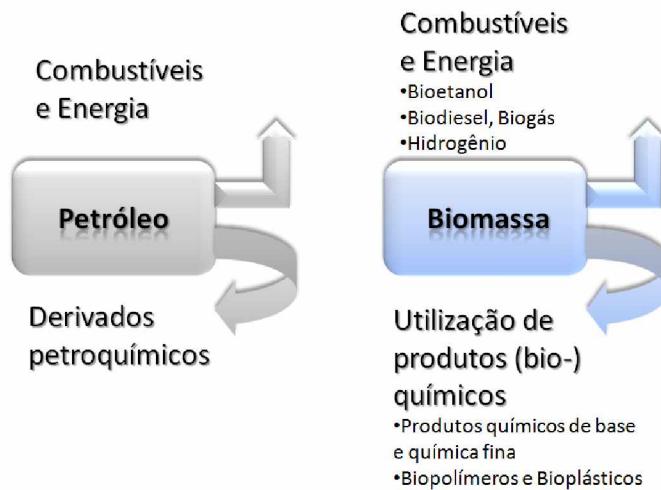
O crescimento econômico sustentável requer recursos adequados de matérias-primas para a produção industrial. O desenvolvimento das biorrefinarias representa a chave para o acesso a uma produção integrada de gêneros alimentícios, produtos químicos, materiais, bens e combustíveis do futuro (Kamm & Kamm, 2007). O conceito de biorrefinaria faz sentido se for empregada uma matéria-prima renovável, abundante, barata e específica, como a biomassa lignocelulósica. Para a consolidação desta nova plataforma tecnológica é necessário o apoio do governo, de modo que as biorrefinarias sejam capazes de competir economicamente com as refinarias de petróleo. (Bastos, 2007).

O desenvolvimento da biorrefinaria tem dois objetivos estratégicos: a desvinculação de petróleo importado em favor de matérias-primas nacionais renováveis (uma meta de energia) e o estabelecimento de uma sólida indústria de base biológica (um objetivo econômico). O objetivo de produção de energia é direcionado pelo esforço atual sobre o etanol, o biodiesel e a produção de biocombustível avançado (butanol, biodiesel de algas, entre outros) (Bozell & Petersen, 2010).

Nos últimos anos, grande esforço tem sido despendido para o aproveitamento de coprodutos e de resíduos dos processos de conversão da biomassa para agregar valor às cadeias produtivas e reduzir possíveis impactos ambientais negativos (Vaz Jr., 2010).

Os conceitos de biorrefinaria e química verde enfocam este aproveitamento de modo que se tenham cadeias de valores similares àquelas dos derivados de petróleo, porém com menor impacto ao meio ambiente. Estas cadeias de valor deverão contemplar sistemas integrados sustentáveis (matéria-prima, processo, produto e resíduos), de acordo com parâmetros técnicos que levam em conta, entre outros aspectos, os balanços de energia e massa, o ciclo de vida e redução de gases do efeito estufa dos processos produtivos de biocombustíveis, produtos químicos, energia elétrica e calor. A Figura 1 descreve este conceito de uma forma integrada (Vaz Jr., 2010).

**Figura 1 – Comparação dos princípios básicos da refinaria de petróleo e da biorefinaria.**



Fonte: Adaptado de KAMM *et al.*, 2006.

Para atingir o papel de liderança na construção de uma indústria de base renovável, o Brasil pode fazer uso de seu grande potencial de biomassas residuais gerada. O Brasil dispõe de uma grande variedade de resíduos agrícolas cujo aproveitamento seria de grande interesse econômico e social, uma vez que possuem um valor econômico muito baixo e são encarados como um custo adicional dentro do processo de produção devido ao custo de sua disposição final (Santos, 2011).

### 3.1.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica possui um enorme potencial para a produção sustentável de produtos químicos e combustíveis. Além disso, é uma matéria-prima renovável, abundante e está disponível mundialmente. Assim, é uma alternativa promissora que pode ser utilizada para a produção de biocombustíveis, biomoléculas e biomateriais (Isikgor & Becer, 2015).

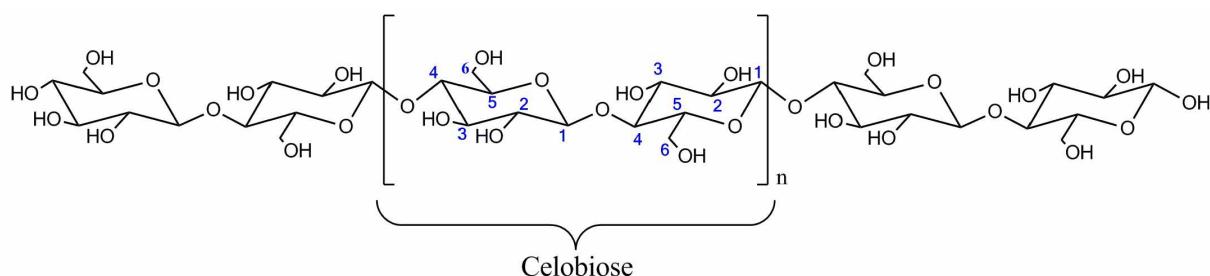
A biomassa lignocelulósica é composta principalmente de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com pequenas quantidades de outros componentes, tais como grupos acetila, minerais e substituintes fenólicos. Dependendo do tipo de biomassa lignocelulósica, estes polímeros são organizados em estruturas não uniformes tridimensionais complexas em diferentes graus e composição (Isikgor & Becer, 2015).

### 3.1.1.1 Celulose

A celulose, que responde isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies varia de 20 a 99% (Rabelo, 2007).

A celulose é um homo polissacarídeo de ocorrência natural (Figura 2), constituído por unidades de anidro-glicose, ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1→4) formando uma cadeia linear. Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica, através da eliminação de uma molécula de água, que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose. A celobiose é definida como unidade conformacional mínima de celulose, enquanto a glicose representa tão somente a unidade fundamental das cadeias de homopolímeros (Klemm *et al.*, 2005).

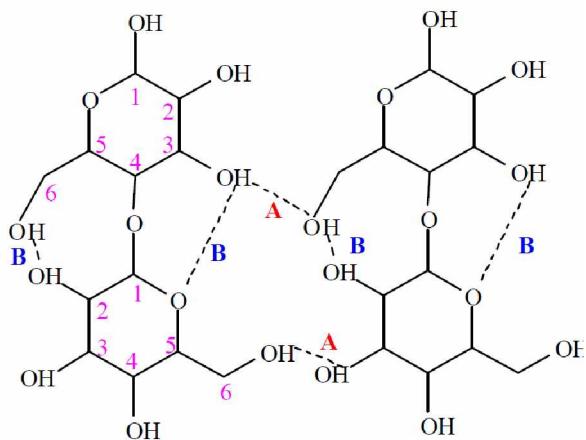
**Figura 2** – Representação da cadeia linear de celulose, com sua unidade de repetição celobiose em destaque.



Fonte: Adaptado de Pitarelo, 2007.

Como ilustrado na Figura 2, na macromolécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilos livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilos, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares (Figura 3). As ligações intermoleculares ocorrem entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes e as ligações intramoleculares ocorrem entre unidades de glicose da mesma molécula, as quais são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose (D'Almeida, 1988).

**Figura 3** – Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose.



Fonte: Almeida, 2009.

As ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez; e as ligações intramoleculares são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que se associam formando as fibras de celulose. As fibrilas apresentam desde regiões com elevado grau de cristalinidade, nas quais as cadeias de glicose estão firmemente ligadas em paralelo, até regiões com menor grau de ordenação, chamadas de regiões amorfas. Na região cristalina, as fibras têm maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção de solvente) que na região amorfa, na qual a fibra possui sua maior flexibilidade (Vásques *et al.*, 2007).

### 3.1.1.2 Hemicelulose

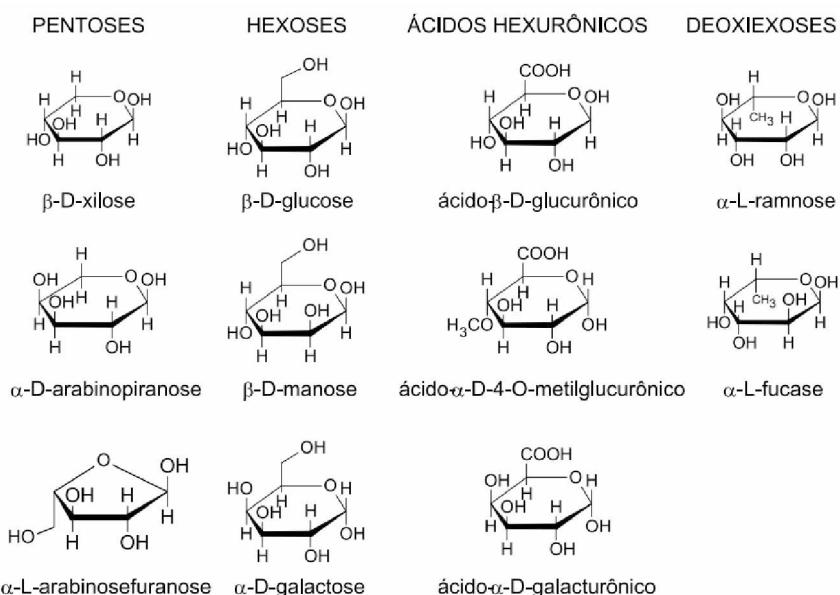
As hemiceluloses são o segundo biopolímero mais abundante depois da celulose, compreendem cerca de um quarto a um terço da maioria dos materiais vegetais, e a sua quantidade varia de acordo com as espécies de plantas (Ren *et al.*, 2006).

As hemiceluloses, também conhecidas como polioses, estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias que podem ser lineares, ramificadas, mas frequentemente possuem outras unidades de açúcar ligadas glicosidicamente (Morais *et al.*, 2005).

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém somente a D-glucose como unidade fundamental, as

hemiceluloses podem aparecer em proporções variadas compostas por vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos que possuem cinco átomos de carbono, chamadas pentoses (xilose e arabinose), seis átomos de carbono, chamadas hexoses (galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A Figura 4 mostra as unidades de açúcares mais comuns que constituem as hemiceluloses (Morais *et al.*, 2005).

**Figura 4 – Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.**



Fonte: Morais *et al.*, 2005.

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são macromoléculas de natureza heteropolissacarídea e com um considerável grau de ramificação. Dada sua característica amorfa, não formam arranjo fibroso, logo são mais susceptíveis à hidrólise química em condições mais amenas (Pereira Jr. *et al.*, 2008).

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre a celulose e a hemicelulose, componentes de materiais lignocelulósicos. As compreensões destas características são de fundamental importância, porque nelas se apóiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da biomassa a fim de definir as estratégias para a utilização desta matéria-prima (Pereira Jr. *et al.*, 2008).

**Tabela 1** – Diferenças entre celulose e hemicelulose.

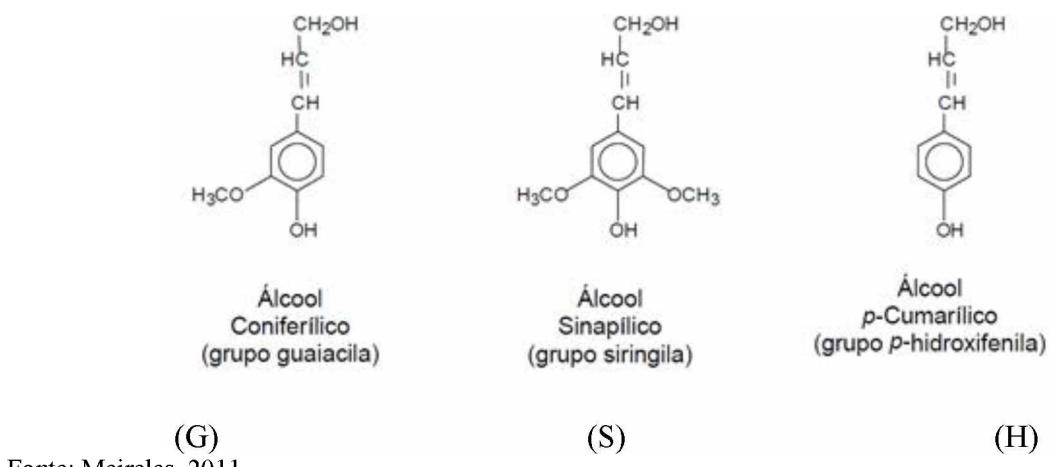
Celulose	Hemicelulose
Consiste em unidades de glicose	Consistem em várias unidades de pentoses e hexoses
Alto grau de polimerização (2.000 a 18.000)	Baixo grau de polimerização (50 a 300)
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apenas presença de regiões amorfas
Lentamente atacado por ácido inorgânico diluído a quente	Rapidamente atacado por ácido inorgânico diluído a quente
Insolúvel em meio básico	Solúvel em meio básico

FONTE: Pereira Jr. *et al.*, 2008.

### 3.1.1.3 Lignina

As ligninas apresentam uma estrutura polimérica complexa formada por grupos alifáticos e aromáticos. É um material hidrofóbico, altamente ramificado e pode ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como: álcool coníferílico (grupo guaiacila) (G), álcool sinapílico (grupo siringila) (S) e álcool *p*-cumarílico (grupo *p*-hidroxifenila) (H) (Figura 5). Esses álcoois possuem diferentes substituições nos grupos do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como guaiacila, siringila e *p*-hidróxifenila, (Meireles, 2011).

**Figura 5 – Unidades precursoras da lignina.**



Fonte: Meireles, 2011.

A lignina confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. É encontrada em muitas plantas, porém sua constituição não é a mesma em todas elas e assim, geralmente, pode ser classificada segundo a abundância dos seus precursores: ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, são formadas principalmente de unidades G e S; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente de unidades G; enquanto ligninas de gramíneas são formadas de unidades G-S-H (Nascimento, 2010).

### 3.1.2 Casca do amendoim como fonte de biomassa lignocelulósica

O amendoim (*Arachis hypogea L.*) é uma cultura de grande importância no mercado mundial de grãos, sendo um importante produto da economia de países asiáticos e africanos. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção é liderada pela China, Índia e Estados Unidos; sendo que estes países detêm aproximadamente 70% da produção mundial de amendoim (Bharthare *et al.*, 2014).

No cenário agrícola brasileiro, o amendoim já teve posição de destaque. No entanto, fatores tecnológicos, mercadológicos e políticos levaram a cultura a uma posição quase marginal dentro do quadro atual da agricultura brasileira (Martins, 2006). Grande parte do amendoim produzido no Brasil está integrada ao sistema produtivo da cana-de-açúcar, sendo cultivado em rotação de cultura no momento de reforma dos canaviais (Crusciol & Soratto, 2007).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento – Conab – a área plantada de amendoim na safra de 2014/2015 foi de 108,9 mil hectares, distribuídos entre as lavouras de

São Paulo, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e Bahia, e os pequenos cultivos familiares em diversos Estados de Norte a Sul do País. A produção nacional na safra 2014/15 de amendoim está no patamar de 346,8 mil toneladas, sendo que o estado de São Paulo se destaca como o principal produtor, concentrando 80% desta produção. Para a safra 2015/16, a estimativa para a área plantada é de 106,5 mil hectares e a produção estimada é de 351,98 mil toneladas (Acompanhamento da Safra Brasileira-Grãos, 2016).

Após a colheita do amendoim, os mesmos são transportados para uma instalação de processamento, na qual eles são secos e armazenados. Neste ponto, eles são enviados para um descascador, na qual o escudo ou a casca será separado da amêndoia (Bharthare *et al.*, 2014). As cascas, subproduto do processo de beneficiamento são utilizadas no Brasil, como “cama de frango” para forração das granjas do setor avícola. O resíduo da casca do amendoim é composto principalmente de celulose (45,3%, em massa), hemicelulose (8,1%) e lignina (32,8%), que contêm grandes quantidades de grupos hidroxila ativos que podem ser utilizados para modificação química (Min *et al.*, 2013).

Considerando a produção estimada da safra brasileira de 2015/16 de 346,8 mil toneladas de amendoim que possui uma geração de resíduos de biomassa de aproximadamente 30%, apenas o Brasil projeta uma geração de resíduo de casca de amendoim de 104,0 mil toneladas. A maioria dos quais será descartada, como lixo sólido ou queimada, em pilhas que causam a dissipação de recursos e poluição ambiental. Portanto, a casca do amendoim pode ser considerada como uma candidata para a obtenção de celulose, hemicelulose, com potencial para ser um bom precursor para agregar valor e produzir materiais poliméricos.

Alguns estudos propõem a utilização da casca do amendoim para diferentes aplicações. Gong *et al.* (2005) estudaram a utilização da casca do amendoim como bioabsorvente, de baixo custo, localmente disponível para remoção de corante aniónico, amaranto, amarelo sol e verde rápido, a partir de solução aquosa. Lee *et al.* (2006) avaliaram a atividade antioxidante de extratos da casca do amendoim após radiação de infravermelho e do tratamento térmico. Silva *et al.* (2016) utilizaram os catalisadores à base de óxidos de ferro suportados em carvão ativado para remover o azul de metileno das águas residuais e Xue *et al.* (2016) analisaram a produção de catalizadores sólidos ácidos à base de carbono, parcialmente carbonizada com  $H_2SO_4$  concentrado, ambos preparados a partir de cascas de amendoim.

### 3.2 Biocombustíveis

As maiores necessidades de energia do mundo são obtidas através de combustíveis à base de petróleo, carvão e gases naturais. O petróleo é a maior fonte de energia superando o carvão, o gás natural, nuclear, hidrelétrica e renovável (Pandey *et al.*, 2012).

Entre as propostas, a produção e utilização de biocombustíveis é provavelmente a que tem o potencial para compensar a necessidade atual de combustíveis fósseis. Os biocombustíveis podem ser facilmente gerados a partir de recursos de biomassa, como as plantas e os resíduos orgânicos que são abundantes, baratos e renováveis (Akhlaghi *et al.*, 2015; Azwar *et al.*, 2014).

Entre os biocombustíveis introduzidos até agora, biodiesel e bioetanol são os mais comuns. Uma vez que as propriedades químicas e físicas do biodiesel e bioetanol assemelham-se, às de óleo diesel e gasolina, e podem ser utilizados puros ou misturados com os combustíveis petrolíferos em várias composições e utilizados nos motores já existentes com pouca ou nenhuma modificação (Akhlaghi *et al.*, 2015).

O alto nível de interesse no biodiesel como biocombustível foi motivado pela fusão aparentemente fácil com a infraestrutura existente e o relativo baixo custo de produção do combustível. O biodiesel ganhou importância para motores de ignição por compressão, ou a diesel. O uso de óleos vegetais como combustível para transporte foi sugerido pelo visionário Rudolf Diesel, desde os alvores do nosso motor de combustão interna atual impulsionando a sociedade, quando afirmou: "O fato de que os óleos de origem vegetal podem ser usados pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem se tornar no decorrer do tempo, tão importantes quanto os óleos minerais naturais e produtos do carvão são agora" (Akhlaghi *et al.*, 2015).

Óleos vegetais, na forma bruta, podem ser usados como combustíveis para motores de combustão interna, mas os problemas de desgaste do motor e baixo desempenho de combustão, bem como a relação dos elevados níveis de emissão, motivam o processamento extra dos combustíveis para converter os triglicerídeos de óleos crus para os ésteres de ácidos graxos conhecido como biodiesel (Akhlaghi *et al.*, 2015).

Comercialmente, a rota de produção de biodiesel frequentemente utilizada é o processo de transesterificação na presença de álcool e catalisador. O uso de matérias-primas renováveis como fontes de produção de biodiesel fez este combustível ser conhecido como um combustível renovável, limpo, biodegradável e ambientalmente amigável. Estas

características também conferem a este combustível as vantagens de reduzir as emissões de gases de escape dos motores diesel, tais como material particulado, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono. Outras vantagens do uso do biodiesel são a utilização de excedentes agrícolas e a redução das dependências de petróleo bruto (Daud *et al.*, 2015).

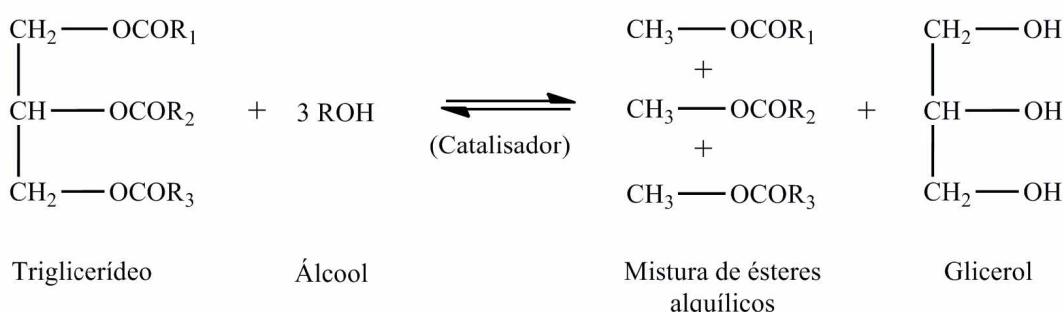
### 3.3 Produção de Biodiesel

Fontes de energias renováveis, especialmente combustíveis de origem vegetal, têm aparecido como uma alternativa importante. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil são renováveis. Em todo o mundo, 86% da energia vêm de fontes de energia não renováveis. Pioneiro na utilização de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países na busca de fontes de energia renováveis como alternativas estratégicas para o uso do petróleo (Araújo *et al.*, 2013).

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. É ambientalmente adequado e não contém enxofre, hidrocarbonetos aromáticos ou resíduos de petróleo bruto. Assim, ele pode contribuir para a diminuição das emissões de gases do efeito estufa oriundo do setor de transportes e reduzir a emissão de partículas carcinogênicas (Atadashi *et al.*, 2012).

O biodiesel pode ser produzido através de diferentes técnicas, como a mistura direta de óleo, micro emulsão, pirólise e transesterificação. No entanto, a maneira mais usual para produzir biodiesel é por meio da reação de transesterificação. A transesterificação é a reação de triglicerídeos com ésteres alquílicos de ácidos graxos e alcoóis de baixa massa molecular, tais como metanol e etanol na presença de catalisador (base, ácido, enzima ou sem eles) como mostrado na Figura 6 (Atadashi *et al.*, 2012; Mostafaei *et al.*, 2015).

**Figura 6 – Transesterificação de triglycerídeos em alquil ésteres (biodiesel).**



Fonte: Adaptado de Atadashi *et al.*, 2012.

O metanol é o álcool preferido para a síntese do biodiesel pela maior reatividade, melhor rendimento, baixo custo e de fácil obtenção. A reação de transesterificação pode ser catalisada por um catalisador homogêneo (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido sulfúrico e ácido clorídrico) ou catalisador heterogêneo (enzimas, compostos de metais alcalino-terrosos, silicatos de titânio, resinas de troca iônica e polímeros orgânicos) (Atadashi *et al.*, 2012). Destas, a transesterificação por catálise básica é a mais amplamente usada na produção comercial, provavelmente devido a sua alta taxa de conversão de óleo (triglicerídeos) a biodiesel (ésteres metílicos) em uma reação química simples, de curto tempo, apresentando-se com menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos (Palomino-Romero *et al.*, 2012).

Aproximadamente 84% da produção de biodiesel do mundo é obtida a partir do óleo de canola. A parte restante é a partir de óleo de girassol (13%), óleo de palma (1%) e óleo de soja e outros (2%) (Gui *et al.*, 2008). Uma vez que mais de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleos comestíveis (Onukwuli *et al.*, 2016).

Uma questão importante durante a produção de biodiesel é o maior rendimento da reação de transesterificação. Frequentemente após a reação de transesterificação se obtém pequenas quantidades de tri-, di- e mono glicerídeos, que permanecerão no produto de biodiesel, sendo conhecida como o glicerol total (Knothe *et al.*, 2005).

O glicerol é essencialmente insolúvel no biodiesel, de modo que quase toda a glicerina é facilmente removida por decantação ou centrifugação. O glicerol livre pode permanecer como gotículas em suspensão ou em pequena quantidade que se dissolve no biodiesel. Os alcoóis podem atuar como co-solventes para aumentar a solubilidade de glicerol no biodiesel. A maioria dos gliceróis deve ser removida do biodiesel durante o processo de lavagem com água. O combustível lavado em água geralmente possui baixa quantidade de glicerol livre, especialmente se for utilizada água quente para a lavagem. O biodiesel destilado tende a ter maiores problemas com o glicerol livre por causa dos gliceróis remanescentes do processo de destilação. O combustível com glicerol livre em excesso geralmente têm problemas com a sedimentação de glicerol em tanques de armazenamento, criando uma mistura muito viscosa que pode se ligar aos filtros de combustível causando problemas no momento da combustão no motor (Knothe *et al.*, 2005).

### **3.3.1 Glicerol livre**

Glicerol é o subproduto da reação de transesterificação e um agente causador de instabilidade oxidativa. A presença de glicerol no biodiesel é resultado de uma separação inadequada após o término da reação, assim como uma purificação ineficiente. Concentrações deste subproduto acima do limite tendem a se depositar no fundo dos tanques de armazenamento. Por possuir afinidade pela água, a glicerol atrai umidade para o combustível favorecendo o crescimento microbiano e consequentemente a deterioração do biodiesel. Também é possível ocorrer reação de oxidação e degradação térmica do glicerol provocando a formação de dióis e ácidos que geram outros produtos causadores de instabilidade oxidativa no combustível. No motor, o glicerol causa problemas de entupimentos dos bicos injetores do motor, queima irregular e emissão de poluentes nocivos (acroleína) ao meio ambiente (Lôbo *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2010).

O nível de pureza do biodiesel tem fortes efeitos na sua utilização como combustível. De acordo com os padrões da União Européia, o biodiesel deve ter uma pureza mínima de 96,5% com relação à presença de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água (Cavalcanti *et al.*, 2015). A Resolução nº 51/2015 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regulamentam que o biodiesel produzido no Brasil não pode ter mais que 0,02% em massa de glicerol livre (ANP, 2015).

### **3.4 Processo de lavagem do biodiesel**

No processo de lavagem, as substâncias indesejáveis removidas incluem sabão, catalisador, glicerol livre, resíduo de álcool, água e ácidos graxos livres. O processo de lavagem pode ser feito através de algumas técnicas como: lavagem seca e úmida e extração por membrana (Daud *et al.*, 2015).

### **3.5 Processo de lavagem a seco**

A lavagem a seco remove os contaminantes do biodiesel por adsorção ou através da utilização de uma resina de troca iônica. Diferentes materiais adsorventes são usados para o tratamento de biodiesel, tais como silicato de magnésio, silicato de cálcio e magnésio e bio-sorventes. Estes materiais são utilizados para substituir a água, a fim de remover as

impurezas. O processo de filtração é geralmente adicionado na fase final para melhorar a eficiência do processo. A principal vantagem deste tratamento é a não geração de águas residuais. Apesar da vantagem da não utilização de água, relata-se que os produtos obtidos a partir deste processo nunca satisfazem os limites da norma internacional que regulamenta a produção de biodiesel (Daud *et al.*, 2015).

Faccini *et al.* (2011) compararam a eficiência de diferentes adsorventes comerciais, tais como magnesol, sílica, amberlite e purolite com a lavagem ácida convencional para a purificação do biodiesel. Verificaram que as matrizes inorgânicas, magnesol e sílica, foram aplicadas com sucesso como adsorventes para purificação de biodiesel. Estas matrizes foram apropriadas para a remoção de espécies inorgânicas e orgânicas. Os resultados obtidos utilizando matrizes inorgânicas foram melhores do que o uso de resinas orgânicas.

Gomes *et al.* (2015) estudaram a purificação de biodiesel por lavagem a seco utilizando adsorventes naturais como celulose e amido de diferentes fontes (milho, batata, mandioca e arroz). Verificaram que os adsorventes naturais foram eficazes na remoção de contaminantes de biodiesel, independentemente do tipo e quantidade de adsorvente utilizado. Para todos os adsorventes estudados, houve diminuição dos valores relativos ao índice de acidez, alcalinidade, glicerina livre e turvação, quando comparado com o biodiesel puro.

Squissato *et al.* (2015) propuseram uma coluna de filtração, contendo a polpa de eucalipto como adsorvente para a purificação de biodiesel. As fibras de celulose foram analisadas quanto ao tamanho, massa molecular viscosimétrica, análise morfológica e teor de fibra de celulose e hemiceluloses, diâmetro da coluna (1,0 e 1,3 cm) e pressão de filtração. Verificaram que a caracterização da polpa mostrou que as fibras de diferentes tamanhos não apresentaram diferenças na composição química e na morfologia cristalina. Observaram que a fração de menor tamanho (500 µm) e consequentemente maior área de superfície foi mais eficiente na remoção de impurezas do biodiesel. Além disso, os resultados mostraram que as concentrações de glicerol livre, metanol e água foram menores que as obtidas utilizando purificação de água deionizada. Os ensaios realizados com colunas de diâmetros diferentes mostraram que este parâmetro afeta a remoção de glicerol e metanol, uma vez que os resultados foram melhorados utilizando a coluna de 1,3 cm de diâmetro.

### **3.6 Processo de lavagem úmida**

A lavagem úmida do biodiesel bruto é realizada a fim de remover as impurezas solúveis. A água é pulverizada sobre o produto impuro e a mistura de água e impurezas será retirada por separação, seguida pela secagem do biodiesel (Noureddini, 2001; Palomino-Romero *et al.*, 2012). A obtenção de água incolor depois de repetidos processos de lavagens indica que foi alcançada a completa remoção de impurezas (Atadashi *et al.*, 2011).

A solubilidade do glicerol e metanol em água torna esse processo favorável e eficaz na remoção de ambos os contaminantes. No entanto, algumas desvantagens desse processo são o longo tempo necessário para completa separação e a perda de rendimento. A perda de rendimento de ácido graxo, por causa da lavagem, contribui para a geração de efluente líquido altamente poluído. A grande quantidade de águas residuais de biodiesel gerado pelo processo de lavagem – 20 a 120 L de água por cada 100 L de biodiesel – cria um problema significativo para a indústria e para o meio ambiente. Em 2011, a geração mundial de águas residuais de biodiesel foi de aproximadamente 28 milhões de m<sup>3</sup> (Daud, *et al.*, 2015). Esse efluente contém elevado teor de óleo e gordura, e baixo teor de nitrogênio e de fósforo, por isso um tratamento biológico das águas residuais de biodiesel se torna muito difícil (Chavalparit & Ongwandee, 2009).

#### **3.6.1 Tratamento de efluente oleoso**

A maioria dos estudos voltados para a produção de biodiesel não consideram a gestão ambiental e os aspectos de tratamento. Isso levou alguns pesquisadores a se empenharem a buscar um melhor tratamento em termos de simplicidade e custo. Os tratamentos geralmente utilizados incluem coagulação/flocação (Xie *et al.*, 2011), eletro coagulação (Ngamlerdpokin *et al.*, 2011; Matos *et al.*, 2013), flotação por ar dissolvido (Rattanapan *et al.*, 2011), adsorção (Pitakpoolsil & Hunsom, 2013) e processos biológicos (Wiley *et al.*, 2011).

No Brasil, a descarga de efluentes nos corpos de água receptores deve estar em conformidade com a Resolução da CONAMA nº 430 de 2011, que complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005, que dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes. A recente norma determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores

após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA, 2011).

Segundo regulamento estadual – Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG, de 2008 – e Resolução CONAMA nº 430, de 2011, determina que o lançamento de efluentes deva obrigatoriamente atender aos padrões de qualidade de corpos receptores. Dentre outros critérios, parâmetros de DBO, turbidez e sólidos totais para o efluente a ser descartado. Porém, parâmetros de DQO ainda não são considerados no Brasil pela lei regulamentadora (COPAM/CERH-MG, 2008; CONAMA, 2011).

### **3.6.2 Coagulação-Flocação**

O processo de coagulação-flocação é utilizado com objetivo de aglomerar as impurezas que se encontram em suspensões finas ou algumas vezes dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por outros processos (filtração ou decantação) (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atua sobre elas força de atração (Forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e a consequente formação de flocos. A superfície das partículas coloidais tende a adquirir carga eletrostática devido à ionização dos grupos superficiais e a adsorção de íons da solução circundante. Assim, as partículas dispersas nos efluentes não são sedimentáveis e configuram-se resistentes à agregação devido as forças de repulsão (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

A coagulação corresponde à desestabilização das partículas coloidais, obtida por redução das forças de repulsão, por meio da adição de produtos químicos. Os coagulantes são adicionados durante a agitação intensa para dispersar rapidamente as espécies hidrolisadas. A flocação refere-se às colisões bem sucedidas que ocorrem quando as partículas desestabilizadas são movidas pelas forças de cisalhamento, é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na massa líquida, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos (Ravina & Moramarco, 1993; Ebeling, *et al.*, 2004).

A linha que diferencia a coagulação da flocação é muitas vezes tênue. A maioria dos coagulantes e floculantes podem realizar ambas as funções ao mesmo tempo. Em que sua

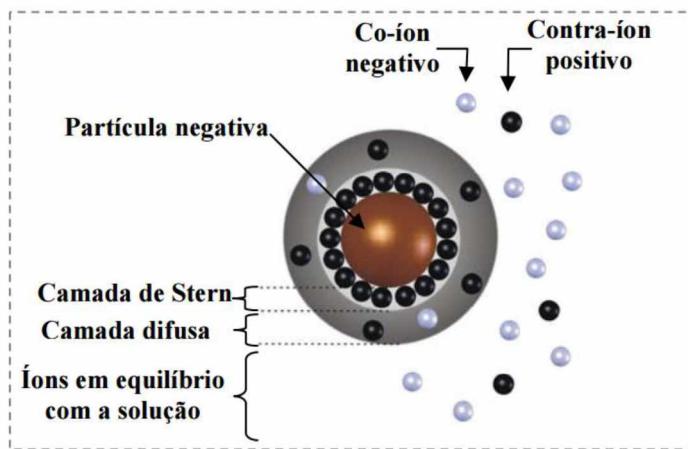
função principal é a neutralização da carga, mas eles muitas vezes ao adsorverem mais de um colóide, formam pontes entre eles e ajudam na floculação (Ravina & Moramarco, 1993).

A eficiência do processo de coagulação e floculação pode ser atribuída aos diferentes mecanismos de interação entre partículas e coagulantes-floculantes, resultando na formação de flocos, e quase sempre envolve a utilização simultânea de mais do que um destes (Bolto & Gregory, 2007; Fleer, 2010): compressão da dupla camada, neutralização de carga, formação de pontes, aprisionamento coloidal e mecanismo de *dual-flocculation* ou *dual system*.

### 3.6.2.1 Compressão da dupla camada

O modelo da dupla camada (Figura 7) é usado para visualizar o ambiente iônico na vizinhança de um colóide carregado e explica como ocorrem as forças elétricas repulsivas. Consideram a dupla camada elétrica constituída de duas regiões separadas por um plano denominado Plano de Stern, de modo que a camada interna, mais próxima à partícula, foi denominada camada de Stern e a camada externa, camada de Gouy-Chapman ou camada difusa. Os íons em solução com cargas iguais as das partículas são denominados co-íons, e para o caso inverso são denominados contra-íon, cujas adsorções ocorrem especificamente na superfície sólida criando uma camada de íons fortemente adsorvidos (Koopal, 2005).

**Figura 7** – Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica.



Fonte: Rodrigues, 2010.

A compressão da dupla camada envolve a adição de grandes quantidades de um eletrólito que pode ser inerte (por exemplo, cloreto de sódio) e refere-se ao fato de que o íon manterá sua identidade e não adsorverá o colóide. Esta mudança na concentração iônica

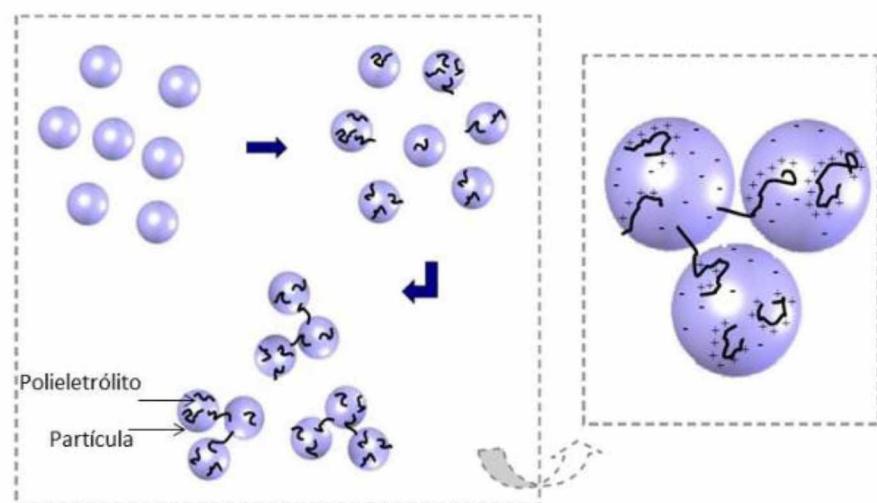
comprime a dupla camada em torno do colóide. Isto resulta em uma diminuição ou eliminação da barreira de energia de repulsão. O eletrólito inerte apenas comprime a esfera do colóide e não necessariamente reduz a sua carga. Em geral, apenas a compressão de dupla camada não é uma técnica de coagulação prática para tratamento de água, mas ela pode ter aplicação no tratamento de efluentes industriais se os fluxos de resíduos com contra-íons bivalentes ou trivalentes estiverem disponíveis (Ravina & Moramarco, 1993).

### 3.6.2.2 Neutralização da carga

Coagulantes inorgânicos (tais como alumínio) e polímeros catiônicos muitas vezes trabalham através de neutralização de cargas. Esta é uma maneira prática para reduzir a barreira de energia e formar flocos estáveis. Neutralização da carga envolve a adsorção de um coagulante de carga positiva sobre a superfície do colóide. Este revestimento de superfície carregada neutraliza a carga negativa do colóide, resultando em uma carga líquida igual ou próxima à zero.

A neutralização da carga (Figura 8) pode ser facilmente monitorada e controlada através de potencial zeta. Este controle se torna necessário porque a dosagem pode inverter a carga do colóide, e dispersá-lo novamente como um colóide positivo. O resultado é um sistema fracamente floculado (Ravina & Moramarco, 1993).

**Figura 8** – Esquema do mecanismo de interação eletrostática por neutralização de cargas.



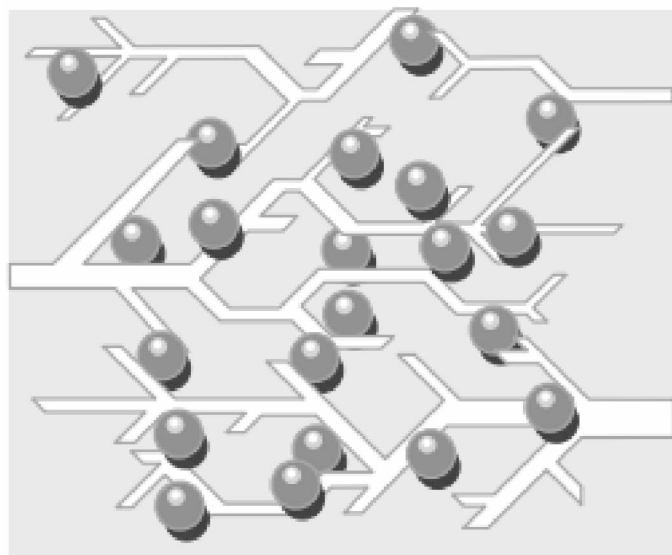
Fonte: Rodrigues, 2010.

### **3.6.2.3 Formação de Pontes**

A formação de pontes, (Figura 9) na agregação das partículas ocorre quando o coagulante forma fios ou fibras que ligam a vários colóides, capturando e ligando-os. Coagulantes orgânicos com massas moleculares mais elevadas possuem moléculas mais longas e promovem ligações mais eficazes.

As formações de pontes são muitas vezes usadas junto com a neutralização da carga para promover o crescimento rápido para posterior sedimentação e flocos resistentes a cisalhamento (Ravina & Moramarco, 1993).

**Figura 9** – Ilustração da formação de ponte da cadeia polimérica com diversos colóides.

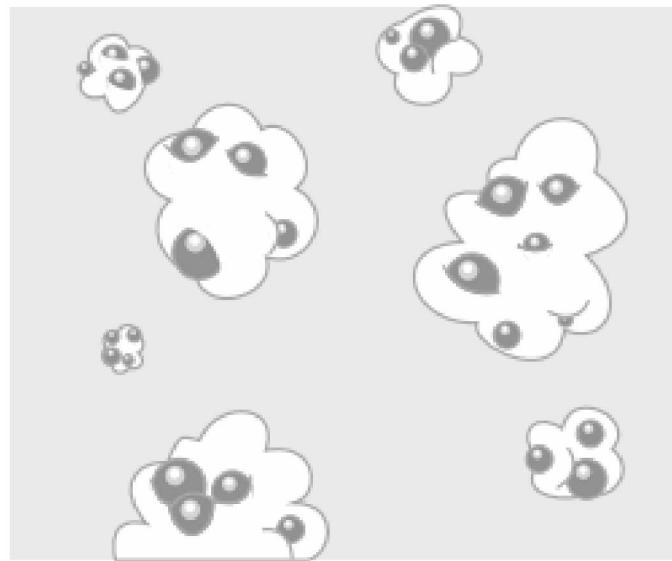


Fonte: Ravina & Moramarco, 1993.

### **3.6.2.4 Aprisionamento Coloidal**

O aprisionamento coloidal (Figura 10) envolve a adição de doses relativamente grandes de coagulantes, geralmente sais de alumínio ou de ferro, que precipitam como óxidos metálicos hidratados. A quantidade de coagulante usado é muito superior à quantidade necessária para neutralizar a carga do colóide. Pode ocorrer alguma neutralização da carga, mas a maior parte dos colóides é retirada da água, tornando-se imerso na decantação dos flocos de óxido hidratado. Este mecanismo é muitas vezes chamado de varredura (Ravina & Moramarco, 1993).

**Figura 10** – Ilustração do aprisionamento coloidal.

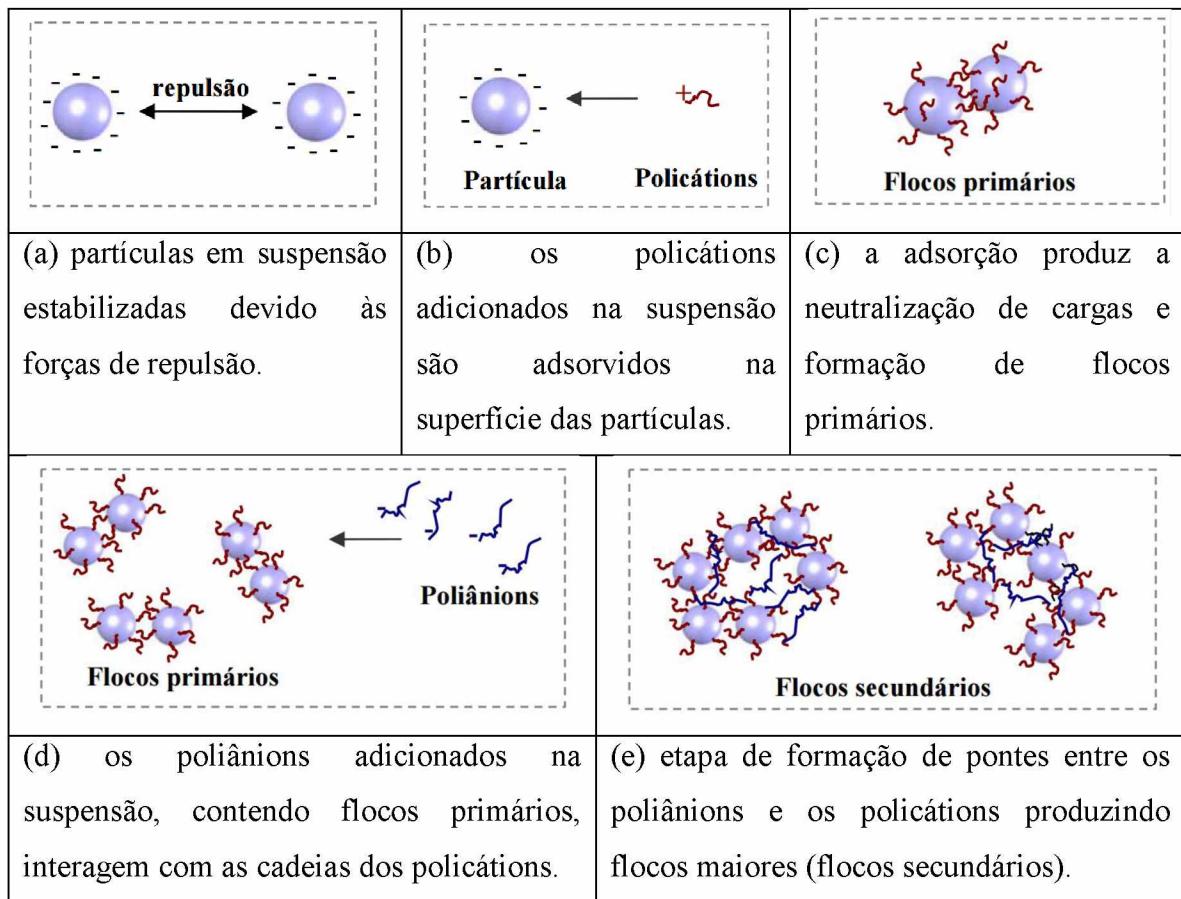


Fonte: Ravina & Moramarco, 1993.

### 3.6.2.5 Mecanismo dual-flocculation ou dual system

Em muitos casos, o uso somente de um polímero não é suficiente para promover uma agregação efetiva devido ao sistema requerer propriedades físico-químicas específicas deste reagente. Assim, otimizações nos processos de floculação têm sido alcançadas com a utilização de dois ou mais polímeros, denominado *dual system* ou *dual-flocculation*, de distintas propriedades, que podem produzir mecanismos de interações diferenciados conforme mostrado na Figura 11.

**Figura 11 – Esquema das etapas do mecanismo *dual-flocculation* ou *dual system*.**

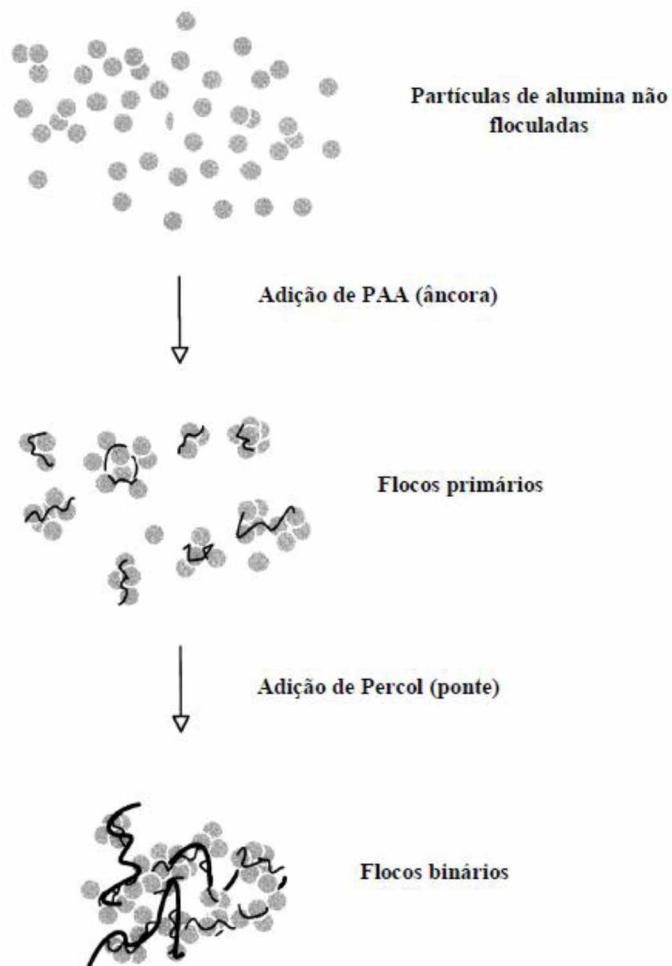


Fonte: Rodrigues, 2010.

Alguns estudos têm sido direcionados para o entendimento e aplicações dos mecanismos envolvidos na *dual-flocculation*. Dentre estes, Fan *et al.* (2000) estudaram o efeito da combinação do ácido poliacrílico (PAA) e um copolímero catiônico de elevado massa molecular composto de acrilamida e sal quaternário de acrilato (Percol) para a flocação de uma solução fina de alumina. Os resultados obtidos mostraram que a flocação pode ser melhorada pela escolha de um par apropriado de polímeros de carga oposta como exemplificado na Figura 12. Isso ocorreu porque o polímero que é adicionado primeiro adsorve sobre as partículas de alumina e produz flocos primários. Também serviu como âncora para a adsorção do segundo polímero. Além disso, a taxa de neutralização contribuiu para a formação de flocos primários para o sistema. Uma maior quantidade de PAA (polímero âncora) foi requerida, uma vez que maiores flocos primários podem ser formados, o que diminuiu a dosagem ótima do segundo polímero requerido. Também observaram que com a adição do segundo polímero, flocos maiores são formados e um aumento da densidade de carga reduz a dosagem ótima de polímero. A adição sequencial foi o melhor modo de

aplicação quando comparado com a co-adição, isto ocorreu, pois a complexação de polímero deve ocorrer após a adsorção do primeiro polímero, uma vez que a adsorção do polímero foi essencialmente irreversível. De modo que, uma quantidade máxima do segundo polímero ficará disponível para complexação e acoplamento por ponte.

**Figura 12** – Representação esquemática do processo de floculação utilizando dois polímeros.



Fonte: Fan *et al.*, 2000.

Sabah *et al.* (2004) investigaram a influência da adição de combinações de poliacrilamidas aniónica/catiônica; aniónica/não-iônica e catiônica/não-iônica, nesta ordem e em ordem inversa de adição no sistema, sobre a eficiência de floculação de partículas de rejeitos de carvão em meio aquoso separadas por operações de sedimentação. Estes estudos revelam que as maiores remoções de turbidez foram obtidas com a combinação de polímeros aniónico/não-iônico em ambas as ordens de adição. Em contraste, quando a combinação de polímeros não-iônico/catiônico foi aplicada nenhuma contribuição positiva foi observada. Por

outro lado, mostraram que o maior efeito sinergético foi observado com a combinação de polímeros aniônico/catiônico, principalmente, com um polímero catiônico de baixa densidade de carga e de baixa massa molecular, devido ao fato de que as partículas de carvão, carregadas negativamente, são submetidas, inicialmente, a uma neutralização de cargas resultante das interações, entre a superfície sólida e os polícations, formando rapidamente pequenos flocos primários contendo cadeias catiônicas que, quando o polímero aniônico é adicionado, interagem com este formando pontes e produzindo flocos secundários maiores com elevadas taxas de sedimentação.

Glover *et al.* (2004) analisaram o efeito da tensão produzida na compressão e a dificuldade de decantação das suspensões de alumina carregada positivamente, utilizando polímeros aniônico e catiônico à base de ácido poliacrílico (PAA) para promover a flocação. Demonstraram que os sistemas utilizando dois polímeros apresentaram uma baixa umidade do bolo final (lodo) e uma taxa de filtração razoavelmente rápida, comparada ao sistema utilizando apenas um polímero. As utilizações de polímeros de cargas opostas proporcionaram uma melhoria na unidade do bolo final quando comparado ao uso de dois polímeros de carga semelhante.

Sang & Xiao (2008) promoveram a modificação catiônica do poli (vinil álcool) (CPVA) para posterior aplicação do polímero para a flocação de argila fina. O CPVA sozinho contribuiu pouco para induzir flocação da argila. No entanto, em conjugação com o polímero à base de poliacrilamida aniônico de elevada massa molecular e baixa densidade de carga, conseguiu melhoria significativa na flocação de partículas de argila finas. O polímero catiônico resultante em conjunto com o polímero aniônico de alta massa molecular reduz significativamente a turbidez relativa da suspensão de argila. Perceberam também que a neutralização completa da superfície da argila com CPVA não foi necessária para alcançar um desempenho satisfatório na flocação; o papel de polímero catiônico durante a flocação foi simplesmente de proporcionar o ponto de ligação para o polímero aniônico.

### **3.6.3 Classificação dos floculantes**

Existem duas classes principais de floculantes, dependendo da sua composição química: floculantes inorgânicos e floculantes orgânicos (Özacar & Sengil, 2003).

### **3.6.3.1 Floculantes inorgânicos**

Nesta classe são encontrados sais de metais polivalentes, como o alumínio e ferro, que são comumente obtidos de sulfato de alumínio e cloreto férrico. Os floculantes inorgânicos têm desvantagens, tais como, a grande quantidade necessária para provocar a separação sólido-líquido da dispersão; produzem uma grande quantidade de lodos, cuja eliminação é outro problema; são muito sensíveis ao pH e não coagulam partículas muito finas.

Os sais de alumínio são os produtos químicos mais comumente utilizados no tratamento de águas, no entanto, sais de alumínio, requerem rígido controle sobre o alumínio residual na água tratada destinada ao consumo humano. A possibilidade de dano indesejável ao organismo humano, em especial ao sistema nervoso, é fato cientificamente comprovado e alvo, cada vez mais, de pesquisas médicas no mundo inteiro, o que exige controle rígido da presença dos metais tanto na água potável como na água dos mananciais (Özacar & Sengil, 2003; Bongiovani *et al.*, 2010).

### **3.6.3.2 Floculantes orgânicos**

Os polímeros iônicos, também chamados de polieletrólitos são classificados como não-iônico, aniônicos ou catiônicos, dependendo da carga residual do polímero em solução. Polieletrólitos não iônicos são polímeros com uma baixíssima densidade de carga. Polieletrólitos aniônicos e catiônicos são polímeros carregados negativamente e positivamente, respectivamente, e possuem uma vasta gama de famílias, densidades de carga e massas moleculares (Ravina & Moramarco, 1993).

Uma das maiores vantagens na separação sólido-líquido tem sido o desenvolvimento de polímeros orgânicos com habilidades notáveis para flocação de sistemas aquosos, mesmo quando adicionado em pequenas quantidades (ppm). Dependendo da fonte estes são basicamente de dois tipos (Özacar & Sengil, 2003): os floculantes orgânicos sintéticos e naturais.

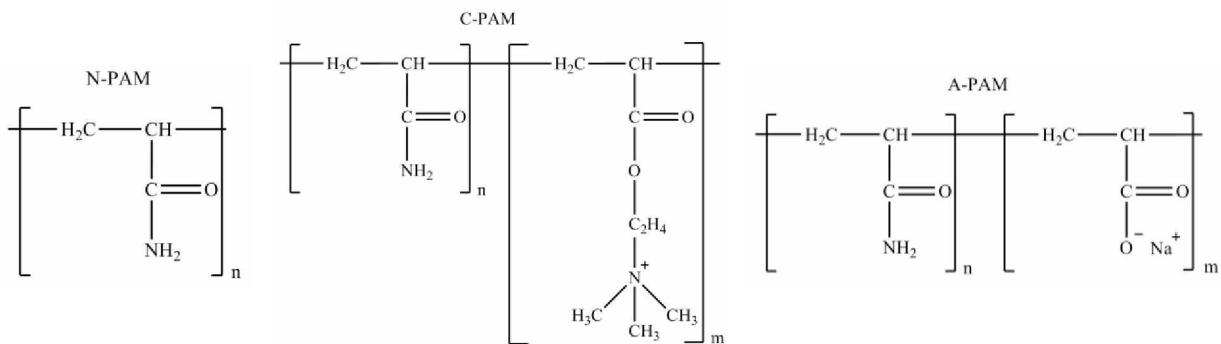
### **3.6.4 Floculantes orgânicos sintéticos**

Os floculantes orgânicos sintéticos são baseados em vários monômeros tais como acrilamida, ácido acrílico, cloreto de dialildimetilamônio (DADMAC), ácido sulfônico de

estireno, entre outros. Porém, os polímeros orgânicos têm potenciais limitações. A formulação de polímeros contém contaminantes do processo de fabricação, tais como, monômeros residuais, outros reagentes e subprodutos da reação que poderiam impactar negativamente a saúde humana. Assim, nos últimos anos, tem havido um interesse considerável no desenvolvimento de coagulantes naturais (Özacar & Sengil, 2003).

As poliacrilamidas fazem parte de uma grande gama de polímeros floculantes que tem a função de agregar partículas em grandes aglomerados e atuar no sistema de retenção prevenindo a perda do material particulado. Estão disponíveis nas formas não-iônicas (N-PAM), catiônicas (C-PAM) e aniónicas (A-PAM), apresentada na Figura 13 (Biggs, 2006). As poliacrilamidas são produzidas através da co-polimerização de monômeros de acrilamida possuem massas moleculares entre 12-15 mg mol<sup>-1</sup> (mais de 150.000 monômeros de acrilamida por molécula), sendo eficientes em dosagens muito baixas (Sena, 2009).

**Figura 13** – Estrutura química das moléculas de poliacrilamida não-iônica (N-PAM), catiônicas (C-PAM) e aniónicas (A-PAM).



Fonte: Adaptado de Biggs, 2006.

Estes polímeros, em geral, possuem atuação dentro de uma ampla faixa de pH, na qual características aniónicas permitem a neutralização de cargas positivas presentes na superfície das partículas suspensas em meio aquoso, e vice-versa. Além disso, por efeitos de adsorção e formação de pontes intermoleculares de partículas em suspensão, é possível formar flocos maiores que serão mais facilmente separados do meio (Sena, 2009).

Embora sua utilização em tratamento de efluentes como floculante seja altamente eficiente, pouca atenção tem sido dada à sua possível degradação, com formação de compostos degradados ou intermediários. Caulfield *et al.* (2002) verificou que PAM com elevada estabilidade à temperatura e luz fluorescente, quando expostas a irradiação UV

liberavam quantidades substanciais de monômeros de acrilamida ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ ) por fotólise direta, que são carcinogênicas de elevada toxicidade ao homem e ao meio ambiente.

### **3.6.5 Floculantes orgânicos naturais**

Os floculantes orgânicos naturais são baseados em polímeros naturais tais como amido, celulose, hemicelulose e seus derivados, entre outros. Em alguns casos, eles são usados para complementar os coagulantes tradicionais, enquanto em outros eles podem substituí-los completamente. As vantagens destes polieletrólitos naturais sobre os sintéticos incluem a segurança para a saúde humana, biodegradabilidade e um intervalo de dose efetivo mais alargado de flocação para várias suspensões coloidais (Özacar & Sengil, 2003).

A modificação de polissacarídeos naturais tem sido explorada como uma maneira de combinar seus melhores atributos com as de polímeros sintéticos. Os polissacarídeos são relativamente estáveis ao cisalhamento e são biodegradáveis. No entanto, eles têm eficiências inferiores e precisam ser utilizados em concentrações mais elevadas (Bolto & Gregory, 2007).

#### **3.6.5.1 Tanino**

Taninos são produtos polifenólicos de origem vegetal. Ocorrem em quase todas as partes das plantas superiores, no entanto, estão disponíveis em quantidades comercialmente exploráveis apenas em algumas plantas e também em partes específicas destas plantas (Özacar & Sengil, 2003).

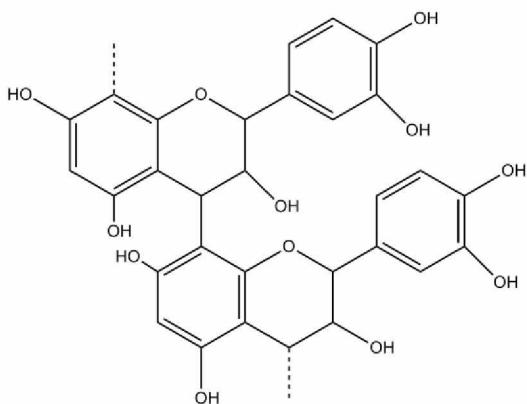
Sua origem natural é como metabólitos secundários de plantas, que ocorre nas cascas, frutos e folhas. Enquanto a casca de *Acacia* sp. e *Schinopsis* sp. constituem a principal fonte de taninos para a indústria de couro; as cascas de outras árvores não-tropicais, como azinheiras (*Quercus ilex*), sobreiro (*Quercus suber*), carvalho-vermelho (*Quercus robur*), castanheiro (*Castanea sativa*), e o *Pinus* sp. também são ricas em tanino (Beltrán-Heredia *et al.*, 2010; Martin *et al.*, 2011).

Os taninos possuem massa molecular muito elevada, variando entre 500 a milhares de Dalton (Beltrán-Heredia *et al.*, 2010; Nnaji *et al.*, 2014). São classificados quanto à sua estrutura química e suas propriedades em dois grupos: taninos condensados, que são derivados de unidades de flavonóides com vários graus de condensação (Özacar & Sengil, 2003), e taninos hidrolisáveis (Figura 14), que são ésteres de um açúcar, geralmente glicose

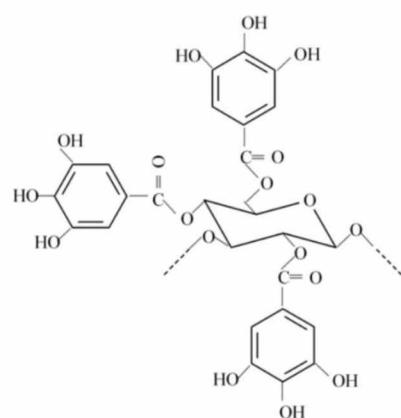
(Özacar & Sengil, 2003). As hidroxilos destas unidades de açúcar são parcialmente ou totalmente esterificadas, tendo anéis fenólicos ligados às carboxilas. A presença dessas ligações do tipo éster torna estes taninos sensíveis a reações de hidrólise, pela ação de ácidos minerais diluídos, álcalis e certas enzimas (Peña *et al.*, 2006).

**Figura 14** – Representação de parte da estrutura química de taninos condensados, A), e de taninos hidrolisáveis, B).

A)



B)



Fonte: Ramires, 2010.

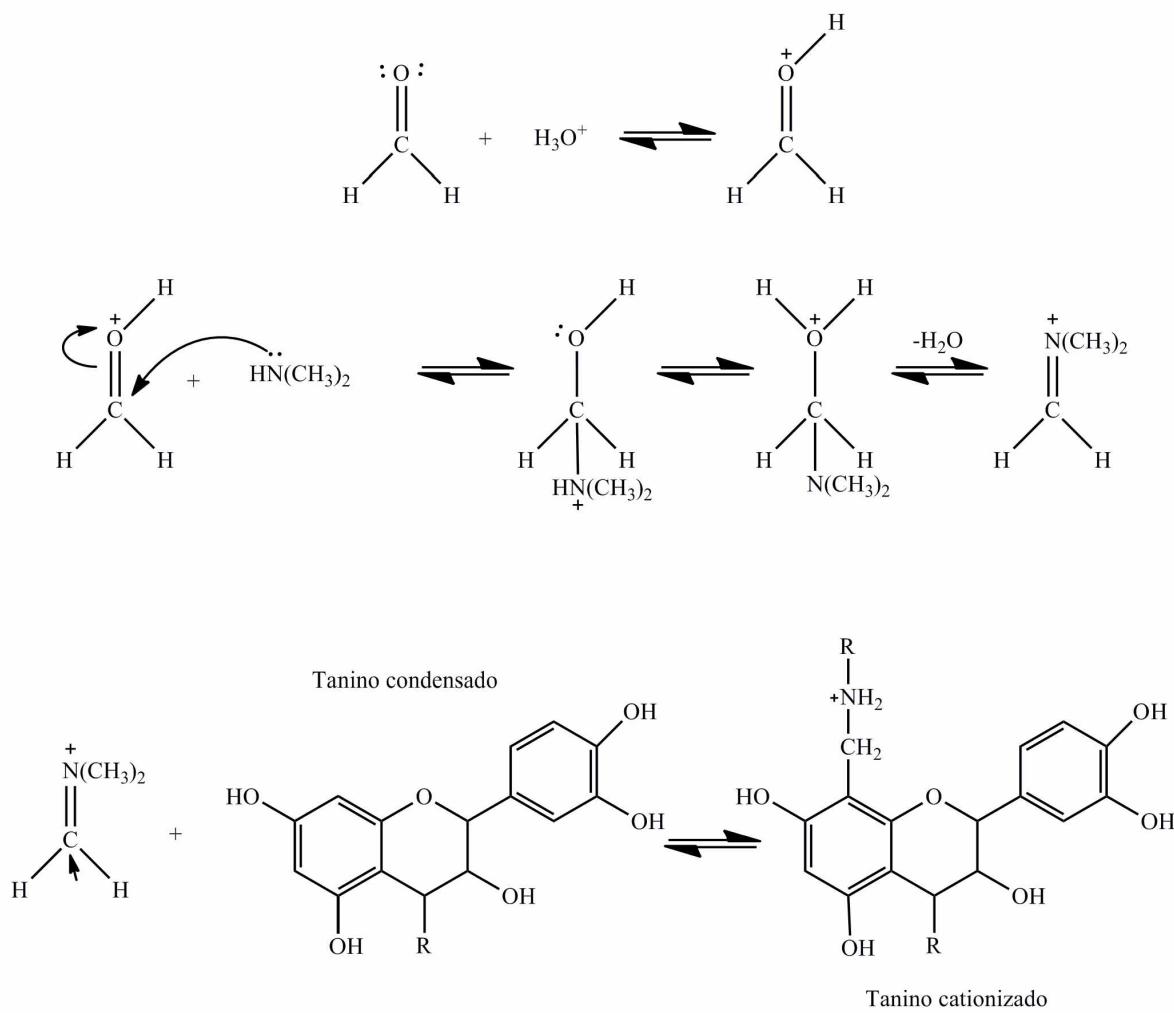
Os taninos têm sido estudados para amplas aplicações industriais, dentre estes, incluem o uso em fábricas de curtumes, adesivos para madeira, fabricação de tintas, tingimento de têxteis, floculante para tratamento de água, inibição de corrosão para aço e alumínio, dispersantes, antioxidantes, cosméticos, entre outros (Nnaji *et al.*, 2014). Estudos que foram realizados no tratamento de água usando taninos revelaram que a eficácia dos taninos depende principalmente da estrutura química que foi extraída e o grau de modificação destes taninos (Özacar & Sengil, 2003).

A cationização de taninos é conhecida como um processo químico que confere caráter catiônico para a matriz orgânica do tanino, de modo que as características principais (tais como solubilidade, estabilidade a diferentes níveis de pH ou atividade quelante de metais pesados) são mantidas enquanto outras são adicionadas. Estas novas habilidades que aparecem têm a ver com o potencial de coagulação, uma vez que os agentes carregados positivamente podem desestabilizar os coloides aniônicos dispersos em solução aquosa. A desestabilização e subsequente assentamento provocam a remoção de uma grande variedade

de substâncias aniônicas, tais como corantes, agentes tensioativos ou matéria orgânica. (Beltrán-Heredia *et al.*, 2010)

O procedimento químico de cationização é conhecido como reação de Mannich e diferentes variações foram relatadas sob diversas patentes. Resumidamente, a reação de Mannich foi descrita como a introdução de um átomo de nitrogênio quaternário no interior da estrutura complexa do tanino. Taninos submetidos à aminometilação de Mannich por reação com um aldeído e uma amina. O polímero resultante possui maior massa molecular devido ao formaldeído e a reticulação da base de Mannich e também apresentam um caráter anfótero, devido à presença de ambas as aminas catiônicas e aniônicas ligadas aos fenóis do polímero. A Figura 15 apresenta o mecanismo da reação para o processo de cationização do tanino utilizando como mecanismo intermediário a formação de uma amina de Mannich (Beltrán-Heredia *et al.*, 2010; 2011).

**Figura 15** – Mecanismo de formação do tanino catiônico (Reação de Mannich).



Fonte: Adaptado de Tanac (2003) e Lamb & Decusati (2002).

Após o processo de cationização, o tanino passa a apresentar características que possibilitam sua aplicação como floculante. Esta investigação prioriza o tratamento da água através de um novo processo de coagulação que é mais barato, baseada em um produto natural e de fácil manuseio (Beltrán-Heredia *et al.*, 2011),

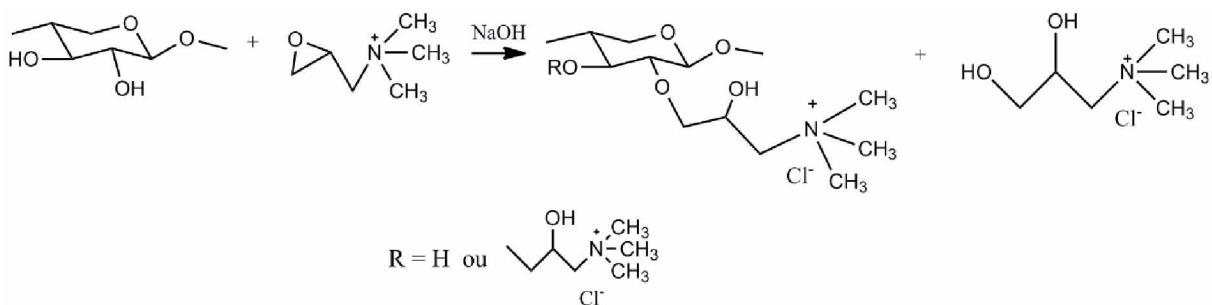
### **3.6.5.2 Hemiceluloses Catiônicas**

O uso de derivados lignocelulósicos tem despertado interesse de extensas pesquisas, pois estes materiais, devido à estrutura rica em hidroxilas, podem apresentar bom desempenho no tratamento de efluentes e agregar valor aos resíduos da agroindústria. A modificação química das hemiceluloses, além de serem compostos biodegradáveis, a princípio, apresenta a possibilidade de aplicação em diferentes tipos de efluentes (Landim *et al.*, 2013). A quaternização de hemiceluloses melhora a sua solubilidade e produz polímeros catiônicos ou anfóteros que têm propriedades químicas semelhantes aos derivados quaternizados obtido a partir do amido, celulose e quitosana (Ren *et al.*, 2007).

Devido à heterogeneidade dos seus constituintes químicos, as hemiceluloses no seu estado natural são geralmente consideradas como sendo não-cristalino e são polímeros de baixa massa molecular e um grau de polimerização que pode variar de 80 a 200 (Ren *et al.*, 2006). O caráter amorfo e a baixa massa molecular da hemicelulose permitiram uma melhor acessibilidade da cadeia polimérica e, consequentemente, levou a uma melhor reatividade quando comparado com outros compostos lignocelulósicos, como a celulose (Ren *et al.*, 2006; Landim *et al.*, 2013).

As hemiceluloses catiônicas podem ser preparadas por meio da reação de hemicelulose com reagentes que possuem grupo amônio, como os reagentes comerciais cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) ou cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, são os mais utilizados para preparar os sais de amônio quaternário de polissacarídeos (Suflet *et al.*, 2015). O procedimento comumente realizado de cationização consiste na reação do polímero com um reagente catiônico por eterificação das funções hidroxilas em meio alcalino, apresentado na Figura 16 (Bigand *et al.*, 2011).

**Figura 16** – Representação esquemática da cationização da hemicelulose utilizando ETA como agente eterificante e NaOH para promover o meio alcalino.



Fonte: Landim *et al.*, 2013

Landim *et al.* (2013) realizou a síntese da hemicelulose catiônica a partir da palha de milho utilizando o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilâmônio (ETA) em meio básico. A hemicelulose catiônica foi testada como auxiliar de coagulação para tratamento de esgoto e seu desempenho foi comparado com a poliacrilamida catiônica comercial (ACRIPOL). Demonstraram a viabilidade do uso da hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação em substituição ao polieletrólico comercial na estação de tratamento de esgoto.

Ribeiro *et al.* (2017) utilizaram hemicelulose catiônica, obtida da palha de milho associada ao tanino catiônico para tratamento de efluente de lavanderia industrial. Os resultados mostraram que a associação de tanino catiônico e hemiceluloses catiônicas foi importante para uma remoção de turbidez superior a 95% em todos os pHs investigados.

Neste estudo, a hemicelulose catiônica foi sintetizada a partir da metodologia descrita por Landim *et al.* (2013), utilizando a hemicelulose extraída da casca do amendoim como material de partida. Na síntese da hemicelulose catiônica, produziu-se um polieletrólico polimérico catiônico que pode ser capaz de atuar como auxiliar de floculação em efluentes, como o efluente da indústria de biodiesel.

### 3.6.5.3 Sulfato de acetato de celulose

A celulose, na sua forma nativa é insolúvel em água e frequentemente modificada para a preparação de novos materiais. Entre os derivados de celulose, o acetato de celulose é o mais importante devido à sua ampla aplicação em plásticos e fibras. Polímeros solúveis em água são produtos comerciais importantes e são usados para diversas aplicações como cosméticos, tintas, detergentes, produtos alimentares (Chauvelon *et al.*, 2003), recuperação de

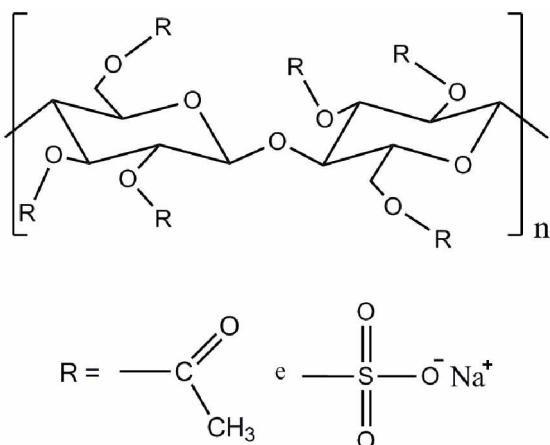
petróleo, tratamento de águas residuais e preparação de membranas (Gohdes & Mischnick, 1998). Vários éteres de celulose, por exemplo, hidroxipropil celulose, carboximetil celulose e metil celulose e ésteres, por exemplo, sulfato de celulose e sulfato de acetato de celulose, são bem conhecidos pela sua solubilidade em água (Chauvelon *et al.*, 2003).

A presença de grupos sulfato confere elevadas propriedades hidrofílicas aos derivados de celulose e, portanto, tornam-se solúveis em água pelo grau de substituição (GS) tão baixo quanto 0,4-0,6. Derivados de celulose, possuindo propriedades de polieletrolitos fortes, podem ser preparados pela introdução de uma quantidade maior de substituintes  $\text{HOSO}_2\text{O}$  (Grinshpan *et al.*, 2010).

Tradicionalmente a síntese do SAC pode ser realizada por meio de uma reação de esterificação da celulose em condições heterogêneas. Processos de esterificação em meios heterogêneos são dificilmente controlados e conduz à preparação de derivados com grau de esterificação diferentes, como resultado, uma mistura de celulose parcialmente substituída é obtida. Assim, estudos foram realizados na busca de solventes de celulose adequados para a realização de reações homogêneas. A principal característica dos produtos sintetizados desta maneira é a sua elevada homogeneidade, tanto quanto em composição química, quanto em suas propriedades (Grinshpan *et al.*, 2010).

O sulfato de acetato de celulose, Figura 17, solúvel em água e produzido a partir de uma acetossulfonação direta da celulose, foi primeiramente sintetizado por Chauvelon *et al.* (2003) (Nascimento, 2010).

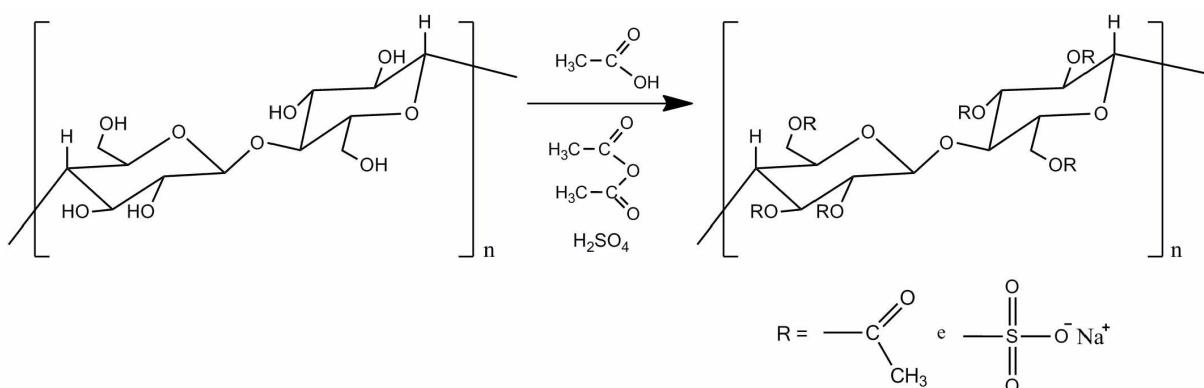
**Figura 17** – Estrutura do sulfato de acetato de celulose.



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

Esse derivado pode ser obtido a partir da reação de acetilação com a concomitante reação de sulfonação da celulose, quando o ácido sulfúrico é utilizado como catalisador da reação. Assim, os grupos sulfatos podem ser incorporados pela celulose, competindo com os grupos acetila, o que muda a característica em relação ao acetato de celulose e dá origem ao sulfato de acetato de celulose. A Figura 18 mostra o esquema da reação de acetosulfonação da celulose (Nascimento, 2010).

**Figura 18 – Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose.**



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

Usualmente, a acetilação catalisada com ácido sulfúrico, conduz ao SAC instável como produto intermediário. Grupos sulfatos esterificados remanescentes são destruídos durante a etapa final de estabilização do éster e um triacetato de celulose é obtido. Este derivado é insolúvel em água, já que acetatos de celulose com um grau de acetilação, (GSacet) maior que 1, são insolúveis em água. Para se obter um derivado solúvel em água a partir do processo de acetilação convencional, ou seja, um acetato com um GSacet menor que 1, é necessário realizar uma segunda etapa, que é a desacetilação parcial do triacetato de celulose (Nascimento, 2010).

Através da produção do sulfato de acetato de celulose, consegue-se um derivado celulosico acetilado solúvel em água, preparado em apenas uma única etapa. Com a adaptação feita do procedimento de Chauvelon *et al.* (2003), é possível sintetizar um derivado acetilado, com um GSacet maior que 1, solúvel em água. Essa solubilidade se deve a incorporação de grupos sulfato nas unidades glicosídicas, os quais contribuem para a diminuição da interação intermolecular inicial presente nas cadeias justapostas de glicose (ligação de hidrogênio), a qual não permitia que a celulose fosse solubilizada, já que essas interações eram inicialmente muito fortes (Nascimento, 2010). Os grupos sulfatos conferem

um caráter de polieletrólico ao derivado, o que aumenta o caráter hidrofílico e então a solubilidade em água (Nascimento, 2010).

Grinshpan *et al.* (2010) observou que o SAC tinha a capacidade de adsorção sobre as superfícies de carbono ativado devido a combinação única de propriedades, como a capacidade espontânea de se dispersar em água e formar suspensões estáveis. Neste caso, juntamente com o fator estrutural, mecânico e a estabilidade eletrostática de agregação, estas características químicas do SAC permitiu a sua recomendação para a purificação de águas contaminadas.

Neste estudo, o sulfato de acetato de celulose foi produzido em meio homogêneo, usando anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador e agente sulfonante a partir da metodologia descrita por Nascimento *et al.* (2012), utilizando a celulose extraída da casca do amendoim como material de partida. O SAC obtido possui características de polieletrólico devido a presença dos grupos sulfato, que sugerem a sua atuação como auxiliar de flocação para o tratamento de efluente.

### **3.7 Purificação por membrana**

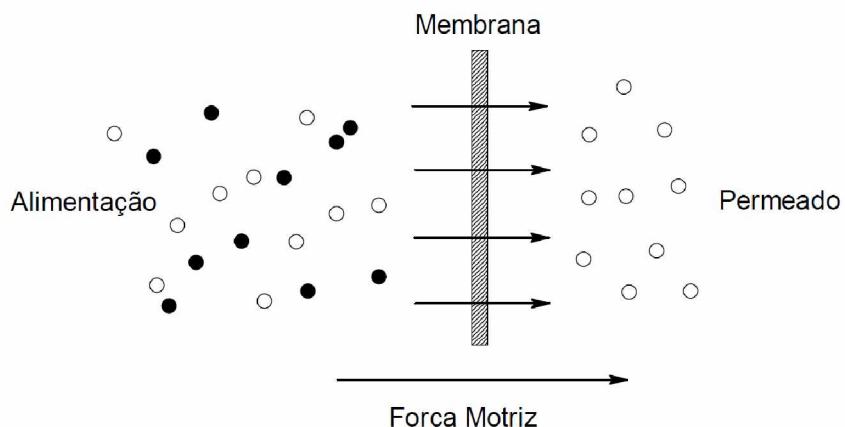
O objetivo de reduzir a quantidade de água necessária para o processo de lavagem conduziu ao desenvolvimento do método de extração por membranas. Este método pode reduzir o impacto ambiental devido a uma redução na quantidade de óleo na água descartada. O uso de extração por membrana é benéfico por minimizar o volume de água utilizada, evitando efetivamente a ocorrência de emulsificação durante o passo de lavagem, resultando numa diminuição da perda de éster metílico durante o processo de purificação (Daud *et al.*, 2015).

O processo de separação por membranas destaca-se como uma alternativa para os processos convencionais devido a redução do número de etapas de processamento, maior eficiência de separação e melhor qualidade do produto final, são as características principais destes processos. Assim, a aplicação de membranas no tratamento de líquidos não aquosos tem se mostrado uma área promissora (Coutinho *et al.*, 2009).

A separação dos componentes da solução é alcançada através da restrição da passagem de material indesejado por meio de uma barreira semipermeável de um módulo seletivo (Figura 19) (Atadashi, 2015). A função primordial da membrana é atuar como uma barreira seletiva, que permite a passagem de certos componentes e a retenção dos outros, a partir de

uma mistura de componentes, o que implica na concentração de um ou mais componentes, tanto no permeado, quanto no retido (Coutinho *et al.*, 2009).

**Figura 19** – Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: Mulder, 1997.

A utilização da membrana de permeação pode ser afetada pela difusão de moléculas individuais, temperatura de gradiente, pressão e diferença de concentração. As membranas utilizadas para os processos de separação utilizando a pressão como força motriz para impulsionar a passagem são: osmose inversa (OI), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF). Além disso, a separação utilizando membrana é principalmente um processo conduzido por pressão à base de exclusão por tamanho, e a separação dos componentes é baseada em formas e os tamanhos ou massa das partículas. Durante o processo de separação, o desempenho da membrana pode ser afetado por interações entre a superfície da membrana e os componentes da alimentação, velocidade de fluxo, temperatura, pressão e composição da membrana (Atadashi, 2015).

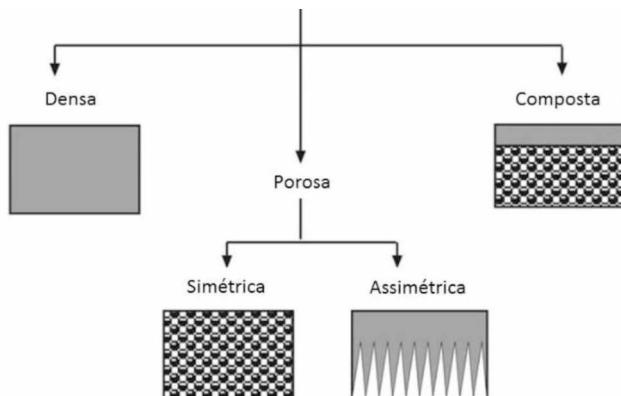
Habert *et al.* (2006) apresentaram os principais processos de separação por membranas, com suas respectivas forças motrizes na Tabela 2. O tamanho dos poros de uma membrana é geralmente indicado na literatura e, principalmente, pelos fabricantes, por meio do ponto de corte nominal (MWCO – Molecular Weight Cut-Off), que designa a massa molecular do menor componente que irá ser rejeitada pela membrana (em Dalton ou  $\text{g mol}^{-1}$ ), com uma eficiência de pelo menos 95% (Coutinho *et al.*, 2009).

**Tabela 2 – Características dos processos de separação com membranas.**

<b>Processo</b>	<b>Força Motriz</b>	<b>Material retido</b>	<b>Aplicação</b>
Microfiltração (MF)	Pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. MM> 500 kDa	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração (UF)	Pressão (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. MM> 5-500 kDa	Recuperação de pigmentos e óleo, concentração de proteínas;
Nanofiltração (NF)	Pressão (5 – 25 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons divalentes e microssolutos)	Purificação de enzimas;
Osmose inversa (OI)	Pressão (15 – 80 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons)	Dessalinização de água, concentração de sucos de fruta;

Fonte: Habert *et al.*, 2006.

Em razão das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. A Figura 20 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais das membranas. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (Habert *et al.*, 2006).

**Figura 20 – Representação esquemática da classificação das membranas de acordo com a morfologia.**

Fonte: Nunes & Peinemann, 2006.

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar as membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas às características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independentes do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (Habert *et al.*, 2006).

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo material que passa através da membrana. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que, membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas. A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Entretanto variações de temperatura e pressão devem respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto (Habert *et al.*, 2006).

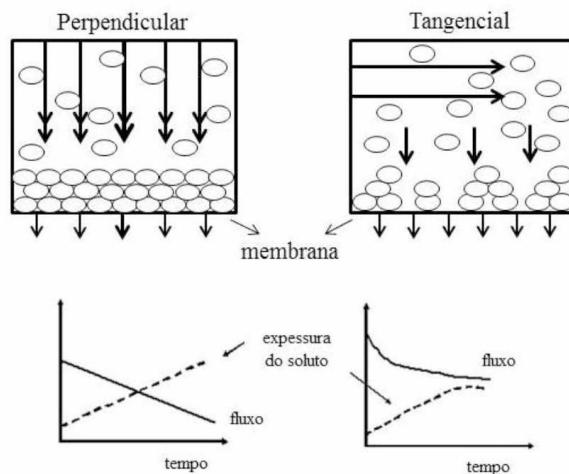
### **3.7.1 Fenômenos envolvidos no processo**

O fator que distingue os processos de separação por membranas mais comuns – microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa – é a aplicação de pressão hidráulica como a força motriz para o transporte de massa. No entanto, a natureza da membrana controla quais componentes serão permeados ou retidos, uma vez que são separados seletivamente de acordo com as suas massas molares ou tamanhos das partículas (Coutinho *et al.*, 2009).

Em um sistema convencional de filtragem, o fluxo do fluido perpendicular à superfície da membrana, ocorre de tal modo que os solutos nela depositado exige a interrupção periódica do processo para limpar ou substituir o filtro. Na filtração em membrana tangencial o fluxo de fluido é paralelo à superfície da membrana, e os solutos que tendem a acumular-se sobre a

superfície são arrancados, devido à alta velocidade, tornando o processo mais eficaz (Figura 21) (Coutinho *et al.*, 2009).

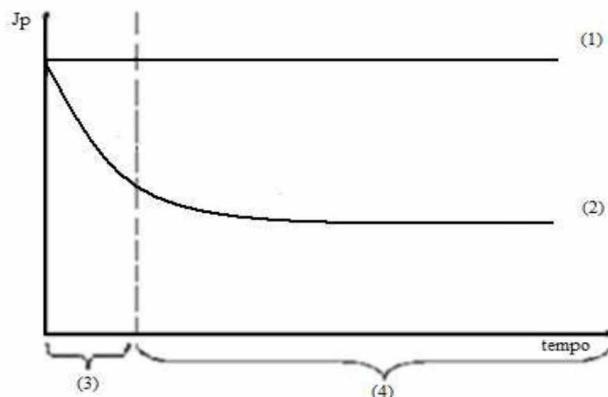
**Figura 21** – Filtração perpendicular e tangencial utilizando membranas.



Fonte: Coutinho *et al.*, 2009.

Nos processos de separação por membranas, comandados por um gradiente de pressão, observa-se um declínio progressivo no fluxo de permeado com o tempo à pressão constante. O declínio pode ser atribuído a três fenômenos distintos e interligados que limitam o fluxo de permeado: polarização da concentração, formação de uma camada de “fouling” e a consolidação dessa camada (Habert *et al.*, 2006). A Figura 22 apresenta o declínio do fluxo de permeado com o tempo e os fenômenos envolvidos no processo de UF (Pereira, 2009).

**Figura 22** – (1) Solvente puro; (2) Solução; (3) Polarização; (4) “fouling”. Fluxo de permeado em função do tempo, polarização de concentração e “fouling” em processos de separação por membrana.



Fonte: Pereira, 2009.

No início do processo, a queda brusca do fluxo deve-se, basicamente, à polarização da concentração (Figura 22), isto é, ao desenvolvimento do gradiente de concentração dos solutos na interface membrana/solução. Esse fenômeno ocorre em função das condições hidrodinâmicas de escoamento do fluido de alimentação, e normalmente independe das propriedades físicas da membrana. A formação da zona de polarização não pode ser evitada, mas seu efeito na redução do fluxo pode ser minimizado pelo aumento da velocidade de escoamento (Pereira, 2009).

Após a queda brusca no início do processo, o declínio do fluxo continua, devido ao efeito conhecido como “fouling”, que é o acúmulo de matérias depositadas na membrana durante a fase de polarização da concentração, a qual, inicialmente, causa um aumento na concentração dos solutos na superfície da membrana. A queda do fluxo devido ao “fouling” é geralmente inevitável, sendo necessário interromper o processo para proceder a limpeza com agentes químicos. No final do processo, o fluxo declina lentamente, devido à deposição e acúmulo de partículas na superfície da membrana e a precipitação de solutos muito pequenos (normalmente solúveis) sobre a superfície e interior dos poros, causando incrustações na membrana e a consequente consolidação do “fouling”. O tipo e a extensão da incrustação dependem da natureza química da membrana, dos solutos e das interações soluto-membrana.

Em níveis industriais, o “fouling” diminui a produtividade do processo e, consequentemente, os custos operacionais em função da formação de depósitos de difícil remoção, de danos permanentes causados à membrana e da necessidade de limpezas freqüentes. Assim sendo, quaisquer iniciativas visando minimizar o “fouling” são interessantes, não só do ponto de vista prático e imediato (aumento do fluxo de permeado), mas também ao longo prazo (aumento de vida útil da membrana). As alternativas para a redução do “fouling” são variadas, incluindo alteração no design das membranas, empregos de pré-tratamentos e ajustes das condições de operação. O “fouling” é função também das variáveis operacionais utilizadas no processo, como pressão e velocidade tangencial. Assim sendo, este fenômeno pode ser controlado através do ajuste dos parâmetros operacionais citados (Pereira, 2009).

### **3.7.2 Processo de purificação do biodiesel por membrana**

Vários estudos têm focado no refinamento de biodiesel por meio de tecnologia de separação por membranas, a fim de desenvolver um método de separação mais eficiente. Isto

levou à utilização de membranas poliméricas e cerâmicas para a purificação da fase rica em biodiesel (Peyravi *et al.*, 2015).

Gomes *et al.* (2011) avaliaram a eficiência da microfiltração na separação de biodiesel e glicerina. Utilizaram membranas cerâmicas ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), com diâmetros médios de poro de 0,2; 0,4 e 0,8  $\mu\text{m}$ , na temperatura de 60 °C e pressões aplicadas através da membrana de 1,0; 2,0 e 3,0 bar na separação de biodiesel e glicerina. Observaram que a membrana com menor diâmetro de poros apresentou melhor qualidade de permeado. Porém, o maior valor de fluxo permeado estabilizado foi obtido na pressão de 2,0 bar. A maior retenção de glicerina, 99,63%, foi obtida com a membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  na pressão de 1,0 bar. Os valores de concentração de glicerina no permeado variaram de 0,04 a 0,1% (% mássica), ficando próximos do valor especificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para comercialização e, assim, demonstrando a eficiência do processo de microfiltração.

Saleh *et al.* (2011) utilizaram membranas cerâmicas de ultrafiltração (UF) (0,05  $\mu\text{m}$ ) à pressão de 552 kPa e microfiltração (MF) (0,2  $\mu\text{m}$ ) à pressão de 207 (kPa) para filtração de biodiesel bruto em diferentes temperaturas de 0, 5 e 25 °C. Os testes de retenção de glicerol realizados com membranas de microfiltração, para todas as temperaturas testadas apresentaram retenção significativa, porém não conseguiram chegar à norma ASTM. As membranas de UF em todas as temperaturas foram bem sucedidas, porém apenas a 25 °C, a norma ASTM foi atendida (teor de glicerol = 0,018% em massa). Um balanço de glicerol para o processo de separação foi realizado por meio da determinação da quantidade total de glicerol inicialmente na solução de alimentação e a quantidade total de glicerol do permeado. Estes balanços de massa para UF e MF mostram um aumento no acúmulo de glicerol com o aumento da temperatura. Isto sugere que as partículas dispersas formam agregados ao longo do tempo gerando partículas maiores, acumuladas na superfície da membrana (isto é, uma camada de gel), ou decantados no tanque de alimentação. O fluxo de permeado em função do tempo para a membrana de UF e MF foi testado a diferentes temperaturas e mostraram, como esperado, que os poros maiores da membrana MF proporcionam um fluxo ligeiramente maior em detrimento da retenção das gotículas de glicerol. Nos testes de filtração de fluxo tangencial, quando a camada de gel atinge uma determinada espessura, aproximadamente a espessura no estado estacionário, gera uma notável redução no fluxo nos primeiros 30 minutos após o qual o fluxo possuía um valor próximo ao do estado estacionário. Além disso, os dados revelaram diferentes quedas de fluxo (a partir das condições iniciais para tempo de

180 minutos) de uma temperatura para outra, esse fato foi atribuído ao efeito da viscosidade que varia com a temperatura. Os dados demonstraram um efeito claro da viscosidade durante os primeiros 30 a 60 minutos, do processo de separação. Posterior a esse tempo, a espessura da camada de gel do estado estacionário, que é a camada de gel acumulada na superfície da membrana, passou a determinar a diminuição do fluxo e o efeito de viscosidade se tornou negligenciável.

As membranas cerâmicas têm alta estabilidade mecânica, térmica e química, mas têm algumas desvantagens em relação a membranas poliméricas em operação industrial, como mostrado na Tabela 3 (Peyravi *et al.*, 2015).

**Tabela 3** – Vantagens e desvantagens a utilização de membranas cerâmicas.

Vantagens	Desvantagens
Resistência a alta temperatura	Frágil (quebra facilmente)
Suficiente resistência mecânica	Difícil vedação quando aplicada alta temperatura
Quimicamente inerte	Baixa proporção (relação superfície-volume)
Resistência a solventes orgânicos	Poucas membranas com elevada seletividade
Características superficiais únicas	Dispendiosos custos de capital e de reparações.
Menos probabilidade de contaminação por bactérias	Difícil uso em grande escala

Fonte: (Peyravi *et al.*, 2015)

Alves *et al.* (2013) propuseram a aplicação de micro e ultrafiltração como processos de purificação do biodiesel bruto e com adição de pequenas quantidades de água destilada (concentração de 0,1 e 0,2% em massa). Foram utilizadas membrana de ésteres de celulose plana para microfiltração com porosidade de 0,22 e 0,30 milímetros (Millipore, Irlanda) e membranas de ultrafiltração de polietersulfona com ponto de corte de 10 e 30 kDa (GE Osmonics, EUA). Os testes foram realizados em diferentes pressões de 1, 2 bar e 4 bar para membranas de microfiltração e ultrafiltração, respectivamente. Observaram que a utilização de maiores pressões bem como maiores tamanhos de poros permitiu maiores fluxos. No entanto, as membranas de microfiltração propostas não foram eficientes para reduzir o índice de glicerol livre. A membrana de ultrafiltração de 30 kDa, também não foi capaz de produzir um biodiesel purificado de acordo com a legislação internacional para conteúdo de glicerol livre. Entre as membranas analisadas, o limite do teor de glicerol (menos de 0,02% em massa)

foi obtido apenas com a membrana de ultrafiltração de 10 kDa. A adição de água ao biodiesel bruto melhorou a remoção de glicerol, também apresentou um adequado fluxo de permeado, que mostra que o processo de separação por membrana é uma alternativa adequada para a purificação de biodiesel.

Torres *et al.* (2017) avaliaram a utilização de membranas poliméricas hidrofóbicas de ultrafiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polissulfona (PSF) como materiais principais com massa molecular de corte de 7 kDa e 5 kDa, respectivamente. A membrana PVDF apresentou características de permeabilidade seletiva mais elevada em comparação com a PSF. O desempenho da membrana de PVDF foi melhorado quando 0,5% de água foram adicionadas à solução de biodiesel, atingindo fluxo de permeado de  $9,5 \text{ L (m}^2 \text{ h)}^{-1}$  e rejeição de 67,3% e 60,6% para glicerol livre e gliceróis totais, respectivamente, a temperatura de 30 °C. O fluxo de recuperação obtido foi notável após mais de 45 ciclos de permeação de biodiesel (aproximadamente 105 horas) verificada para a membrana de PVDF, indicando uma elevada estabilidade (solvente, bases e temperatura) e baixo incrustamento na membrana. Sob as mesmas condições de operação, a membrana de PSF mostrou um desempenho de separação inferior, com a rejeição de glicerol de 48%. Apesar do bom desempenho de separação das membranas, os valores obtidos de permeabilidade e seletividade precisariam ser melhorados, a fim de alcançar os valores adequados de glicerol livre e gliceróis totais no biodiesel especificado pelo padrão internacional.

Uma abordagem promissora para aumentar a permeação de fluxo é a introdução de partículas inorgânicas ou precursores moleculares hidrolisáveis, *in situ*, transferidos para os óxidos de metais para dopar solução conhecida como membranas compósitas orgânico-inorgânicas. As membranas que possuem partículas inorgânicas na sua matriz polimérica têm suas características melhoradas, tais como a resistência à incrustação, o aumento da hidrofilicidade, elevada seletividade e estrutura porosa (Peyravi *et al.* 2015).

Peyravi *et al.* (2015) produziram membranas resistentes a solventes poliméricos para a separação de glicerol livre em biodiesel bruto a uma temperatura de 25 °C e 5 bar de pressão. A fim de melhorar as propriedades e o desempenho da membrana de poliimida assimétrica (PI) nano-estrutural, nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs) funcionalizados foram adicionados à solução. A adição de MWCNTs às membranas de PI melhorou o fluxo de permeação de biodiesel, de  $0,48 \text{ kg m}^2$  para a membrana pura de PI chegando a  $1,76 \text{ kg m}^2$  para a membrana com maior porcentagem de MWCNTs. O tamanho médio do poro foi reduzido, enquanto a porosidade da superfície e hidrofilicidade foram aumentadas pela adição

de MWCNTs. Devido à presença de MWCNTs na estrutura da membrana de PI, a resistência química e térmica foi melhorada devido à limitação da mobilidade da cadeia polimérica. Os dados obtidos para a remoção de glicerol a partir da fase rica em biodiesel mostram que as membranas PI modificada com MWCNTs, em concentração menor que 1% em massa, mostraram uma remoção elevada de glicerol e uma remoção de 100% de glicerol foi obtida pela membrana de PI modificados contendo 1% de MWCNTs, sem declínio significativo no fluxo de permeado. A menor retenção de glicerol foi obtida para a membrana de PI modificada com 3% de MWCNTs, esse fato ocorreu pela superfície hidrofílica gerada pela maior adição de MWCTs. O *fouling* apresentado pelas membranas ainda se mostrou alto mesmo após a modificação e foi atribuído à elevada viscosidade da fase rica em biodiesel e a interação hidrofóbica entre a cadeia orgânica do biodiesel e a superfície hidrofóbica da membrana de PI.

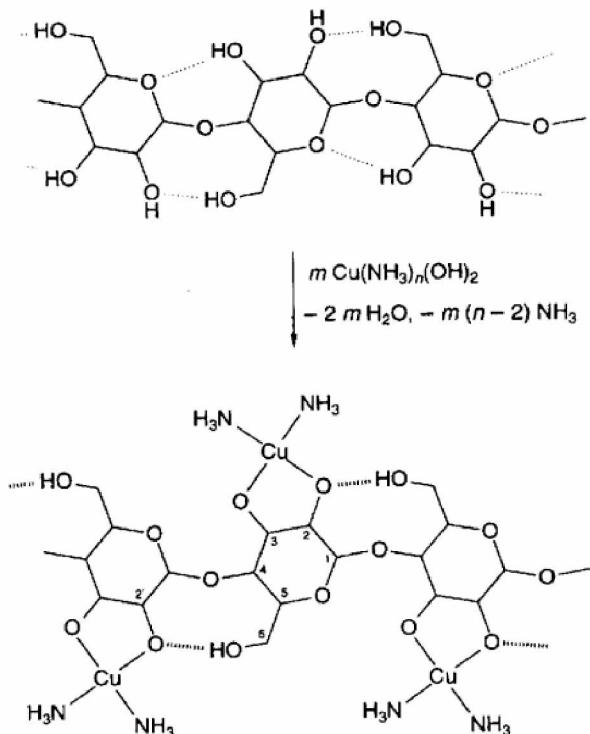
### **3.7.3 Membranas de celulose regenerada**

Os materiais à base de celulose revelaram ter extensas aplicações em processos de separação por membrana, embalagem de consumo, papel, entre outros, isso se deve à sua grande disponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade, biocompatibilidade e insolubilidade em solventes comuns (Liu & Zhang, 2009; Puspasari *et al.*, 2015). Normalmente, é muito difícil dissolver a celulose em solventes comuns, devido à forte ligação intra e intermolecular de hidrogênio (Puspasari *et al.*, 2015).

Os solventes geralmente utilizados para a fabricação de membranas de celulose são N-metilmorfolina-N-óxido, hidróxido de sódio/ureia e hidróxido de sódio/tioureia (Puspasari *et al.*, 2015), cloreto de lítio (LiCl) em N-dimetilacetamida, bem como líquido iônico para dissolver celulose à temperatura elevada (Liu & Zhang, 2009), hidróxido de tetraminocobre (II) e hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) (Souza *et al.*, 2015).

O mecanismo de dissolução propõe a realização de ligação coordenada entre íons de cobre e os grupos hidroxilas desprotonados nas posições C2 e C3 das unidades anidro glicosídica, Figura 23. A dissolução da celulose ocorre possivelmente por uma forte ligação coordenada dos cátions, nos quais os dois grupos OH desprotonados na posição C2 e C3 atuam como quelantes. Como demonstrado na Figura 23, os dois grupos NH<sub>3</sub> neste complexo podem ser ainda substituídos por outros dois grupos OH desprotonados da unidade glicosídica de outra cadeia que resulta na reticulação (Saalwächter *et al.*, 2000).

**Figura 23** – Parte do sistema de ligação de hidrogênio na celulose nativa e a sua alteração após ligação coordenada com íon de cobre(II) nos grupos OH desprotonados na posição C2 e C3 da unidade de anidro glicosídica.



Fonte: Saalwächter *et al.*, 2000; Burchard, 2008.

Em hidróxido de bis (etilenodiamino) cobre(II) os grupos amoníaco são substituídos por etilenodiamina que causam a desprotonação, mas a ligação coordenada dos oxigênios aniónicos da posição C2 e C3 do anel glicosídico não ocorrem. A solvatação neste caso ocorre provavelmente devido às interações coulômbicas entre as cargas negativas dos anéis glicosídicos e a separação entre cadeias promovida pela interação com os íons positivos de cobre (II). Este fato pode diminuir a retenção de cobre na membrana uma vez que estes íons não são ligados por coordenação e possivelmente podem ser removidos com maior facilidade. Este aspecto é importante na produção de membranas visando menor quantidade de cobre (Saalwächter *et al.*, 2000).

As propriedades dos filmes celulose regenerada (CR) estão intimamente relacionadas à sua estrutura e morfologia, que são controladas principalmente por condições de coagulação, natureza coagulante e mecanismo de coagulação. Além disso, a informação sobre as condições de coagulação é muito importante na indústria da celulose. Portanto, muitas tentativas foram realizadas investigando o processo de coagulação/regeneração para projetar a

morfologia e as propriedades desejadas dos filmes CR. Estudos feitos com base na viscosidade e processo de cupramônio, que ainda ocupa uma posição exclusiva na preparação de produtos comerciais de algodão ou celuloses de madeira sob a forma de películas e fibras (Zhang *et al.*, 2005).

No método do cupramônio, os processos de coagulação/regeneração são muito complicados, tais como a coagulação aquosa/regeneração ácida, a coagulação alcalina aquosa/regeneração ácida tem sido adotada para formação de fibras e filmes. Filmes com uma morfologia relativamente densa coagulada na direção transversal e um tamanho de poro relativamente grande com alguma estrutura de gradiente na distribuição de tamanho de poro são obtidos (Zhang *et al.*, 2005).

Neste trabalho, as membranas de CR foram produzidas utilizando celulose extraída da casca do amendoim e testadas para os processos de separação de glicerol do biodiesel bruto. Visando obter um biodiesel dentro das especificações da ANP utilizando membranas obtidas de fontes renováveis.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e materiais.

Foi utilizado ácido sulfúrico (98%, Vetec), ácido acético glacial (99,7%, Synth), ácido clorídrico (36%, Vetec), anidrido acético (98%, Vetec), álcool etílico (95%, Impex Brasil), álcool metílico (99,8%, Vetec), cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (Sigma-Aldrich), hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) (etenodiamina cúprica) (Dinâmica), clorito de sódio (Sigma-Aldrich), hidróxido de potássio (85%, Synth), hidróxido de sódio (Vetec), periodato de sódio (Synth), bicarbonato de sódio (Neon), iodeto de potássio (99%, Vetec), amido solúvel (Synth), óleo de soja refinado comercial (ABC de minas), dióxido de silício puro, tanino catiônico obtido da TANAC/Brasil na forma de pó, as poliacrilamidas na forma de gel foram obtidas da empresa Reluz Chemicals Ltda.

### 4.2 Caracterização da casca de amendoim

#### 4.2.1 Determinação do teor de extractivos solúveis em água/etanol

Pesou-se 5,000 g de amostra que foram submetidas a uma extração em um extrator soxhlet utilizando-se 250,00 mL de uma mistura de água/etanol (1:1, v/v) por um período de 50 horas, conforme norma TAPPI T204 cm-97 modificada.

Este procedimento foi realizado a fim de se remover os extractivos solúveis nesta mistura de solventes, em triplicatas. Determinou-se o conteúdo de extractivos com base na diferença em massa da amostra seca antes e após o processo de extração, como mostra a Equação 1.

$$Teor\ de\ extractivos\ \% = \left( \frac{m_a - m_b}{m_b} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Na qual:

$m_a$  = a massa (g) de amostra antes da extração

$m_b$  = a massa (g) de amostra seca após a extração

#### **4.2.2 Lignina Klason**

O teor de lignina da casca do amendoim bruta foi quantificado através da determinação do teor de Lignina Klason e lignina solúvel. A lignina Klason consiste no tratamento da amostra com ácido sulfúrico (72% m/v). Na determinação da lignina os polissacarídeos são removidos por hidrólise deixando como resíduo a lignina (D'Almeida, 1988).

Para a obtenção da lignina Klason (ou lignina insolúvel em ácido) da casca do amendoim, foi seguido o procedimento padrão TAPPI 222 om-98 (Vieira *et al.*, 2007). Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina e consiste no tratamento da amostra, livre de extractivos, com ácido sulfúrico (72%). O ácido dissolve a fração polissacáridica, deixando como resíduo a lignina. O procedimento é descrito a seguir e foi realizado em triplicata. Transferiu-se aproximadamente 1,00 g da casca do amendoim, para um balão na qual foram adicionados 30,00 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,00 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação e, consequentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado. O filtrado foi reservado para a determinação da lignina solúvel. O funil foi lavado com 500,00 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo e determinação da lignina Klason.

#### **4.2.3 Lignina solúvel**

Para a obtenção da lignina solúvel da casca do amendoim foi seguido o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986). A um balão volumétrico de 25 mL adicionaram-se 2,00 mL do filtrado anteriormente reservado e completou-se com água destilada. A seguir, em um espectrofotômetro ultravioleta-visível registrou-se a absorbância em 215 e 280 nm da solução resultante. Para o cálculo da concentração de lignina solúvel, os valores de absorbância obtidos foram aplicados na Equação 2:

$$C_{LC} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300} \quad (2)$$

Na qual:

$C_{LS}$  = concentração em  $\text{g L}^{-1}$  de lignina na amostra;

$A_{215}$  = absorbância da solução a 215 nm;

$A_{280}$  = absorbância da solução a 280 nm.

A Equação 2 foi obtida pela resolução simultânea das Equações 3 e 4 (Vilar *et al.*, 2014):

$$A_{280} = 0,68 F + 18 S \quad (3)$$

$$A_{215} = 0,15 F + 70 S \quad (4)$$

Na qual:

$A_{280}$  = absorbância a 280 nm;

$A_{215}$  = absorbância a 215 nm;

$F$  = concentração de furfural ( $\text{g L}^{-1}$ );

$S$  = concentração de lignina solúvel ( $\text{g L}^{-1}$ );

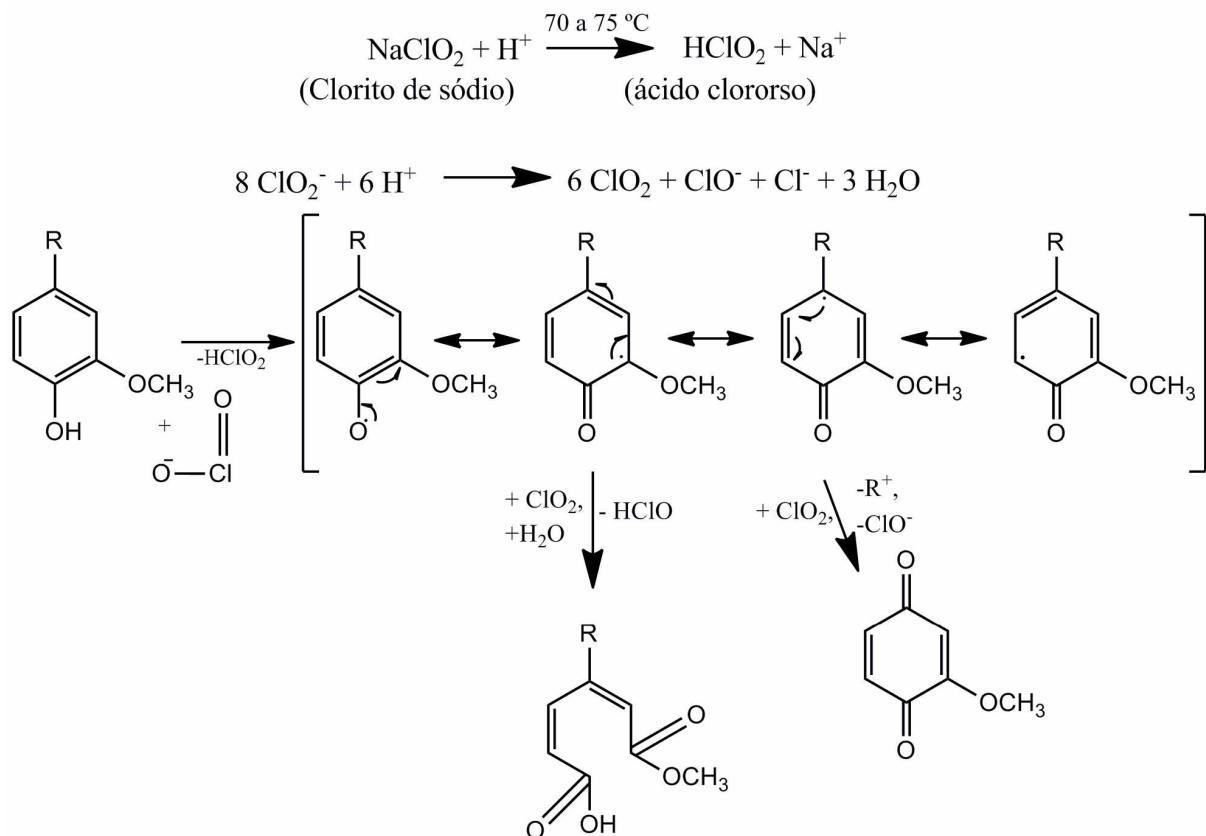
0,68 e 0,15 são as absorvidades molares de furfurais a 280 e 215 nm, respectivamente; e

18 e 70 são as absorvidades molares de lignina solúvel a 280 e 215 nm, respectivamente.

#### 4.2.4 Obtenção da holocelulose

Para determinação da celulose foi utilizado o método do clorito ácido em que se determina primeiramente a holocelulose que é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses (A e B). Este processo de deslignificação utilizando o clorito de sódio está baseado na reação de degradação oxidativa da lignina, conforme mostrado na Figura 24.

**Figura 24** – Degradção oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro.



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010; Adaptado de Nie *et al.*, 2014

Para determinação da holocelulose foi seguido o procedimento padrão TAPPI 235 cm-00 (Vieira *et al.*, 2007). O procedimento para obtenção da holocelulose é descrito a seguir: 5,00 g da casca do amendoim foram colocados em um balão e adicionaram-se 100,00 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e adicionaram-se 2,00 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionaram-se novamente 2,00 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

#### 4.2.5 Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose

A celulose distingue-se analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos. A extração sucessiva da holocelulose com hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam verdadeiramente a fração de hemiceluloses da casca do amendoim. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5% é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24% é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose (Morais *et al.*, 2005).

O teor de celulose da casca do amendoim foi determinado de acordo com o procedimento adaptado de Vieira *et al.* (2007), como segue: transferiram-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250,00 mL, adicionaram-se 100,00 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação com a celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,00 mL de solução de KOH (5%) e, em seguida, com 100,00 mL de água destilada. Recolheu-se o filtrado em um erlenmeyer de 1L e o precipitou com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e, posteriormente, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em estufa a 80 °C por 6 horas, resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250,00 mL. O mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizaram-se 25,00 mL de solução de KOH (24%), 50,00 mL de água destilada, 25,00 mL de ácido acético (10%) e 100,00 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em estufa a 80 °C por 6 horas,

resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose B.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, lavou-se sucessivamente o resíduo fibroso assim obtido, com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro e, em seguida, lavou-o com 50,00 mL de acetona. O funil com o resíduo foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

A hemicelulose A utilizada nas sínteses de hemicelulose catiônica e a celulose utilizada para a síntese do sulfato de acetato de celulose foram obtidas pelo método descrito acima de obtenção de hemiceluloses e celulose.

### **4.3 Sínteses dos polieletrólitos**

#### **4.3.1 Síntese das hemiceluloses catiônicas**

A síntese da hemicelulose catiônica foi realizada a partir da hemicelulose A da casca do amendoim segundo Landin *et al.*, 2013: em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 0,50 g de hemicelulose A (0,0076 mol de grupo OH) e 5,00 mL de água destilada e deixou-se agitando a 60 °C por 30 minutos. Em seguida, adicionaram-se 0,70 g de NaOH, sob agitação por 20 minutos, posteriormente adicionou-se o ETA (na proporção igual a 3 de ETA/OH<sub>hidroxila</sub> das hemiceluloses, considerando unidades de xilose para as hemiceluloses, portanto, 2 mols de OH para 1 mol de xilose) e deixou-se sob agitação por 30 minutos. Após, adicionaram-se 1,10 g de NaOH e manteve-se o meio reacional sob agitação a 60 °C por 5 horas. Ao final, o meio reacional foi resfriado, neutralizado com HCl e as hemiceluloses catiônicas foram precipitadas com etanol 98% e filtrada em funil de placa porosa. O composto obtido foi redissolvido em água e reprecipitado em etanol 98% a fim de retirar sais de amônio que ainda se encontravam presentes em solução.

##### **4.3.1.1 Determinação do Grau de Substituição (Gs) para a hemicelulose catiônica.**

O cálculo do grau de substituição (GS) é realizado através da quantidade de nitrogênio e carbono, que os derivados catiônicos das hemiceluloses possuem, obtidos através da análise

elementar dos mesmos de acordo com a Equação 5 descrita abaixo (Ren *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2017):

$$GS = \frac{(60 \cdot \%N)}{(14 \cdot \%C - 72 \cdot \%N)} \quad (5)$$

Na qual:

%N = porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar;

%C = porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 = massa molar de carbonos da molécula de xilose;

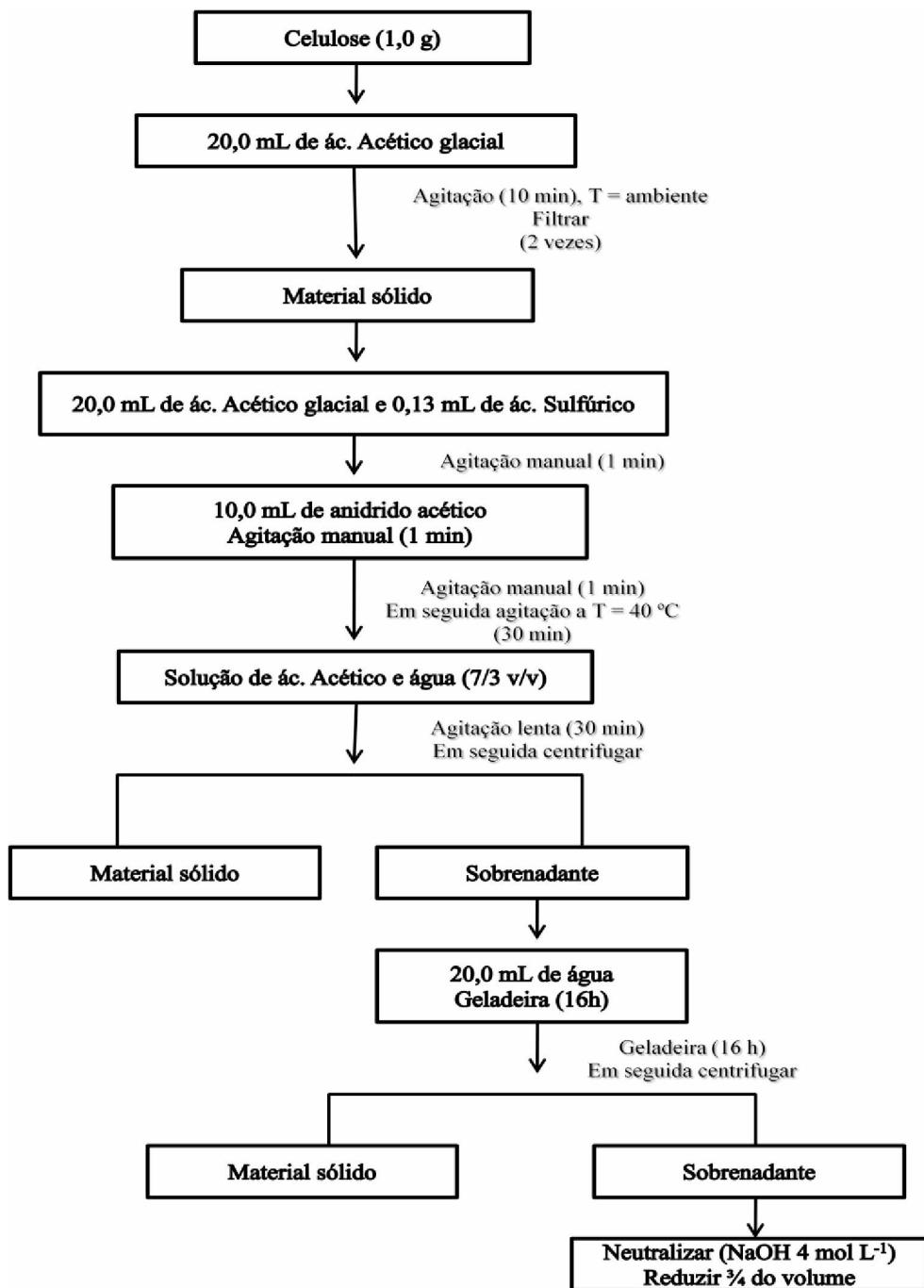
14 = massa molar de nitrogênio presente no grupo substituinte catiônico; e

72 = massa molar de carbonos do grupo substituinte catiônico.

#### **4.3.2 Síntese do sulfato de acetato de celulose**

A síntese do sulfato de acetato de celulose foi realizada a partir da celulose extraída da casca do amendoim segundo Nascimento *et al.*, 2012 (Figura 25): aproximadamente 1,00 g de celulose e 20,00 mL de ácido acético glacial foram agitados a temperatura ambiente por 10 minutos. Realizou-se este procedimento mais uma vez. Após este primeiro tratamento o resíduo foi imerso em uma mistura contendo 20,00 mL de ácido acético glacial e 0,13 mL de ácido sulfúrico concentrado sendo agitada manualmente por 1 minuto. Em seguida, adicionaram-se à mistura 10,00 mL de anidrido acético concentrado agitando manualmente por 1 minuto. O sistema foi então agitado por 30 minutos a 40 °C. No final deste tempo, adicionaram-se à mistura uma solução de ácido acético glacial em água (7/3 v/v) e agitou-se a mistura lentamente por 30 minutos. A mistura foi centrifugada para separar o resíduo que não reagiu (material sólido) do sobrenadante. Adicionaram-se lentamente 20,00 mL de água ao sobrenadante colocando-o na geladeira por 16 h. O acetato de celulose formado (material sólido) foi separado por centrifugação e neutralizou-se o sobrenadante com uma solução de NaOH 4 mol L<sup>-1</sup>. Após a neutralização, reduziu-se o volume do sobrenadante a ¾ do volume original e deixou-o em repouso para que ocorresse a formação do precipitado. Este precipitado foi lavado utilizando álcool etílico para retirar todo o acetato de sódio produzido durante a síntese. Todos os precipitados formados foram secos na estufa a 80 °C por 6 horas.

**Figura 25 – Esquema da sulfoacetilação direta da celulose da casca de amendoim.**

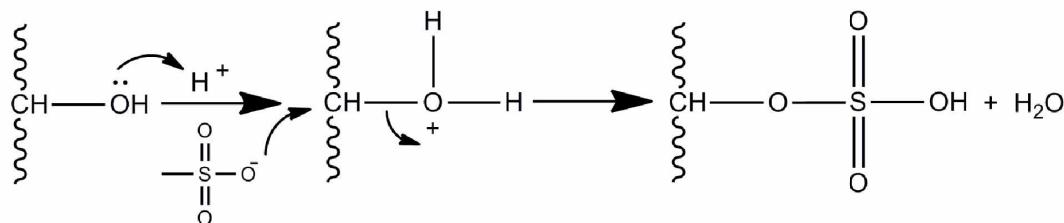


Fonte: a autora

Os mecanismos propostos para as reações de sulfatação e acetilação da celulose, que dão origem ao derivado sulfoacetilado são apresentados nas Figuras 26 e 27. Segundo Nascimento (2010), o mecanismo de esterificação é dividido em duas etapas. Primeiro ocorre a esterificação da celulose com ácido sulfúrico, visto que através de resultados experimentais obtidos na literatura para o derivado sulfoacetilado, aproximadamente 80% do ácido sulfúrico foi encontrado esterificado à celulose no primeiro minuto da reação. Então, uma reação de

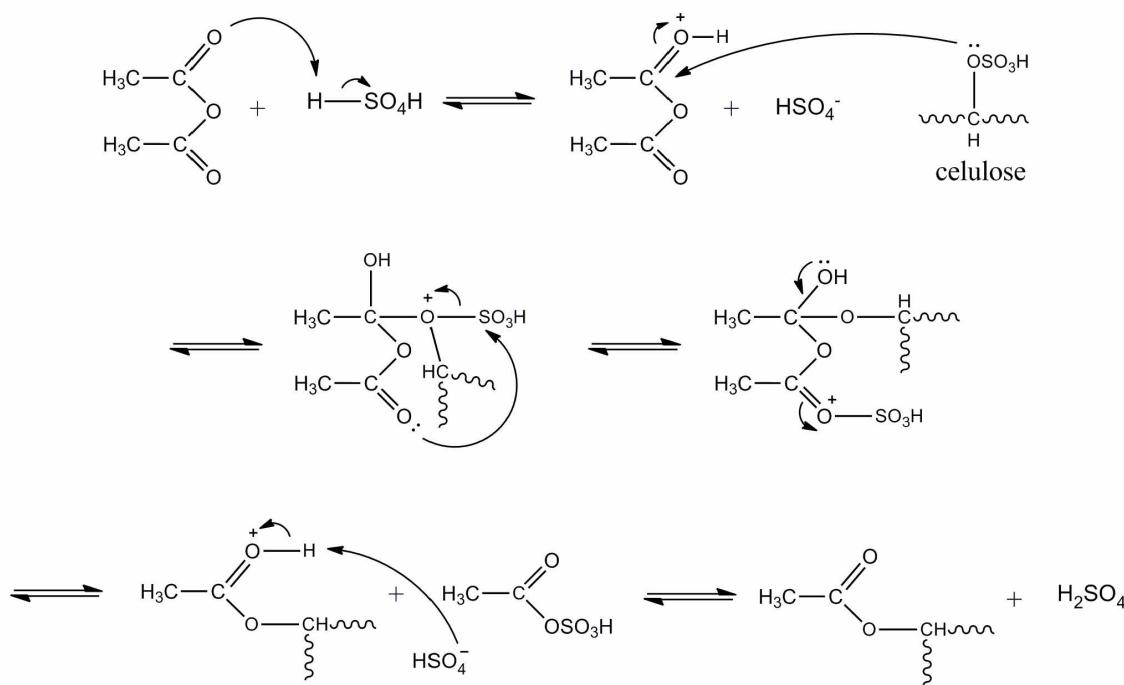
transesterificação deve ocorrer, sendo os grupos sulfatos parcial e lentamente substituídos por grupos acetatos. O grau de sulfatação então diminui à medida que o grau de acetilação aumenta até que o sulfato de acetato de celulose torna-se solúvel em ácido acético.

**Figura 26** – Mecanismo para a reação de sulfatação da celulose.



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

**Figura 27** – Mecanismo para a reação de acetilação da celulose.



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

#### 4.3.2.1 Determinação do grau de substituição do SAC

O grau de substituição de grupos acetila (GSacet) foi determinado através de uma titulação ácido-base (Rodrigues Filho *et al.*, 2008). Adicionaram-se 5,00 mL de NaOH (0,25 mol L<sup>-1</sup>) e 5,00 mL de etanol a 0,1000 g de sulfato de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionaram-se 10,00 mL de ácido clorídrico (0,25 mol L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida, a solução foi titulada com NaOH, previamente padronizado com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)]M \cdot 100}{m_{AC}} \quad (6)$$

Na qual, o %GA é a porcentagem de grupos acetila,  $Vb_i$  é o volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo,  $Vb_t$  é o volume de hidróxido de sódio obtido na titulação,  $\mu_b$  é a molaridade do hidróxido de sódio,  $V_a$  é o volume de ácido clorídrico adicionado,  $\mu_a$  é a molaridade do ácido clorídrico, M é a massa molar dos grupos acetila e  $m_{AC}$  é a massa de acetato utilizada.

O cálculo da porcentagem de grupos sulfônicos (%G<sub>SO<sub>3</sub>Na</sub>) foram realizado através da quantidade de enxofre do derivado sulfatado, obtidos através da análise elementar dos mesmos de acordo com as Equações 7 descrita abaixo:

$$(\%G_{SO_3Na}) = \frac{103}{32} \cdot \%S \quad (7)$$

Na qual, 103 corresponde a massa molar do grupo SO<sub>3</sub>Na; 32 corresponde a massa molar do elemento enxofre e %S corresponde a quantidade de enxofre obtidos pela análise elementar.

O cálculo do grau de substituição de grupos sulfatos (GS<sub>sulf</sub>) e grupos acetilados (GS<sub>acet</sub>) foram obtidos pela resolução simultânea das Equações 8 e 9, que relacionam o cálculo do GS do material sulfonado e acetilado e a porcentagem de grupos SO<sub>3</sub>Na presentes na estrutura.

$$GS_{sulf} = \frac{(162 + 42 GS_{acet}) \cdot \%G_{SO_3Na}}{10300 - 102 \cdot \%G_{SO_3Na}} \quad (8)$$

$$GS_{acet} = \frac{(162 + 102 GS_{sulf}) \cdot \%GA}{4300 - 42 \%GA} \quad (9)$$

Na qual, a constante 162 corresponde à massa molar da celulose, 42 corresponde a massa molar do grupo acetil menos a massa molar do hidrogênio substituído, 102 corresponde a massa molar do grupo  $\text{SO}_3\text{Na}$  menos a massa molar do hidrogênio substituído e 4300 corresponde a massa molar do grupo acetil vezes 100, 10300 corresponde a massa molar do grupo  $\text{SO}_3\text{Na}$  vezes 100.

#### **4.3.3 Análise Elementar**

As amostras de HC e SAC foram previamente secas à temperatura de 60 °C e 80 °C, respectivamente. A determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram realizados em um equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments.

#### **4.4 Polieletrólitos comerciais**

O tanino catiônico – Tanfloc SG – foi obtido comercialmente na forma de pó. O tanino catiônico neste estudo foi utilizado como coagulante principal para o tratamento do efluente de biodiesel.

As poliacrilamidas na forma de gel foram obtidas comercialmente. As poliacrilamidas testadas neste estudo como auxiliares de flocação foram as poliacrilamidas aniônicas, catiônicas e não-iônicas.

#### **4.5 Produção e purificação de biodiesel**

O biodiesel foi obtido a partir do óleo de soja refinado comercial, por uma reação de transesterificação alcalina utilizando uma razão molar de 1:6 óleo:álcool, álcool metílico P.A e como catalisador, hidróxido de potássio P.A na proporção de 1,0 % (m/m). Primeiramente, foi preparado o metóxido de potássio, que consiste na mistura do álcool metílico com o KOH em agitação constante até a homogeneização completa. Posteriormente, esse metóxido de potássio foi adicionado ao óleo de soja, sob agitação constante à 45 °C por 50 minutos para ocorrer a reação de transesterificação (Knothe *et al.*, 2006). Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases. Após 30 minutos em repouso, observaram-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e a outra mais escura e mais densa, rica em glicerina. A partir do processo de

decantação, a glicerina foi recolhida e armazenada como subproduto do biodiesel. A purificação do biodiesel foi realizada através de duas metodologias:

- a) O processo de purificação do biodiesel por lavagem úmida foi realizado por meio de sucessivas lavagens com água destilada à 40 °C até que o pH final do biodiesel estivesse neutro (pH 7). Foi utilizada, em média, 3,0 L de água para cada 500 mL de biodiesel. A água de lavagem foi reservada para posteriores testes de tratamento por floculação.
- b) O processo de purificação do biodiesel por separação com membranas foi realizado com o biodiesel bruto. Após a separação da glicerina decantada o biodiesel foi então submetido ao processo de filtração utilizando membranas para promover a purificação.

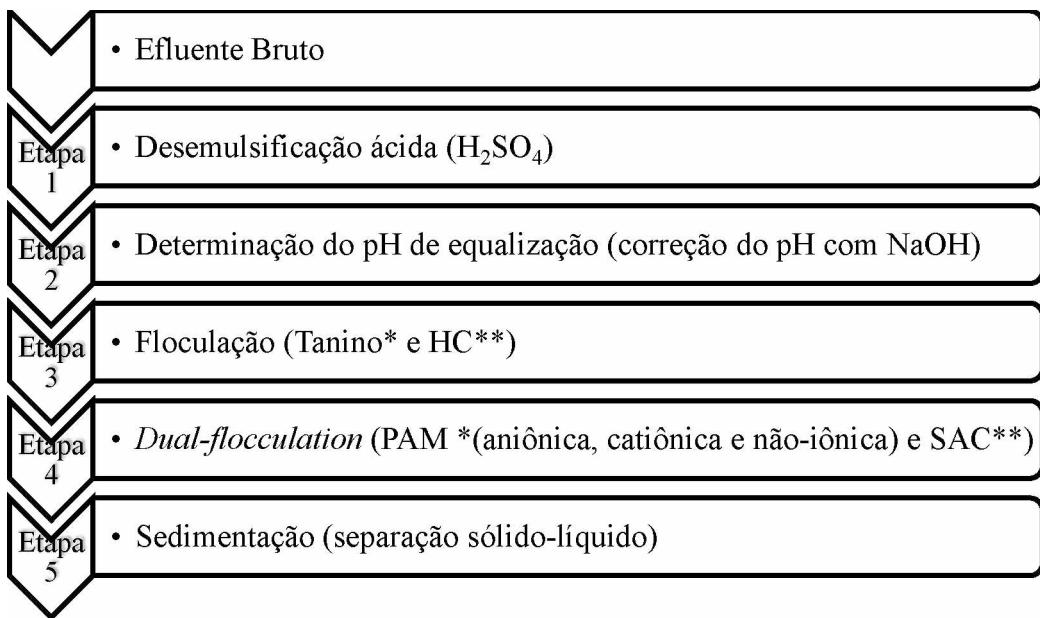
#### **4.6 Tratamento dos efluentes de biodiesel**

Os ensaios de tratamento das águas de lavagem do biodiesel, ou seja, dos efluentes de biodiesel, foram realizados com dois tipos, ambos produzidos pelo método de transesterificação a partir de óleos vegetais. O efluente produzido em laboratório (EFLUL) a partir da rota de transesterificação, utilizando óleo de soja comercial, metanol e KOH, segundo metodologia descrita no item 4.5.

O efluente industrial (EFLUI) foi obtido de uma empresa produtora de biodiesel situada no estado de Goiás/Brasil. O efluente industrial foi recolhido diretamente do tanque de armazenamento de efluente da indústria. Os experimentos de tratamento foram otimizados utilizando o efluente de biodiesel obtido em laboratório e a melhor condição foi aplicada para o efluente de biodiesel industrial, a fim de comparação dos dois efluentes, para se obter a real eficiência dos polímeros como floculantes.

O tratamento dos efluentes consiste basicamente em cinco etapas investigativas que determinam a metodologia do tratamento, conforme apresentada na Figura 28.

**Figura 28** – Esquema das etapas de tratamento do efluente de biodiesel.



\* Polieletrolitos comerciais e \*\* Polieletrolitos sintetizados

Fonte: a autora.

#### 4.6.1 Desemulsificação ácida

A desemulsificação ácida foi realizada para promover a separação de biodiesel e óleos residual presentes no efluente de biodiesel por meio da protonação ácida. Os efluentes foram acidificados por adição de ácido sulfúrico concentrado até obtenção de pH 2,0 - 2,5, sob agitação por 1 hora, para garantir a protonação completa. Em seguida, o efluente foi transferido para um funil de decantação por 30 minutos. Após o processo de decantação, obteve-se a fase oleosa, devidamente separada e armazenada e a fase aquosa que foi reservada para posterior tratamento.

#### 4.6.2 Condições de tratamento

Os ensaios foram feitos através do teste de jarros para determinar a melhor dosagem de floculante, valor de pH apropriado e tempo de sedimentação. O equipamento “*Jar Test*” da Policontrol/Brasil, contendo 6 jarros de 2 litros e agitação independente, foi utilizado para o tratamento físico-químico do efluente.

Para os ensaios listados abaixo foram utilizados para todos os testes: volume de efluente de 2,0 L, velocidade de agitação para o ajuste do pH equalização de 80 rpm e para adição de polieletrólico foi utilizada velocidade de 30 rpm.

As medidas de pH das amostras foram realizadas utilizando um pHmetro (Edge), calibrado diariamente com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10, conforme orientações do manual do equipamento. Os índices de turbidez foram determinados utilizando um turbidímetro (2100p turbidimeter Hach), calibrado diariamente conforme orientação do manual do equipamento.

#### ***4.6.2.1 pH ótimo de equalização***

Os primeiros ensaios foram realizados para determinação do pH ótimo de equalização no qual após adição de floculante ocorria flocação do efluente de biodiesel. Os valores de pH foram ajustados utilizando uma solução de hidróxido de sódio (10% m/v). A faixa avaliada de pH de equalização foi de 10 a 12 com agitação de 80 rpm.

#### ***4.6.2.2 Dosagem ótima de floculante***

Com a finalidade de determinar o ponto ótimo de flocação do tanino catiônico ou hemicelulose catiônica, após o ajuste do pH de equalização, foram realizados testes de jarros variando a dosagem de floculante em função dos pHs pré-estabelecidos em 9, 8, 7 e 6. O floculante foi adicionado sob agitação de 30 rpm durante 5 minutos. Após a adição total do coagulante o efluente foi transferido para cones Imhoff e deixado em repouso por 30 minutos. Posteriormente, foi medido o volume de lodo formado e retirada uma amostra de efluente para medida do índice de turbidez.

#### ***4.6.2.3 Influência da hemicelulose catiônica no tratamento.***

A hemicelulose catiônica foi avaliada como floculante catiônico para o efluente do biodiesel e como auxiliar na flocação. A forma de aplicação da HC como auxiliar de flocação foi avaliada nas condições de adição separada ou pré-mistura. Com o intuito de avaliar a contribuição da hemicelulose catiônica na flocação do efluente foram realizados

testes nas proporções de T/HC: 0:1 (T0/HC100), 1:3 (T25/HC75), 1:1 (T50/HC50), 3:1 (T75/HC25) e 1:0 (T100/HC0).

#### **4.6.2.4 Natureza dos polieletrólitos para dual-flocculation.**

A fim de estudar a influência da adição de um segundo polieletrólito no tratamento do efluente de biodiesel, testaram-se polieletrólitos de diferentes cargas, catiônica, aniônica e não-iônica, com o objetivo de se melhorar o tratamento. Os polieletrólitos testados foram: poliacrilamida catiônica, poliacrilamida aniônica e poliacrilamida não-iônica.

Após o ajuste de pH de equalização e dosagem ótima de floculante, as condições que apresentaram menor índice de turbidez e volume de lodo formado, foi adicionado 1,0 mL na proporção de 0,1% (m/v) do segundo polieletrólito com diferentes cargas. Após a adição o efluente foi deixado sob agitação de 30 rpm por 1 minuto. Em seguida, o efluente foi transferido para cones Imhoff e deixado em repouso por 30 minutos para medida do índice de turbidez e o volume de lodo formado.

A característica da carga da poliacrilamida que apresentou melhores resultados foi adotada como polieletrólito de referência e um polieletrólito de fonte renovável, apresentando a mesma característica de carga, o sulfato de acetato de celulose foi estudado para atuação na *dual-flocculation*.

Visando propor um processo de tratamento todo a partir de fontes renováveis foi testada a utilização do SAC em substituição a A-PAM no sistema *dual-flocculation*, por meio da comparação da eficiência do polieletrólito de fonte renovável com o polieletrólito comercial.

As eficiências das remoções de turbidez e volume de lodo foram calculadas utilizando a Equação 10. Desta forma pode-se ter a contribuição real da remoção de turbidez causada pela utilização dos floculantes secundários.

$$Ef = \frac{\left( \frac{Turb_{T/HC} - Turb_{\frac{HC}{A-PAM} \text{ ou } SAC}}{Turb_{T/HC}} \right) * 100}{(10)}$$

Na qual,  $Turb_{T/HC}$  é a turbidez do efluente com a aplicação do floculante primário T/HC,  $Turb_{\frac{HC}{A-PAM} \text{ ou } SAC}$  é a turbidez do efluente para a mesma proporção de T/HC após a adição A-PAM ou SAC.

#### **4.6.3 Caracterização físico-química do efluente**

##### **4.6.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A demanda química de oxigênio dos efluentes foram realizadas por oxidação química da matéria orgânica presente na amostra em meio ácido. Utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (excesso), dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) como agente oxidante e sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) como catalisador, descrito em Standard Methods, 20<sup>a</sup> ed (Apha, 1998).

##### **4.6.3.2 Sólidos suspensos totais (SST)**

Os sólidos em suspensão totais foram determinados gravimetricamente segundo procedimento descrito em Standard Methods, 22 ed. (Apha, 2012). Baseado na secagem de um determinado volume de material a 105 °C, em uma cápsula de porcelana, durante um período de 14 horas ou até massa constante utilizando estufa, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou massa constante.

##### **4.6.3.3 Óleos e graxas**

As análises de óleos e graxas utilizaram-se o método gravimétrico de extração por *n*-hexano para análise em águas, conforme descrito em Standard Methods, 20<sup>a</sup> ed (Apha, 1998). Nesta determinação de óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas se determina quantitativamente a substância solúvel em um solvente. Isto quer dizer que são consideradas qualquer tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatiliza durante a evaporação.

#### **4.7 Caracterizações físico-química dos polieletrólitos**

##### **4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foram feitas pastilhas de acetato de celulose utilizando-se KBr na proporção de 1/100 m/m. Os experimentos foram realizados em um aparelho de Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IRPrestige-21. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4,0  $cm^{-1}$ .

#### **4.7.2 Análise Termogravimétrica (TG)**

A análise de estabilidade térmica por perda de massa com a temperatura foi feita em um equipamento Shimadzu DTG-60H. Os polieletrólitos e o lodo obtido da floculação foram aquecidos até 500 °C na velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

#### **4.7.3 Determinação da Viscosidade intrínseca dos polieletrólitos**

A viscosidade intrínseca ( $\eta_{int}$ ) dos polímeros – tanino catiônico, HC, SAC e A-PAM – foi obtida a partir do tempo de escoamento de 10 mL das soluções diluídas dos polímeros utilizando um viscosímetro de Ostwald (Sperling, 1992; Knaus & Bauer-Heim, 2003) mantido em banho termostatizado a 25 °C. Água deionizada, solvente comum para todos os polímeros, foi utilizada para a preparação de soluções poliméricas de 0,005 g mL<sup>-1</sup>. A viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta, que permite encontrar a viscosidade intrínseca por um único ponto (Equação 11) (Delpech *et al.*, 2007):

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}) / C)} \quad (11)$$

Na qual,  $\eta_{int}$  é a viscosidade intrínseca,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica ( $\eta_{sp} - 1$ ) e  $\eta_{rel}$  é a viscosidade relativa ( $t$  (tempo de escoamento da solução)/  $t_0$  (tempo de escoamento do solvente)) e  $C$  é a concentração da solução.

#### **4.8 Purificação do biodiesel com membranas de celulose regenerada**

##### **4.8.1 Produção de membranas de celulose regenerada**

As membranas de celulose regenerada (M-CR) foram obtidas a partir da celulose extraída da casca do amendoim, segundo adaptação do procedimento de Souza *et al.* (2015): aproximadamente 1,00 g de celulose e 8,30 mL de água foram agitados à temperatura ambiente por 10 minutos, em seguida foram adicionados 25,0 mL de hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) (nome comercial cuproetilenodiamina) e deixou-se sob agitação por 10 minutos. Após esse período, a solução foi purgada com gás nitrogênio por 20 min. A

solução foi vedada e submetida à agitação por 6 horas. Então, a solução foi espalhada em uma placa de vidro utilizando um espalhador da marca TKB Erichsen e mantida à temperatura controlada de 23 °C e umidade de 40 % para evaporação. A evaporação foi acompanhada pela perda de massa do sistema. Após uma perda de massa correspondente a 9% da massa da solução, o sistema foi imerso, por duas vezes consecutivas, em uma solução de ácido clorídrico (1,0 mol L<sup>-1</sup>) por 15 minutos cada imersão. Em seguida, as membranas foram colocadas em um banho com água destilada, por 20 minutos com trocas sucessivas, por 4 vezes, para retirada do excesso de ácido. Após esse processo as membranas foram secas com papel absorvente, para retirada do excesso de água e deixadas em acetona por no mínimo 30 minutos ou até a utilização das mesmas no processo de filtração. Foi testado como aditivo para formação de poros o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) (sílica) puro, triturado e peneirado utilizando uma peneira de 60 mesh. As membranas de CR puras e com adição de dióxido de silício (M-CR-Si) foram analisadas, e além da composição, as membranas também foram estudadas de acordo com a espessura, conforme apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4** – Membranas de celulose regenerada com dióxido de sílio.

Material	Espessura (mm)	Celulose (g)	Sílica (g)
M-CR-0,05	0,043±0,002	1,0	-
M-CR-0,08	0,082±0,010	1,0	-
M-CR-0,1	0,115±0,008	1,0	-
M-CR-Si2-0,05	0,047±0,002	1,0	0,02
M-CR-Si2-0,08	0,086±0,010	1,0	0,02
M-CR-Si2-0,1	0,106±0,006	1,0	0,02
M-CR-Si5-0,05	0,05±0,003	1,0	0,05
M-CR-Si5-0,08	0,074±0,006	1,0	0,05
M-CR-Si5-0,1	0,100±0,006	1,0	0,05

Fonte: a autora

#### 4.8.2 Caracterização das membranas

##### 4.8.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização das análises de MEV as membranas foram secas em estufa à temperatura de 60 °C por 24 horas e, em seguida, transferida para um dessecador, onde foram mantidas até a análise. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e analisadas quanto à superfície e secção transversal obtidas por fratura em nitrogênio líquido. A morfologia da superfície e secção transversal das membranas foram avaliadas por

microscopia eletrônica de transmissão em um microscópio Jeol JEM-1200 Ex II, operando a 15 kV. Este experimento foi realizado no laboratório de microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

#### **4.8.3 Filtração de biodiesel**

Os experimentos de filtração com membranas foram realizados utilizando biodiesel produzido por transesterificação em meio básico. Os ensaios foram realizados com biodiesel à 40 °C e em duas pressões transmembranas diferentes, 1 e 2 bar.

O experimento de filtração de biodiesel foi realizado em sistema com fluxo perpendicular, área da membrana de 15,9 cm<sup>2</sup>, e o sistema com uma pressão constante (1 e 2 bar). O fluxo foi determinado através do volume permeado usando a Equação 12 (Chakrabarty *et al.*, 2008).

$$J_B = \frac{V}{A\Delta t} \quad (12)$$

Na qual,  $J_B$  é o fluxo de biodiesel permeado (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume permeado (L),  $A$  é a área da membrana (m<sup>2</sup>) e  $\Delta t$  é o tempo permeado (h).

##### **4.8.3.1 Glicerina livre**

A determinação da glicerina livre (GL) foi realizada conforme procedimento descrito por Gomes *et al.* (2015): o procedimento, pelo método iodométrico com ácido periódico, para determinar a glicerina livre consistiu em tomar-se uma amostra de 3,00 g de biodiesel, em um funil de separação de 250 mL. Adicionaram-se 20,00 mL de água destilada e 0,50 mL de ácido sulfúrico (1:4, v/v), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionaram-se 50,00 mL de solução de periodato de sódio 5,50 g L<sup>-1</sup> deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se 4,00 g de bicarbonato de sódio e 1,50 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida, adicionaram-se 3 gotas de solução de

amido (1%, m/v), continuou-se a titulação até a viragem, ou seja, quando a solução ficou incolor.

O cálculo foi baseado na expressão abaixo (Equação 13):

$$GL = \frac{[(Vb - Vs) \cdot T \cdot 0,1]}{m} \quad (13)$$

Na qual, GL é a glicerina livre, V<sub>b</sub> é o volume (mL) da solução de arsenito consumido na titulação do branco, V<sub>s</sub> é o volume (mL) da solução de arsenito consumido na titulação da amostra, T é o título da solução de arsenito de sódio e m é massa (g) da amostra do biodiesel.

As membranas que obtiveram porcentagem de glicerina próxima às estabelecidas pela legislação da ANP (0,02%) tiveram suas médias e 95% de intervalo de confiança calculados, bem como a qualidade das membranas foram comparadas entre si utilizando o teste de Fisher.

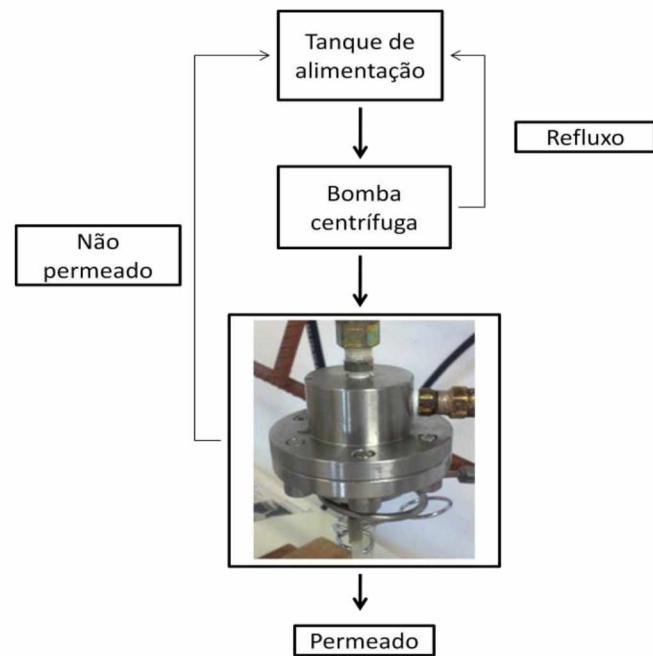
#### **4.8.3.2 Rejeição de proteínas e determinação do ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)**

A rejeição de proteína foi realizada utilizando uma solução de Tripsina de massa molecular de 20 kDa. A solução foi preparada individualmente na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> com fluxo de permeado da solução protéica a pressão constante de 100 kPa. A concentração da solução de alimentação (C<sub>f</sub>) e no permeado (C<sub>p</sub>) foram medidas através da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm usando espectrofotômetro de ultravioleta – Genesys 10 UV, Termo Spectronic (UV-Visível). A retenção de proteína (%RP) foi calculada pela Equação 14 (Kang *et al.*, 2007):

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

O sistema de filtração utilizado neste ensaio está esquematizado na Figura 29 com área de membrana de 15,9 cm<sup>2</sup>. Este experimento foi realizado no laboratório de membranas da Universidade de Caxias do Sul.

**Figura 29** – Esquema do sistema utilizado para os ensaios de UF.



Fonte: a autora.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste item os resultados e a discussão obtidos do tratamento do efluente de biodiesel com polímeros de fontes renováveis e a purificação do biodiesel utilizando membranas de celulose regenerada, assim como a caracterização físico-química da casca do amendoim, polieletrolitos e membranas, produzidos neste trabalho.

### 5.1 Caracterização da casca do amendoim

#### 5.1.1 Teor de Lignina, celulose e hemicelulose

A composição da casca do amendoim foi determinada em relação aos teores de extractivos solúveis, lignina Klason, lignina solúvel, celulose e hemiceluloses. Nessa determinação foi obtido  $7,22\% \pm 0,11\%$  de teor de extractivos,  $40,00\% \pm 4,26\%$  de lignina Klason,  $0,050\% \pm 0,005\%$  de lignina solúvel,  $32,04\% \pm 1,84\%$  de celulose. Os teores de hemiceluloses foram de  $15,97\% \pm 1,41\%$  de hemiceluloses A e  $4,68\% \pm 1,58\%$  de hemiceluloses B para a casca do amendoim *in natura* (bruta).

A Tabela 5 apresenta uma comparação da composição química dos componentes da casca do amendoim determinado nesse estudo, em comparação com os dados obtidos por Martin *et al.* (2007) e Zhonga *et al.* (2012).

**Tabela 5** – Composição química dos componentes da casca do amendoim bruto determinado nesse estudo, em comparação com Martin *et al.* (2007) e Zhonga *et al.* (2012).

Componentes	Composição casca do amendoim (%)		
	A autora	Martin <i>et al.</i> (2007)	Zhonga <i>et al.</i> (2012)
Celulose	32,04%	22,10%	16,91%
Hemiceluloses	20,65%	12,10%	10,11%
Lignina	40,00%	35,20%	27,43%

Fonte: a autora.

Pode-se verificar que para todos os valores mostrados na Tabela 5, a casca do amendoim possui maior porcentagem de lignina em sua composição, seguido por celulose e posteriormente hemiceluloses. Devido às variações nos métodos de determinação de lignina, celulose e hemicelulose em amostras de biomassa e também as variações que pode ocorrer de

uma biomassa para outra, por causa da composição nutricional no cultivo, discrepâncias na composição química podem ocorrer.

A Figura 30 apresenta os aspectos visuais da casca do amendoim bruto e após procedimento de purificação para obtenção da polpa celulósica, por meio do processo de tratamento com clorito em meio ácido.

**Figura 30** – Aspecto físico da casca do amendoim bruta e a polpa celulósica extraída da casca do amendoim.



Casca de amendoim bruta



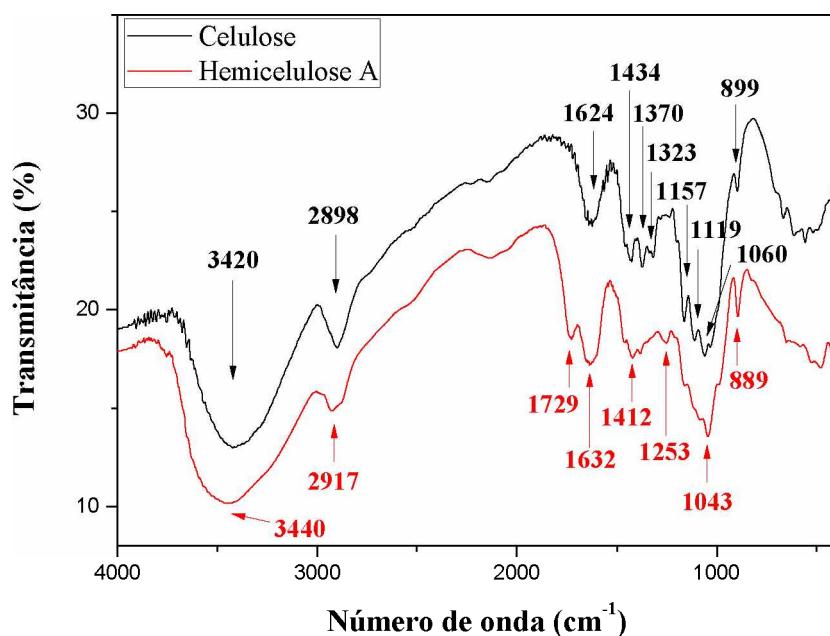
Polpa celulósica

Fonte: a autora.

### 5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 31 apresenta os espectros de FTIR da celulose e da hemicelulose A extraídas da casca do amendoim através do método clorito em meio de ácido acético. Na Tabela 6 encontram-se as bandas de absorção na região do infravermelho para a celulose e hemiceluloses A.

**Figura 31** – Espectro de FTIR da celulose e hemicelulose A extraída da casca do amendoim.



Fonte: a autora.

**Tabela 6** – Atribuições das bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para celulose e hemicelulose A (Pandey & Pitman, 2003 ; Yang *et al.*, 2007).

Atribuições	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
	Celulose	Hemiceluloses A
Estiramento O–H	3420	3440
Estiramento (C–H) de grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	2898	2917
Estiramento C=O		1729
Deformação angular da água	1624	1632
Deformação CH <sub>2</sub>	1434	1412
Deformação CH <sub>3</sub>	1370	
Estiramento C–H	1323	
Deformação C–O de anéis guaiacila		1253
Estiramento C–O–C	1157	
Estiramento O–H de C–OH	1119	
Estiramento C–O	1060	1043
Estiramento C–H	899	889

Fonte: a autora.

A Figura 31 apresenta os espectros típicos de materiais lignocelulósicos. As principais diferenças na absorção de infravermelho para a celulose estão na maior intensidade das bandas em OH e C–O e para a hemiceluloses em C=O. Comparando as hemiceluloses com a celulose, as principais diferenças foram encontradas na região de 1800-750 cm<sup>-1</sup> (Yang *et al.*, 2007). A banda em 1729 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a C=O não conjugada em xilanias (hemicelulose). A banda em 1624 cm<sup>-1</sup> para O–H absorvido, 1370 e 1323 cm<sup>-1</sup> atribuídos a CH<sub>3</sub> e C–H, respectivamente e 1157 cm<sup>-1</sup> para vibração de C–O–C em celulose, 1060 e 1043 cm<sup>-1</sup> estiramento C–O em celulose e hemiceluloses e 899 para deformação de C–H na celulose (Pandey e Pitman, 2003). A banda mais importante para hemiceluloses ocorre próximo a 889 cm<sup>-1</sup>, correspondente a deformação C–H glicosídica, o que indica ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcar. Além disso, a absorção em 1253 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos grupos acetil de hemiceluloses (Peng & She, 2014).

## 5.2 Polieletrólitos

Neste trabalho foram utilizados como polieletrólitos sintetizados, hemicelulose catiônica e sulfato de acetato de celulose e polieletrólitos comerciais, tanino catiônico e poliacrilamida aniônica, os quais foram caracterizados por FTIR e TG, e para os polieletrólitos sintetizados, foi determinado ainda o grau de substituição.

### 5.2.1 Caracterização das hemiceluloses catiônicas

#### 5.2.1.1 Determinação do grau de substituição das hemiceluloses catiônicas

De acordo com Martin *et al.* (2007) a casca do amendoim possui como principal açúcar, a xilana. Isto faz com que a hemicelulose da casca do amendoim contenha, predominantemente, duas hidroxilas por unidade de xilose disponíveis para serem eterificadas. Deste modo, de acordo com Ribeiro *et al.* (2017), para o cálculo da razão molar, considera-se que a hemicelulose seja constituída apenas de xilose (MM=132).

A Figura 32 ilustra o aspecto físico das hemiceluloses naturais e após o procedimento de cationização.

**Figura 32** – Aspecto visual das hemiceluloses naturais (à esquerda) e catiônicas (à direita).



Fonte: a autora.

As hemiceluloses catiônicas foram produzidas a partir da hemicelulose A extraída da casca do amendoim. Os dados da análise elementar e o resultado do GS estão apresentados na Tabela 7. Utilizando a Equações 5 para cálculo, foi possível obter um GS de 0,417, que é considerado um valor satisfatórios. De acordo com Ren *et al.* (2006), que estudaram o efeito da variação da razão molar de NaOH/ETA de 0,1 a 3, obtiveram materiais com GS que variaram de 0,01 a 0,54 para hemiceluloses catiônicas.

**Tabela 7** – Dados da análise elementar da HC e GS.

	%C	%H	%N	GS
HC	14,17	2,97	0,92	0,41

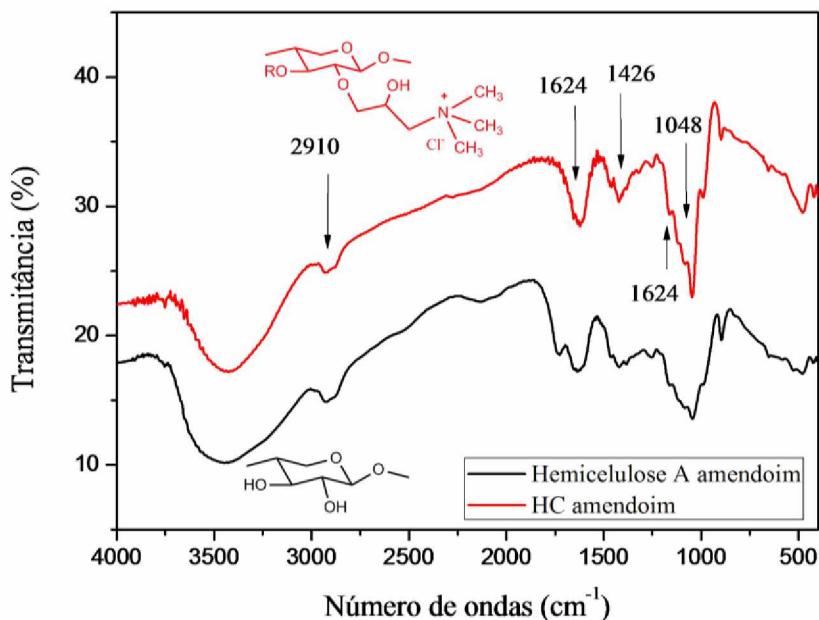
Fonte: a autora

### 5.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 33 mostra os espectros de FTIR das hemiceluloses não modificadas e cationizadas. Os dois espectros de FTIR mostraram-se semelhantes, indicando que a estrutura básica das hemiceluloses não foi modificada. As principais bandas que indicam a cationização da hemicelulose estão localizadas em 1048, 1165, 1426, 1624, 2910 cm<sup>-1</sup>. A cationização causou aumento da intensidade das bandas localizadas em 1048 cm<sup>-1</sup> e 1170 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas ao estiramento da ligação C–O e C–O–C de grupos éter, correspondente à quaternização das estruturas das hemiceluloses (Landim *et al.*, 2013). Além disso, a banda de estiramento de C–H a 2910 cm<sup>-1</sup> e 1426 cm<sup>-1</sup>, indicam o aumento de grupos CH<sub>3</sub> e C–N na estrutura das hemiceluloses, respectivamente (Pal *et al.*, 2005). A intensificação da banda em

$1624\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de sais de amina, mostrando que estes foram incorporados na estrutura das hemiceluloses catiônicas. Estas modificações no espectro é uma indicação de que a cadeia lateral catiônica ( $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ) foi ligada à estrutura química das hemiceluloses (Ren *et al.*, 2006).

**Figura 33** – Espectro de FTIR das hemiceluloses não modificadas e cationizadas.

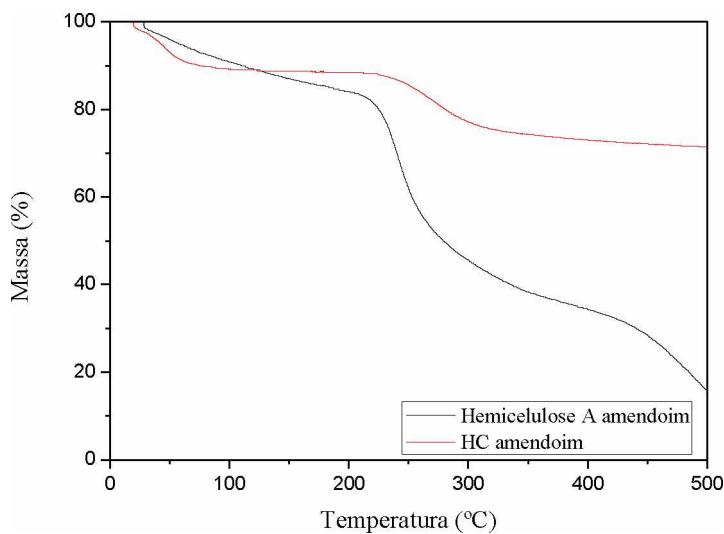


Fonte: a autora.

#### 5.2.1.3 Análise termogravimétrica

O efeito da quaternização nas propriedades térmicas das hemiceluloses foi avaliado por análise termogravimétrica. A Figura 34 apresenta as curvas termogravimétricas das hemiceluloses A e HC extraídas da casca do amendoim.

**Figura 34** – Curva TG da hemicelulose A e HC, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: a autora.

A partir das curvas de TG foi possível observar um primeiro evento de 25 a 200 °C, que correspondeu a uma perda de massa de 15,9% para hemiceluloses A e de 25 a 210 °C com uma perda de massa de 11,7% para a HC. Estas perdas de massas podem ser atribuídas à dessorção de água dos polissacarídeos (Ren *et al.*, 2007). Para as duas amostras um segundo evento foi atribuído ao rompimento das interações intermoleculares e degradação do material, observados na faixa de 200 a 350 °C, que correspondeu a uma perda de massa de 45,7% e 14,0% para hemiceluloses A e HC, respectivamente, e um terceiro evento, de 350 a 500 °C, com perda de massa de 22,0% e 2,8% para hemiceluloses A e HC, respectivamente, devido à carbonização do material. Os resultados observados estão de acordo com o relatado na literatura, pois a degradação térmica de hemiceluloses pode observada em fases com o aumento da temperatura. O primeiro estágio (<200 °C) pode ser atribuído à perda de umidade e compostos voláteis, a segunda etapa (200-350 °C aproximadamente) pode ser atribuída à decomposição térmica rápida de xilanas, e a terceira etapa (> 350 °C) que representa a degradação dos componentes voláteis e novos processos de carbonização dos resíduos (Peng & She, 2014). Segundo Ren *et al.* (2007b), uma maior estabilidade térmica da hemicelulose catiônica pode estar relacionada com o aumento da massa molar do polímero.

## 5.2.2 Caracterização do sulfato de acetato de celulose

### 5.2.2.1 Determinação do grau de acetilação e sulfonação do sulfato de acetato de celulose

O grau de substituição para o SAC foi determinado por meio do grau de substituição de grupos acetila (GSacet) e pelo grau de substituição de grupos sulfatos (GSsulf). O valor médio de grupos acetila (%GA) que substituem os hidrogênios dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas que foi determinado através das Equações 6 e o valor obtido foi de  $35,98\% \pm 0,85$ . Os resultados obtidos pela análise elementar em duplicata são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Resultados obtidos através da análise elementar.

	%C	%H	%S
SAC1	31,61	3,71	2,94
SAC2	36,28	3,96	3,65

Fonte: a autora.

O grau de substituição de grupos acetila (GSacet) e grupos sulfatos (GSsulf) foi determinado através de um cálculo teórico a partir das Equações 8 e 9 e o resultado estão apresentados na Tabela 9.

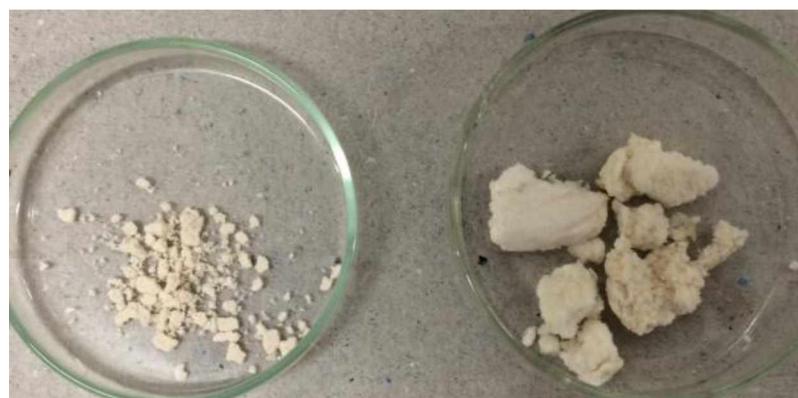
**Tabela 9** – Valor de GSacet e GSsulf para o sulfato de acetato de celulose.

	GSacet	GSsulf
SAC	$2,47 \pm 0,07$	$0,3 \pm 0,05$

Fonte: a autora.

O GSacet de 2,47 caracteriza o derivado como sendo um material diacetilado (Heinze & Liebert, 2004). O cálculo utilizado para o GSsulf, determinou um GS de 0,3; mesmo apresentando GSacet maior que 1, o material foi solúvel em água, essa característica possivelmente pode ser atribuída à contribuição dos grupos sulfatos, o que sugere a formação de um derivado de éster de acetato e sulfato de celulose que é denominado sulfato de acetato de celulose. A Figura 35 ilustra o aspecto físico da celulose e do SAC.

**Figura 35** – Aspecto visual do SAC (à esquerda) e da celulose extraída da casca do amendoim (à direita).

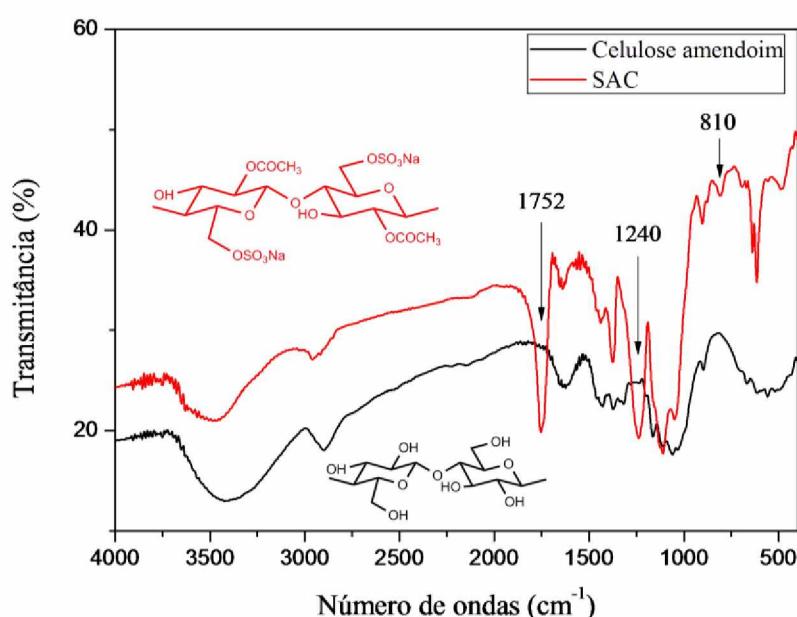


Fonte: a autora.

#### 5.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

O sulfato de acetato de celulose foi obtido pela acetilação e sulfatação realizados simultaneamente. A Figura 36 apresenta o espectro de FTIR da celulose da casca do amendoim e do SAC com as bandas principais que evidenciam a acetilação e a sulfonação do derivado celulósico.

**Figura 36** – Espectro de FTIR da celulose e do sulfato de acetato de celulose produzido a partir da casca do amendoim.



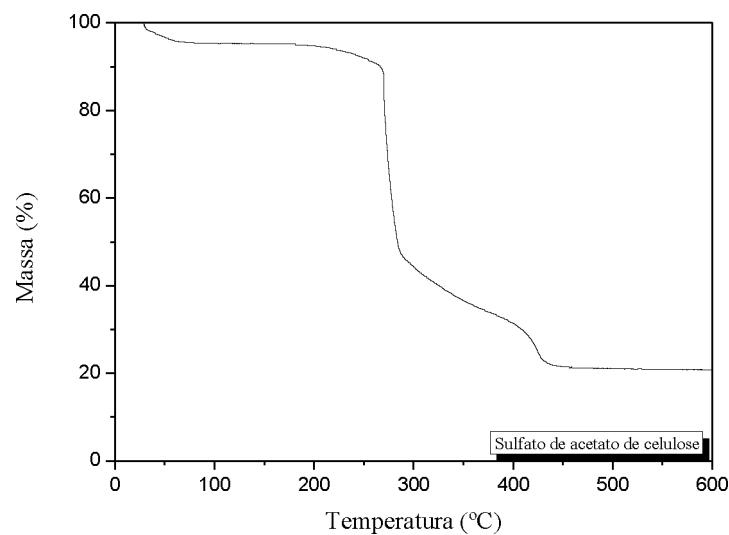
Fonte: a autora.

O SAC é um polieletrólico com bandas características do estiramento dos grupos carbonila, em aproximadamente  $1752\text{ cm}^{-1}$  que confirma a acetilação da celulose. Esse material é solúvel em água e tal característica é devida à incorporação de grupos sulfato nas unidades glicosídicas. Os grupos sulfatos conferem um caráter de polieletrólico, devido à presença de grupos sulfônicos no derivado, o que aumenta o caráter hidrofilico e, então, a solubilidade em água (Chauvelon *et al.*, 2003). A incorporação dos grupos sulfato nas unidades glicosídicas pode ser comprovada no espectro pela presença de uma banda de éster sulfato em  $1240\text{ cm}^{-1}$  atribuída a S=O e  $-\text{COSO}_3$  e pela presença de uma banda na região  $810\text{ cm}^{-1}$ , que indica que os grupos sulfatos estão localizados na posição 6 do anel glicosídico, além de ser um pico característico de deformação axial do sistema S–O–C (Thomas *et al.*, 2003; Nascimento *et al.*, 2012).

#### **5.2.2.3 Análise termogravimétrica**

A estabilidade térmica foi avaliada por TG. A Figura 37 apresenta a curva termogravimétrica do sulfato de acetato de celulose.

**Figura 37** – Curva TG do sulfato de acetato de celulose, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: a autora.

A partir da curva termogravimétrica da amostra de sulfato de acetato de celulose, observou-se uma perda de massa inicial atribuída à dessorção de água a partir da estrutura do

polissacarídeo, que correspondeu a uma perda de massa de 7,6%. O segundo e o terceiro evento podem ser observados de 200 a 273 °C e 285 a 445 °C, respectivamente, os quais correspondem aos processos de degradação como despolimerização e decomposição da unidade de glicose. Esses dois processos de degradação juntos somam 73,0% de perda de massa. Um quarto evento ocorre entre 385 ° e 591 °C e é atribuída a carbonização dos produtos degradados à cinza. Observou-se aproximadamente 20,8% do resíduo em 600 °C.

A degradação térmica do acetato de celulose é reportada na literatura ocorrendo em três estágios. A temperatura próxima de 100 °C ocorre evaporação de água absorvida no material. A segunda etapa ocorre entre 330 e 500 °C, principal faixa de degradação térmica do material em que ocorre a degradação das cadeias do acetato de celulose e saída de matéria volátil. E em temperaturas superiores a 500 °C, terceira etapa, ocorre a carbonização dos produtos degradados a cinzas (Arthanareeswaran *et al.*, 2004)

O sulfato de celulose apresenta a principal etapa de decomposição térmica, em temperatura próxima a 242 °C, temperatura menor que da celulose pura, que é por volta de 325 °C, essa diminuição na estabilidade térmica foi causada pela adição dos grupos sulfatos na estrutura da celulose (Chen *et al.*, 2013).

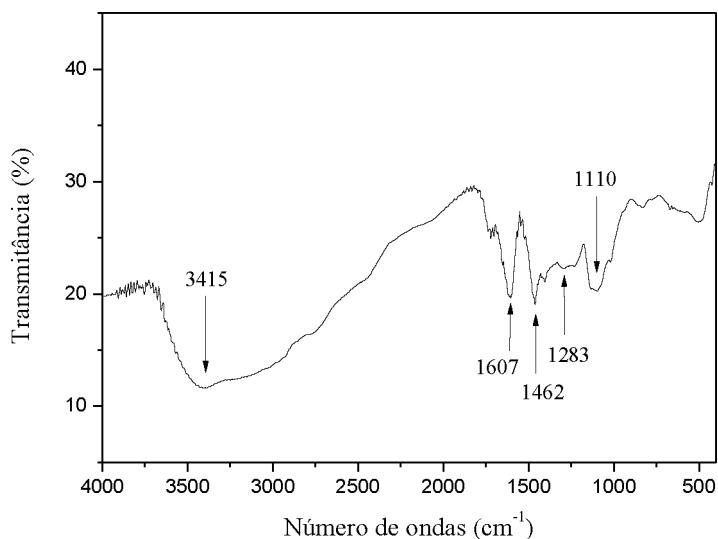
A degradação térmica do sulfato de acetato de celulose é reportada na literatura em duas etapas, com temperaturas próximas a 180 °C correspondente a perda de água sorvida na amostra de polímero, com perda de 10%-12% da massa. A outra etapa ocorre de 160 a 300 °C, onde ocorre maior perda de massa, e pode ser atribuída a degradação da cadeia polimérica e a formação de produtos oxidados de baixa massa molecular (Grinshpan *et al.*, 2010).

### **5.2.3 Caracterização do Tanino**

#### ***5.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho***

O espectro de FTIR do tanino catiônico obtido comercialmente da TANAC/Brasil é apresentado na Figura 38 e as principais bandas que evidenciam a estrutura do tanino e seu caráter catiônico estão destacadas.

**Figura 38** – Espectro de FTIR do tanino catiônico – Tanfloc SG – obtido comercialmente.



Fonte: a autora.

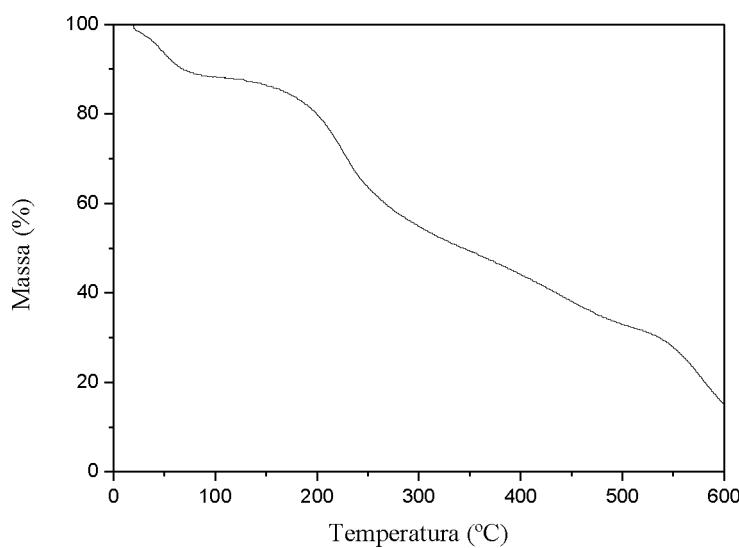
Os taninos são classificados quanto à sua estrutura química em hidrolisáveis ou condensados. Grasel *et al.* (2016) mostram que os taninos hidrolizáveis exibem padrões de absorção distintos dos taninos condensados. O espectro de FTIR para o Tanfloc SG apresenta absorção na região em 1607 cm<sup>-1</sup> referente ao alongamento C–C–C de anéis aromáticos, nos quais taninos condensados apresentam bandas mais intensas que taninos hidrolisáveis. A banda em 1110 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da ligação C–O–C de grupos éter e a banda em 1283 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída à ligação de C–O do anel pirano de flavanóides, sendo essa uma região de absorção característica de taninos condensados, sugere que o tanino catiônico utilizado foi um tanino condensado. A banda 1462 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação assimétrica de C–H presentes na cadeia polimérica do tanino. A ausência da banda próximo a 1700 cm<sup>-1</sup> de C=O de carbonila, característica de taninos hidrolisáveis, reforça a hipótese da utilização do tanino condensado.

O espectro do tanfloc SG também apresenta bandas típicas que comprovam seu caráter catiônico, o estiramento das ligações N–H na região de 3415 cm<sup>-1</sup>, correspondentes aos grupos amina (Grahama *et al.*, 2008).

### 5.2.3.2 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica do tanino catiônico foi avaliada por TG. A Figura 39 apresenta a curva termogravimétrica do tanino catiônico.

**Figura 39** – Curva TG do tanino catiônico, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: a autora

A partir da curva termogravimétrica da amostra de tanino catiônico, observou-se uma perda de massa inicial atribuída à dessorção de água em 130 °C, que correspondeu a uma perda de massa de 12,3%. O segundo e o terceiro evento podem ser observados de 130 a 520 °C e 521 a 600 °C, respectivamente, os quais correspondem aos processos de degradação como despolimerização e decomposição. Observou-se aproximadamente 15,5% de resíduo em 600 °C.

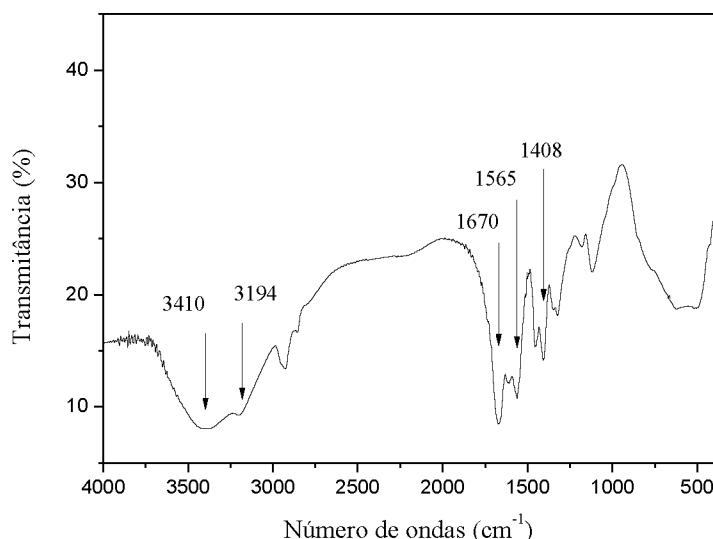
Segundo Sánchez-Martín *et al.* (2011) o tanino catiônico pode apresentar uma perda de massa de aproximadamente 10% de massa, até 150 °C pode ser atribuída à perda de água e outros solventes remanecentes da reação. As etapas seguintes são de 13% e 20% de perda de massa e estão relacionados com a combustão de compostos orgânicos fricamente ligados à matriz polimérica e acima de 400 °C ocorre à decomposição do material.

### 5.2.4 Caracterização da Poliacrilamida

#### 5.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho

A poliacrilamida de caráter aniônico, obtida comercialmente foi caracterizada por FTIR, cujo espectro é apresentado na Figura 40.

**Figura 40** – Espectro de FTIR da A-PAM aniônica obtida comercialmente.



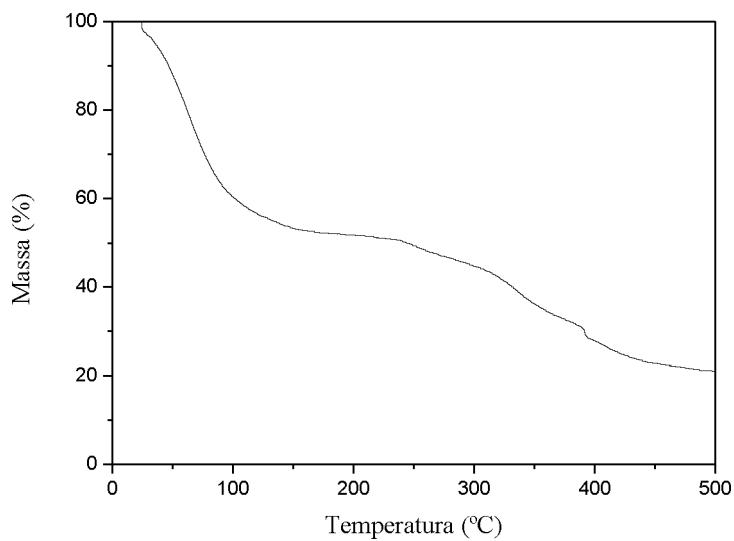
Fonte: a autora

O espectro da poliacrilamida aniônica apresenta as bandas principais que comprovam seu caráter aniônico em  $3410\text{ cm}^{-1}$  correspondente a grupos assimétricos  $\text{NH}_2$ , e o ombro presente em  $3194\text{ cm}^{-1}$  característico de ligação simétrica  $\text{NH}_2$ . A banda em  $1670\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações  $\text{C=O}$ , características de unidade acrilamida. As bandas em  $1565$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$  se devem ao estiramento do grupo carboxilato de acrilato (Magalhães *et al.*, 2012).

#### 5.2.4.2 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica foi avaliada por TG. A Figura 41 apresenta a curva de perda de massa da A-PAM.

**Figura 41** – Curva TG da poliacrilamida aniônica, em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: a autora

A Figura 41 mostra o comportamento térmico da A-PAM. Observou-se que existem quatro faixas de decomposição, de 25 a 210 °C, de 211 a 308 °C e de 309 a 390 °C e de 391 °C a 500 °C. A primeira faixa foi possível notar uma perda de massa contínua a partir do início do aquecimento, este comportamento térmico pode ser atribuído a eliminação do solvente e água adsorvida na estrutura do polímero. As demais faixas, de 211 a 500 °C podem ser atribuídas a decomposição e carbonização dos produtos formados.

Caulfield *et al.* (2002) sugerem que a degradação térmica da poliacrilamida em temperaturas até 200 °C são geralmente estáveis termicamente e submetida a pouca alteração física. Esta perda de massa é, provavelmente, devido à água adsorvida e outras impurezas voláteis. Na faixa de temperaturas entre 200 e 300 °C, as poliacrilamidas começam a sofrer mudanças químicas irreversíveis devido à degradação térmica. Estes eventos ocorrem apenas após a temperatura de amolecimento. Demonstrou-se que ambas as reações de imidização intra e intermoleculares ocorre através dos grupos de amida pendente. Nesta fase, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e quantidades menores de CO<sub>2</sub> são liberadas por produtos de imida e degradação. Também propuseram que algumas desagregações dos grupos de imidas cíclicas ocorrem neste estado. A região de degradação, acima de 300 °C é inicialmente caracterizada pela decomposição de imidas para formar nitrilas e a libertação de compostos voláteis tais como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Uma maior degradação ocorre a temperaturas mais elevadas, as reações predominantes são cisão das ligações da cadeia principal polimérica formada por cadeia longa de hidrocarbonetos.

### 5.3 Obtenção do efluente de laboratório

O efluente de laboratório foi obtido da lavagem do biodiesel sintetizado por meio da reação de transesterificação, utilizando óleo de soja, álcool metílico e hidróxido de potássio. A Figura 42 a) apresenta o processo de separação do biodiesel obtido (fase menos densa) e a glicerina (fase mais densa). Após a separação do biodiesel e da glicerina, o biodiesel foi lavado até neutralidade e então a água obtida da lavagem (Figura 42 b)) foi estocada para posterior caracterização e tratamento. Para cada litro de biodiesel produzido foram gastos em média 3 litros de água destilada para que se obtivesse um biodiesel neutro.

**Figura 42** – Aspecto da separação de fases a) biodiesel e glicerina e b) lavagem do biodiesel em escala laboratorial.

a)



b)



Fonte: a autora.

### 5.4 Tratamento físico-químico do efluente de biodiesel

#### 5.4.1 Caracterização do efluente bruto

O efluente bruto de laboratório e industrial foi caracterizado de acordo com seus parâmetros físicos e químicos. As análises realizadas foram de índice de turbidez, DQO, SST e pH. Os resultados obtidos para ambos os efluentes estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Características físico-químicas dos efluentes brutos.

Parâmetros	EFLUL	EFLUI
Índice de turbidez (NTU)	1.100	1.100
DQO <sup>a</sup> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	>15.000	>15.000
SST <sup>b</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	2.400	3.040
pH	5,0-6,5	7,0-9,0

<sup>a</sup>Demanda química de oxigênio

<sup>b</sup> Sólidos suspensos totais

Fonte: a autora.

Observou-se que o EFLUL e o EFLUI apresentaram elevados índices de turbidez, DQO e SST. Os altos valores de DQO e SST podem ser atribuídos aos resíduos de sabões, gliceróis, álcool e óleos que foram retirados do biodiesel devido ao processo de purificação do mesmo. Segundo Noureddini *et al.* (2001) as águas de lavagem contém basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além de ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes.

Esses materiais, que compõem a grande parte deste tipo de efluente, são componentes de difícil remoção e necessita passar por um tratamento para posterior emissão deste efluente em corpos d'água ou reutilização da mesma. Uma vez que, para lançamento, direto ou indiretamente, este não deve alterar a qualidade do corpo receptor (CONAMA, 2005).

#### 5.4.2 Remoção de óleos via acidificação

Foram utilizadas duas fontes de efluente de biodiesel para realização deste estudo. O efluente de biodiesel gerado a partir de produção convencional de transesterificação, em escala laboratorial e o efluente de biodiesel gerado industrialmente. A remoção de óleos foi realizada por protonação ácida, na qual as águas residuais de biodiesel bruto foram acidificadas pela adição de ácido sulfúrico concentrado até atingir pH final entre 2,0 a 2,5, e misturou-se por agitação durante 2 h para assegurar a completa protonação (Figura 43). Esta água residuária geralmente apresentava coloração acentuada (aparência coloidal e esbranquiçada), além da elevada concentração de sólidos suspensos (> 1.500 mg L<sup>-1</sup>), já que é composta por inúmeras substâncias adicionadas nos processos de lavagens (glicerol, sabões, óleos e quantidades residuais de catalisadores). Os valores de óleos e graxas das águas de lavagem bruta e após acidificação estão apresentadas na Tabela 11.

**Figura 43** – Aspecto dos efluentes de laboratório (EFLUL) e industrial (EFLUI) após acidificação.



Fonte: a autora.

O ácido sulfúrico foi adicionado diretamente a água residuária do biodiesel e a mistura separaram-se automaticamente em duas fases. A fase inferior, predominantemente fase aquosa com alta turvação, enquanto que na fase superior obteve-se um óleo amarelo de cor semelhante ao biodiesel (Jaruwat *et al.*, 2010).

**Tabela 11** – Teores de óleos e graxas para os efluentes EFLUL e EFLUI bruto e após protonação.

Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
EFLUL bruto	1000
EFLUL protonação ácida	46
EFLUI bruto	1000
EFLUI protonação ácida	140

Fonte: a autora.

Observou-se que a protonação do efluente com ácido sulfúrico concentrado conseguiu remover significativamente os óleos e graxas do efluente, para o EFLUL a redução foi de 95,4% e para o EFLUI de 86,0%. Portanto, este procedimento pode ser adotado como a primeira fase do tratamento do efluente responsável por remoção de óleos e graxas do efluente. Assim, posteriormente, a água residuária foi então tratada pelo método de floculação, utilizando polieletrólitos de fontes renováveis.

### 5.4.3 Determinação do pH ótimo de floculação

A escolha do pH de equalização e de floculação foi realizada com o intuito de determinar o pH mínimo necessário para a formação de flocos e remoção de turbidez do efluente, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. O floculante primário utilizado para esse tratamento foi o tanino catiônico. A eficiência do tratamento foi avaliada com base no índice de turbidez (Turb), volume de lodo formado ( $V_{lodo}$ ) e quantidade de coagulante utilizado ( $C_T$ ).

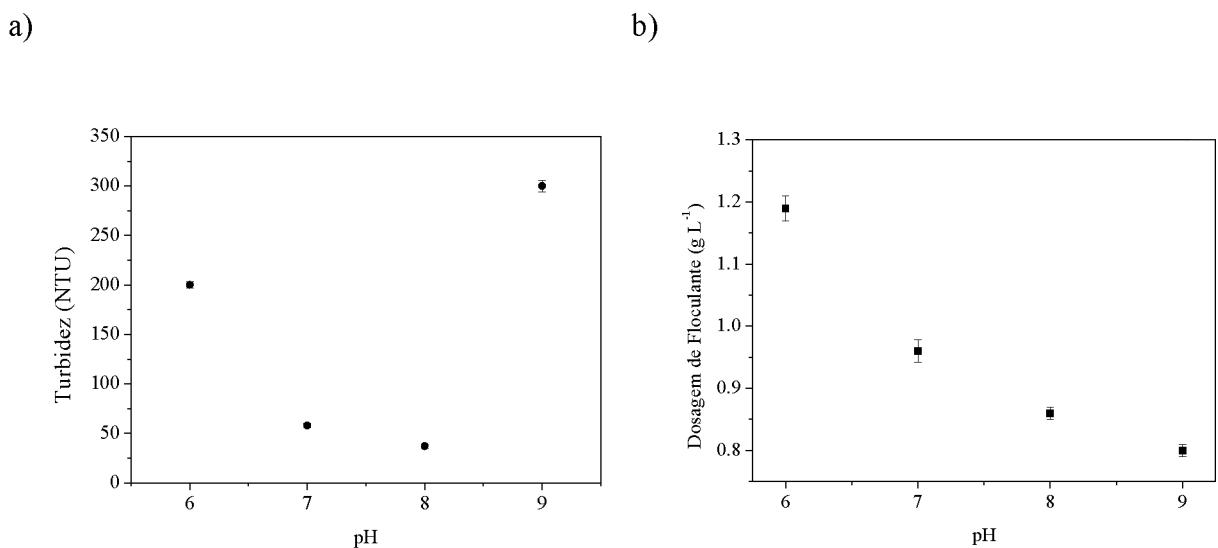
**Tabela 12** – Variação do pH de equalização e pH de floculação utilizando tanino catiônico como floculante primário.

pH equalização	pH 12			pH 11			pH 10		
	$C_T$ (g L <sup>-1</sup> )	Turb (NTU)	$V_{lodo}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_T$ (g L <sup>-1</sup> )	Turb (NTU)	$V_{lodo}$ (cm <sup>3</sup> )	$C_T$ (g L <sup>-1</sup> )	Turb (NTU)	$V_{lodo}$ (cm <sup>3</sup> )
pH de floculação	9	0,80	300	140,0	0,43	1100	-	0,22	1100
	8	0,86	37	120,3	0,53	1100	-	0,30	1100
	7	0,96	58	104,6	0,60	1100	-	0,32	1100
	6	1,19	200	62,9	0,85	1100	-	0,70	1100

Fonte: a autora.

Com base na Tabela 12 que apresenta os resultados para diferentes pHs foi possível observar que não houve redução de turbidez para os pHs de equalização 10 e 11, na qual o resultado foi de 1100 NTU para todos os pHs de floculação testados. Para o pH de equalização 12, os resultados de turbidez apresentaram redução, para os pHs de coagulação 9, 8, 7 e 6 a turbidez foi de 300, 37, 58, 200 NTU, respectivamente. Os resultados de pH de equalização que apresentaram resposta quanto à redução do índice de turbidez são apresentados na Figura 44.

**Figura 44** – Variação do pH de floculação para análise do a) índice de turbidez e b) dosagem de floculante primário.

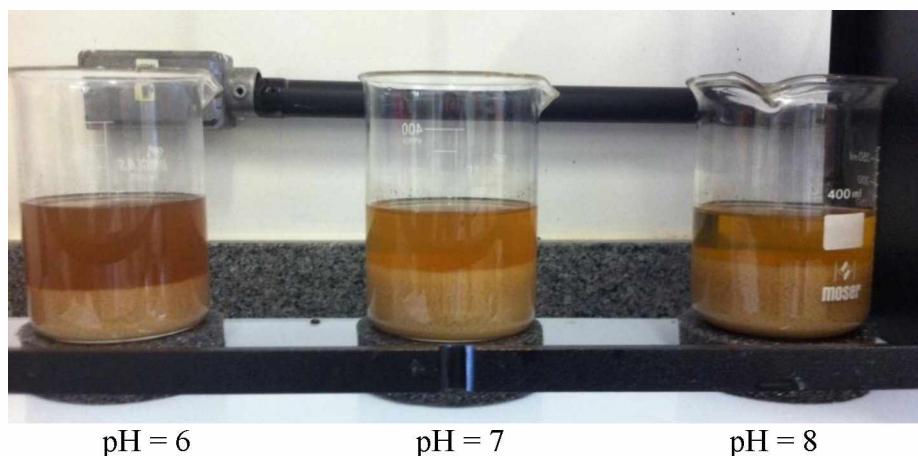


Fonte: a autora.

A Figura 44 a) mostra os resultados do índice de turbidez em função dos pHs de floculação investigados. Foi possível observar que o pH de floculação que apresentou um índice de turbidez menor foram os pHs de coagulação 6, 7 e 8. Esses pontos foram considerados como melhores respostas para experimentos posteriores. A Figura 44 b) trás a relação entre a variação do pH com a dosagem de floculante primário. Para dosagens de floculante 0,8, 0,86, 0,96 e 1,19 g L<sup>-1</sup> os pHs medidos foram de 9, 8, 7 e 6, respectivamente, assim foi observado que com a adição de tanino catiônico houve a variação do pH e esse estabelece relação da quantidade adicionada com o pH o efluente.

A Figura 45 mostra o aspecto das soluções após o tratamento realizado apenas com tanino catiônico, nas condições em que se obteve melhores respostas, que foram com pH de equalização 12 e pH de floculação 6, 7 e 8. Foi possível observar a formação de precipitado e principalmente para o teste em pH 8 um efluente com aspecto mais translúcido. A cor adquirida pelo efluente (marrom) deve-se a coloração do tanino catiônico.

**Figura 45** – Aspecto dos efluentes em pH de equalização 12 e pH de floculação 6, 7, 8.

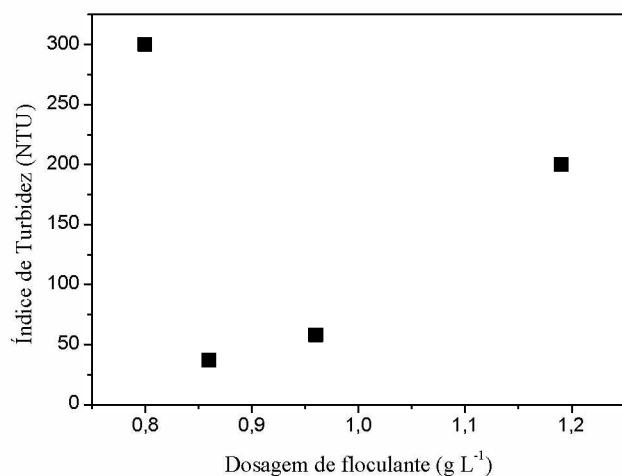


Fonte: a autora.

#### 5.4.4 Determinação da dosagem ótima de floculante

A Figura 46 apresenta os resultados para a dosagem de floculante primário (tanino catiônico) em função do índice de turbidez residual do efluente, em que foi possível perceber que as dosagens intermediárias de  $0,86$  e  $0,96$  g L $^{-1}$  apresentaram melhores resultados para a redução da turbidez do efluente. Segundo Lemanowicza *et al.* (2011), existe uma dosagem ótima de floculante para o qual ocorre a formação de flocos mais eficaz. Para Rojas-Reyna *et al.* (2010), uma das desvantagens da utilização de polímeros para floculação é a pequena faixa de dosagem, uma vez que um pequeno aumento da dosagem, pode re-estabilizar o sistema.

**Figura 46** – Variação da dosagem de floculante primário (tanino catiônico) em função do índice de turbidez



Fonte: a autora.

Nas concentrações de floculantes mais elevadas, o grau de flocação é reduzido devido à estabilização estérica, resultando na inibição da ponte no mecanismo de flocação. A estabilização estérica é consequência da interação física do polímero de cadeia longa, que é adsorvido por partículas coloidais dispersas. Os polímeros adsorvidos sobre a superfície das partículas afetam as interações repulsivas e as atrativas, quando tais partículas se aproximam, a interação entre as cadeias adsorvidas causa repulsão que pode ser suficiente para induzir a estabilidade (Hotza, 1997; Hunter, 1993).

Por outro lado, em uma menor dosagem de floculante a oportunidade para a formação de ponte é diminuída e os flocos muito pequenos são formados. Outro fator que influencia na flocação é a neutralização de cargas, em que o polímero com carga oposta adsorve sobre a partícula, reduz a carga das partículas e desestabiliza a suspensão (Fan *et al.*, 2000; Lemanowicza *et al.*, 2011).

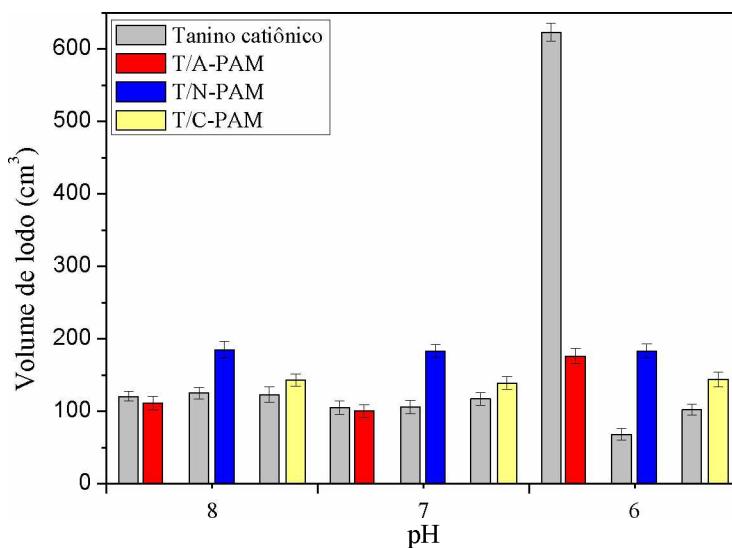
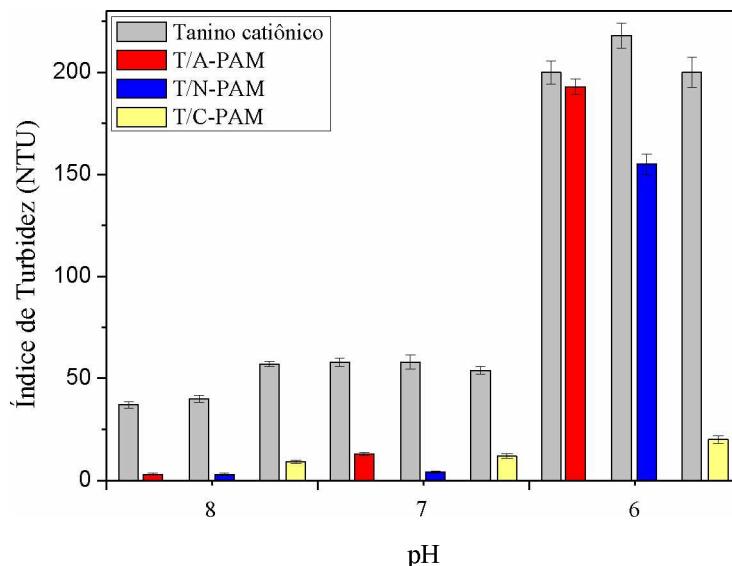
#### **5.4.5 Investigaçāo da natureza dos polieletrolitos para a etapa de “dual-flocculation”**

Com o objetivo de obter uma separação mais eficiente, foi investigada a combinação de floculantes. Primeiramente, para formação dos flocos primários foi realizado o tratamento com tanino catiônico e os melhores pontos foram selecionados para os testes subsequentes de adição de um segundo polieletrólio responsável pela dupla flocação (*dual-flocculation*). A combinação de polieletrolitos, também chamados de “*dual flocculation*”, é investigada para melhorar o desempenho de um sistema de flocação (Sabah *et al.*, 2004).

Foram testados como floculante secundário a poliacrilamida de caráter aniônico (A-PAM), catiônico (C-PAM) e não-iônico (N-PAM). O melhor sistema de polieletrolitos foi avaliado em função da turbidez e da sedimentação pelo volume de lodo formado. A Figura 47 e a Tabela 13 apresentam os resultados obtidos para o tratamento do efluente utilizando combinações de polieletrolitos.

**Figura 47** – Resultados da influência do floculante secundário A-PAM, N-PAM e C-PAM do índice de turbidez (a) e volume de lodo (b) em função do pH.

a)



Fonte: a autora.

**Tabela 13** – Remoção de turbidez utilizando *dual-flocculation*.

pH	Remoção de turbidez (%)		
	T/A-PAM	T/N-PAM	T/C-PAM
8	91,9	92,5	84,2
7	77,6	93,1	77,8
6	3,5	28,9	90,0

Fonte: a autora.

Para a T/C-PAM, podemos observar que houve uma redução significativa da turbidez do sistema, de 84%, 77% e 90%, para os pH 8, 7 e 6, respectivamente (Tabela 13). Os resultados para pH 8 e 7 (Figura 47 a)) mostram uma turbidez residual baixa, porém o volume de lodo formado, indicam que a interação entre os polieletrólitos favoreceu a expansão dos sólidos sedimentáveis, uma vez que o volume de lodo inicial (apenas com tanino catiônico) é próximo do volume de lodo formado após a adição da C-PAM. Essa interação também foi obtida para o polieletrólio não-iônico. A adição do polieletrólio N-PAM apresentou redução do índice de turbidez residual da solução (Tabela 13) para o 92%, 93%, e 29% para os pHs 8, 7 e 6, respectivamente. Foi possível observar que as reduções maiores foram obtidas para o pH 8 e 7. O volume de lodo formado, não houve redução, Figura 47 b), e sim aumento. Tal observação pode ser atribuída ao fato de o polímero e as partículas possuírem mesma carga, o mecanismo de formação de ponte será de importância primária, enquanto que a neutralização de carga será de importância secundária ou pouca importância. A repulsão eletrostática entre a carga superficial da partícula e a carga do polieletrólio gera expansão da molécula do polímero resultante de repulsão de cargas, produzindo laços e caudas, que levam à formação de flocos grandes e estrutura aberta (Nasser & James, 2007).

O polieletrólio A-PAM apresentou, segundo a Tabela 13, para pH 8, 7 e 6, redução da turbidez de 92%, 77% e 3,5%, respectivamente. Os resultados para volume de lodo mostraram redução do volume de lodo formado para os pHs 8 e 7. Este resultado sugere que houve uma interação favorável entre os polieletrólitos catiônicos (tanino) e aniônicos (A-PAM).

A combinação de polieletrólitos catiônico seguida de um aniônico foi analisada por Oliveira & Rubio (2011), eles observaram que as partículas, carregadas negativamente, são submetidas, inicialmente, a uma neutralização de cargas resultante das interações entre a superfície e os policátions formando, rapidamente, pequenos flocos primários. Quando o polímero aniônico é adicionado, interage com as cadeias poliméricas catiônicas, formando pontes e produzindo flocos secundários maiores, os quais possuem elevadas taxas de sedimentação.

De acordo com os resultados apresentados foi possível observar que houve a redução da turbidez para os três tipos de polieletrólitos secundários estudados, aniônico, catiônico e não-iônico, em pH 8 e 7. A redução para o volume de lodo formado foi obtida para o polieletrólio aniônico em pH 8 e 7. Assim, a menor turbidez e menor volume de lodo formado foi considerado o melhor resultado, essas duas condições foram alcaçados em pH 8 utilizando o polieletrólio aniônico.

#### 5.4.6 Utilização da hemicelulose catiônica como floculante e como auxiliar de floculação

Foi investigado o potencial da hemicelulose catiônica em tratar o efluente do biodiesel, foram testadas primeiramente apenas a HC e ela juntamente com o tanino catiônico. A HC aplicada sozinha, quando utilizada como floculante primário não promoveu a floculação do efluente e não apresentou grandes alterações visuais do sistema. Assim, foi descartada a possibilidade de uso das hemiceluloses como floculante primário.

Como já relatado na literatura por Landim *et al.* (2013) e Ribeiro, *et al.* (2016), ela possui atuação comprovada como auxiliar de coagulação, para tratamento de esgoto e para efluente de lavanderia industrial. Assim, a HC também foi estudada para aplicação como auxiliar de floculação, para auxiliar no processo de floculação primário promovido pelo tanino catiônico para o efluente de biodiesel.

A contribuição da HC no tratamento do efluente de biodiesel foi realizada para avaliar a melhor forma de aplicação do tanino catiônico associado à HC, utilizando soluções de tanino catiônico 10% (m/v) e HC 10% (m/v). As adições dos floculantes foram feitas em sequencia (isto é, HC → tanino catiônico e de forma inversa tanino catiônico → HC) e pré-mistura de tanino catiônico e HC (T/HC) (isto é, soluções pré-preparadas contendo 50%/50% (v/v) de tanino catiônico e HC), os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** – Avaliação da turbidez e volume de lodo formado para a aplicação de tanino catiônico e HC: tanino catiônico ( $0,86 \text{ g L}^{-1}$ )(a); HC ( $0,86 \text{ g L}^{-1}$ )(b); em sequencia (c e d) e pré-mistura (e).

Aplicação	Turbidez (NTU)	Volume de lodo formado ( $\text{cm}^3$ )
(a) tanino catiônico	$30 \pm 2,0$	$196 \pm 2,4$
(b) HC	$> 1100$	-
(c) HC → tanino catiônico	$> 1100$	-
(d) tanino catiônico → HC	$38 \pm 1,8$	$194 \pm 2,8$
(e) T/HC	$27 \pm 1,9$	$101 \pm 2,3$

Fonte: a autora.

Pode ser visto que, quando os polímeros são adicionados um após o outro, HC seguida de tanino catiônico (c), não houve redução de volume de lodo e a turbidez foi 1100 NTU, turbidez igual à inicial e também a da HC (b). O teste de adição de tanino catiônico seguido

de HC (d) apresentou uma turbidez de 38 NTU e um volume de lodo de 194 cm<sup>3</sup>. Esses valores de turbidez e volume de lodo são correspondentes a um tratamento apenas com tanino catiônico (a), de modo que, nenhuma influência da hemicelulose catiônica na coagulação foi percebida.

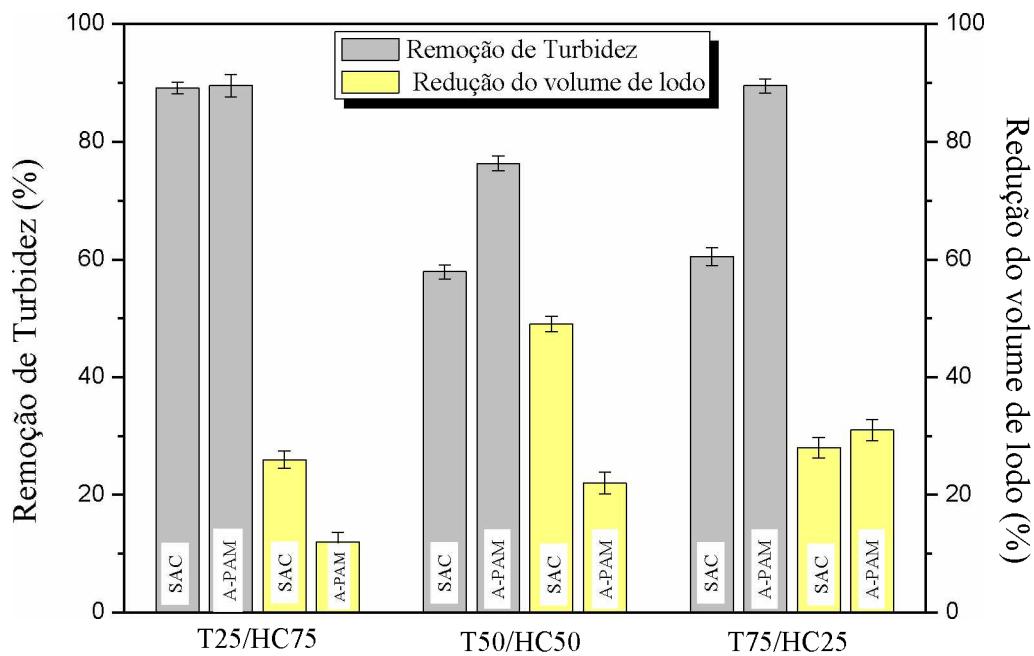
Quando os polímeros foram aplicados na forma de pré-mistura (e), preparada previamente, apresentou turbidez de 27 NTU e volume de lodo de 101 cm<sup>3</sup>. Foi possível observar uma turbidez semelhante ao tratamento apenas com tanino catiônico (a) (30 NTU), o que sugere que não houve influência significativa da HC na remoção da turbidez. Porém, foi possível observar que houve influência da HC na floculação uma vez que houve uma redução de 51% no volume de lodo formado se comparado com o tratamento apenas com tanino catiônico. Dessa forma, os testes posteriores de utilização de tanino catiônico e HC foram realizados na forma de pré-mistura.

A aplicação de tanino catiônico e HC também foi favorável nos testes realizados por Ribeiro *et al.* (2017) que propôs que na ação associada, houve algum tipo de interação entre o tanino catiônico e as hemiceluloses catiônicas (ácidos e bases de Lewis ou ligações de hidrogênio) e tal solução resultante da associação de ambos teve um efeito sinérgico de atuação no processo de floculação.

#### **5.4.7 Efeito da *dual-flocculation***

Com o intuito de avaliar a contribuição da hemicelulose catiônica na floculação do efluente, as proporções de T0/HC100, T25/HC75, T50/HC50, T75/HC25 e T100/HC0 foram avaliadas. Visando propor um processo de tratamento todo a partir de fontes renováveis, a utilização do sulfato de acetato de celulose aniónico (SAC) em substituição à A-PAM no sistema *dual-flocculation* foi também testada, por meio da comparação da eficiência do polieletrólico de fonte renovável com o polieletrólico comercial. As eficiências das remoções de turbidez e volume de lodo, Figura 48, foram calculados pela Equação 10.

**Figura 48** – Eficiência da remoção de turbidez e redução do volume de lodo formado para diferentes proporções de T/HC após a aplicação do segundo floculante, A-PAM e SAC.



Fonte: a autora.

Para todas as proporções de floculantes utilizadas, percebeu-se que a aplicação do SAC e A-PAM melhorou a remoção de turbidez, sugerindo que a aplicação de polieletrólitos de cargas opostas no tratamento auxilia na remoção da turbidez. Pois, os polímeros de cargas opostas adsorvem sobre a partícula, reduzindo a carga das partículas e desestabilizando a suspensão (Fan *et al.*, 2000). Pôde ser visto que a melhor eficiência do SAC se deu na proporção de T25/HC75, cuja redução foi de aproximadamente 89%. O polímero comercial de referência, a A-PAM, apresentou sua maior eficiência, em ambas as proporções T25/HC75 e T75/HC25, de 89,5%, semelhante à atuação do SAC. Como a maior remoção de turbidez foi obtida para a proporção de T25/HC75 para ambos os polímeros aniónicos, essa proporção foi escolhida para os testes com o EFLUI, como mostra a Tabela 15.

**Tabela 15** – Eficiência da remoção de turbidez e redução do volume de lodo formado para EFLUL e EFLUI após a adição de SAC e A-PAM na proporção de T25/HC75.

	T/HC	EFLUL		EFLUI	
		SAC	A-PAM	SAC	A-PAM
Remoção de turbidez	T25/HC75	89,1 ± 1,0	89,5 ± 1,9	67 ± 2,2	41 ± 2,4
Redução do volume de lodo formado	T25/HC75	26 ± 1,5	12 ± 1,6	14 ± 2,5	11 ± 2,6

Fonte: a autora.

Observou-se por meio das eficiências que a aplicação do sistema *dual-flocculation* proporcionou maior redução de turbidez e volume de lodo formado para o EFLUL do que para o EFLUI.

#### **5.4.7.1 Efeito da dual-flocculation na remoção de turbidez**

O tratamento com os floculantes primários T/HC promoveu redução significativa da turbidez em ambos os efluentes e gerou uma turbidez residual de 30 a 40 NTU e 45 a 56 NTU para os efluentes EFLUL e EFLUI, respectivamente. Com a aplicação da *dual-flocculation* (com polímero de cargas opostas) a adsorção de SAC e A-PAM na estrutura dos flocos proporcionou uma redução ainda maior da turvação residual. A turvação residual do EFLUL foi de 3 a 8 NTU e para o efluente EFLUI de 14 a 20 NTU.

A turbidez residual mostra que o floculante primário foi responsável pela maior redução da turbidez do efluente, e o floculante secundário proporcionou uma melhora, com uma eficiência de 89,1% e 89,5% para SAC e A-PAM, respectivamente para o EFLUL e 67% e 41%, para SAC e A-PAM, respectivamente, para o EFLUI. A eficiência menor do EFLUI deve-se a turbidez residual maior obtida ao final do tratamento.

#### **5.4.7.2 Efeito da dual-flocculation na redução do volume de lodo**

A eficiência da redução do volume de lodo formado foi avaliada após a adição dos polieletrólitos aniônicos A-PAM e SAC. A Figura 48 e Tabela 15 mostram que a adição do SAC gerou eficiências maiores que a adição de A-PAM, para T25/HC75, T50/HC50 no efluente EFLUL e para a proporção de T25/HC75 do efluente EFLUI. A melhor atuação do

SAC pode ser atribuída a característica do floco formado por causa das características diferentes dos polímeros aniônicos.

#### **5.4.7.3 Viscosidade intrínseca dos polieletrólitos**

Os valores obtidos para a redução do volume de lodo (após 30 minutos de sedimentação) para amostras T/HC após adição de SAC e A-PAM, apresentados na Figura 48 e Tabela 15, mostram que a aplicação do floculante secundário proporcionou um aumento na eficiência de sedimentação. No tratamento de efluente, a adição de um primeiro polímero, tem a proposta de servir de "âncora" para a adsorção do segundo polímero. A adição inicial do polímero por si só produz flocos primários, que crescem em flocos binários após a adição do segundo polímero (Fan *et al.*, 2000).

Acredita-se que os polímeros de baixa massa molecular tendem a adsorver e a neutralizar partículas com carga oposta. Enquanto os polímeros de elevada massa molecular podem conduzir à flocação em ponte. Nestes casos, segmentos de uma única cadeia de polímero estão ligados a mais de uma partícula, ligando assim as partículas em conjunto, o que gera flocos maiores (Rojas-Reyna *et al.*, 2010). As viscosidades intrínsecas, apresentadas na Tabela 16, podem auxiliar na diferenciação dos polieletrólios, quanto a sua atuação na formação do lodo.

**Tabela 16** – Viscosidade intrínseca do tanino catiônico, HC, SAC e A-PAM.

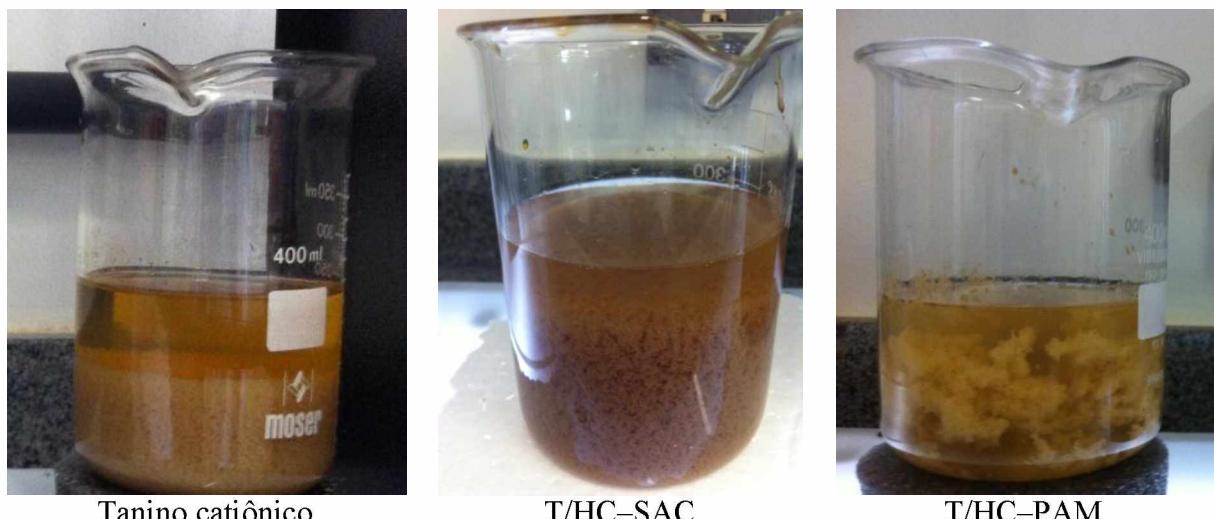
Polímeros	$\eta_{int} \text{ (mL g}^{-1}\text{)}$
Tanino catiônico	6,67
HC	8,06
SAC	8,17
A-PAM	22,71

Fonte: a autora.

O SAC tem uma viscosidade intrínseca mais baixa, de  $8,17 \text{ mL g}^{-1}$ , em comparação com a A-PAM, que é de  $22,71 \text{ mL g}^{-1}$ . Observou-se que a adição de SAC ao sistema promoveu a formação de flocos menores, como pode ser visto na Figura 49 que mostra o aspecto físico do lodo gerado, o que justifica a redução do volume de lodo para a amostra T25/HC75-SAC. As amostras T50/HC50-SAC e T75/HC25-SAC, com 49% e 28% de eficiência, respectivamente para o EFLUL, quando analisadas concomitantemente com a

remoção da turbidez, indicam que a maior redução do volume de lamas é causada por uma menor remoção de turbidez. A proporção de T75/HC25, sugere que por causa da menor remoção de turbidez, uma menor quantidade de lodo será gerada e uma maior eficiência na redução no volume de lodo obtida.

**Figura 49** – Foto ilustrativa do aspecto físico do lodo formado para os sistemas tanino catiônico, T/HC-SAC e T/HC-PAM.



Fonte: a autora.

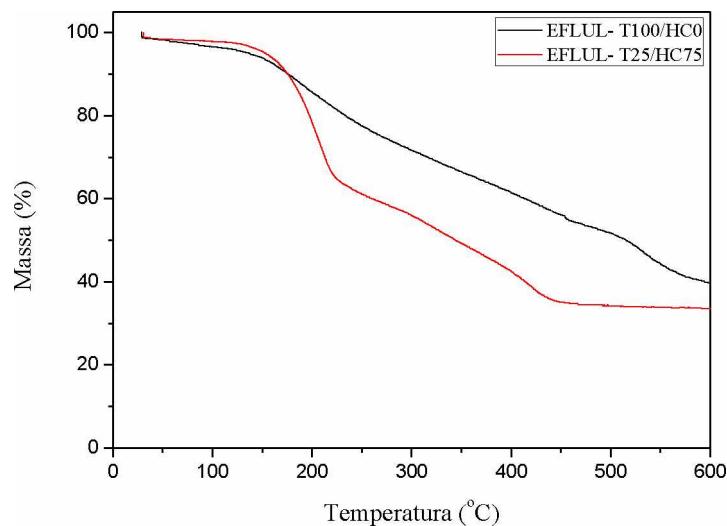
A A-PAM devido à maior viscosidade intrínseca ( $22,71 \text{ mL g}^{-1}$ ) produziu flocos binários maiores (Figura 49) e mais expansivos, promovendo assim uma diminuição na eficiência do volume de lodo formado. Essa tendência de menor eficiência de redução de volume de lodo foi obtida para T25/HC75 e T50/HC50 para o EFLUL e para o EFLUI na proporção testada de T25/HC75. Para a proporção T75/HC25 quando havia menor concentração de HC no meio, houve uma maior eficiência de remoção, sugerindo que A-PAM teve uma maior interação com os flocos primários já formados, em uma menor adição de HC. No entanto, como mostrado nos resultados acima, a adição de HC é necessária para o tratamento, pois promoveu maior redução do volume de lodo comparado apenas com a aplicação de tanino catiônico sem a presença de HC.

#### 5.4.7.4 Análise termogravimétrica (TG) do lodo dos efluentes de biodiesel.

A TG dos lodos obtidos do tratamento de biodiesel com tanino catiônico (T100/HC0) e tanino catiônico e HC (T25/HC75) e no sistema de *dual-flocculation*, são apresentados na

Figura 50 e 51, e foram realizados com o objetivo de determinar a influência dos polímeros no processo de degradação do lodo.

**Figura 50** – Curva TG do efluente EFLUL tratado com T100/HC0 e T25/HC75, em atmosfera de nitrogênio.

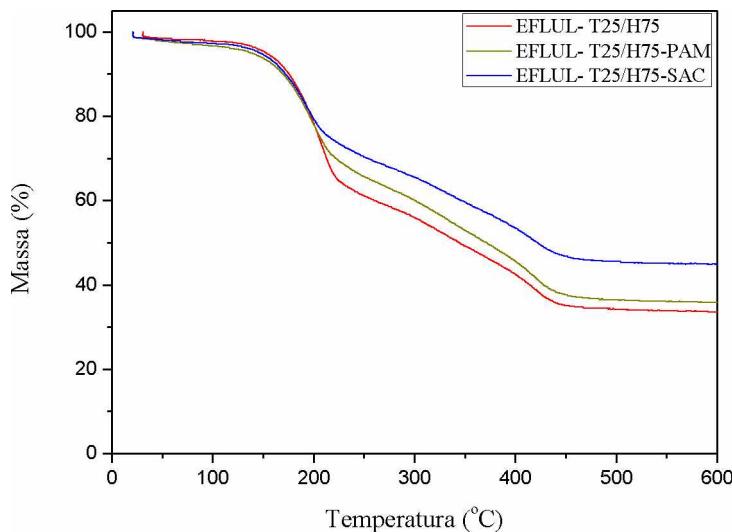


Fonte: a autora.

A estabilidade térmica do lodo obtida após o tratamento com tanino catiônico e T/HC são mostradas na Figura 50. Observou-se que a utilização da HC alterou o perfil da curva de perda de massa do lodo. O lodo obtido pelo tratamento com tanino catiônico e T25/HC75 teve uma perda de massa inicial de 6,0% e 4,0%, respectivamente, na faixa de temperatura de 25 a 145 °C atribuída a dessorção de água, e na faixa de 146 a 510 °C, com perda de massa de 44,0%, e 510 a 600 °C, com perda de massa de 10% para o tratamento com tanino catiônico e na faixa de 146 a 220 °C, uma perda de massa de 30,5%, e de 500 a 600 °C de 10% para o tratamento com T25/HC75; pode ser atribuída à degradação e carbonização dos produtos presentes.

A degradação térmica do lodo do biodiesel é reportada na literatura como ocorrendo em três estágios (Azevedo *et al.*, 2016). A maior perda de massa ocorre até a temperatura de 600 °C, a decomposição iniciou-se a partir da temperatura ambiente até 128 °C correspondente a perda de água residual, seguida pela decomposição de compostos orgânicos de baixa massa molecular de 128 a 465 °C e o terceiro evento devido à degradação dos produtos orgânicos até 600 °C.

**Figura 51** – Curva TG do efluente EFLUL tratado com T25/HC75, T25/HC75-PAM e T25/HC75-SAC em atmosfera de nitrogênio.



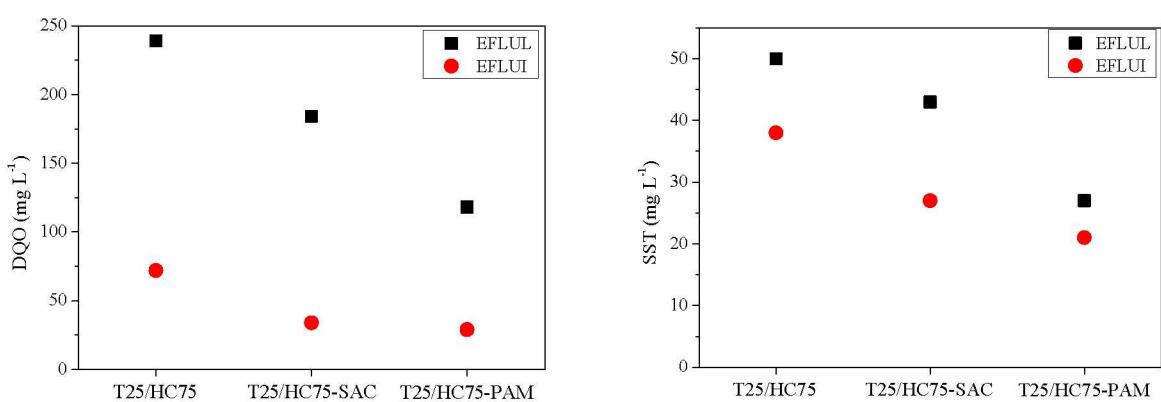
Fonte: a autora

As amostras de T25/HC75 foram comparadas com as amostras contendo floculantes secundários, T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM. A perda de massa devido à degradação do material ocorreu na faixa de 145 a 208 °C, com perda de 18,5% e 208 a 450 °C, com 30% de perda de massa, para a amostra T25/HC75-SAC. A amostra T25/HC75-PAM apresentou a maior perda de massa de 22% e 34%, na faixa de temperatura de 145 a 214 °C e 214 a 445 °C, respectivamente. O último evento ocorreu até 600 °C com perda com perda de massa de 1,5% e 2% para as amostras T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM, respectivamente. Assim, a proposta de utilizar a hemicelulose catiônica como auxiliar de coagulação ajuda tanto na redução do volume de lodo como na diminuição da temperatura de decomposição da lama, tornando-a assim mais propensa a uma maior degradação. O uso do SAC e A-PAM não altera significativamente a faixa de degradação do lodo, mas pode-se observar que houve um aumento na fração residual de lodo após a adição de floculantes secundários, principalmente na utilização do SAC.

#### 5.4.8 Efeito da *dual-flocculation* na redução de SST e DQO

Os resultados do efeito do tratamento com T25/HC75 após a adição de SAC e A-PAM sobre a redução de SST e DQO, calculada em relação ao efluente bruto, estão apresentados na Figura 52 para o EFLUL e EFLUI.

**Figura 52** – Valores de DQO e SST ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para os efluentes EFLUL e EFLUI para a proporção de T25/HC75, com e sem adição SAC e A-PAM.



Fonte: a autora

Foi observado (Figura 52) que a adição de polieletrólico aniónico promoveu maior redução da DQO para efluentes EFLUI, com DQO residual de 34 e 29 ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) para o T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM, respectivamente. Para o EFLUL, a DQO residual foi de 184 e 118 ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) para as amostras T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM, respectivamente. Esta diferença nos valores de DQO pode ser atribuída à presença principalmente de metanol, uma vez que a turbidez residual do efluente EFLUL foi de 3 a 8 NTU. No processo de produção de biodiesel industrial, ao final da reação, o biodiesel é submetido a um processo de destilação e recuperação do excesso de metanol do meio. Para o efluente EFLUL esse procedimento de recuperação do excesso de metanol não foi realizado. Segundo Chavalparit & Ongwandee (2009) a DQO residual elevada, sugere que o tratamento não conseguiu remover com eficácia compostos resistentes à degradação biológica, por exemplo, glicerol e metanol que são os principais componentes presentes no efluente do biodiesel.

Os valores de SST residuais foram de 43 e 27 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para as amostras T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM, respectivamente para o EFLUL e para o efluente EFLUI, apresentou

SST de 25 e 21 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para as amostras T25/HC75-SAC e T25/HC75-PAM, respectivamente. Os valores de SST residual para EFLUL e EFLUI confirmam as tendências semelhantes à remoção de turbidez e DQO. Isto sugere que a aplicação de polieletrólico com carga oposta também auxilia no tratamento promovendo a redução dos valores de SST.

A Tabela 17 apresenta alguns estudos comparativos de tratamento de efluente de biodiesel, com resultados de DQO, SST e suas respectivas remoções. Pode ser visto que o tratamento com polímeros de fontes renováveis foi igualmente eficiente e, em alguns casos, com maiores reduções, uma vez que todas as condições testadas para ambos os efluentes obtiveram resultados de DQO e SST acima de 98%. Isto sugere que estes materiais são promissores como coagulantes no tratamento deste tipo de águas residuais.

**Tabela 17 – Referências de estudos de tratamento de efluente de biodiesel**

Referências	Coagulante/Floculante	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Remoção (%)	SS e SST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Remoção (%)
Xie, <i>et al.</i> (2011) <sup>a</sup>	Poliamida catiônica e cloreto de poli-alumínio	23.311	96,2	118	98,1
Rattanapan <i>et</i> <i>al.</i> (2011) <sup>b</sup>	Alúmen, cloreto de polialumínio e cloreto férrico	10.000– 20.000	80,0–90,0	<15	98,0– 100,0
Pitakpoolsil& Hunsom (2013) <sup>c</sup>	Focos de Quitosana	1.714– 3.822	90,0	50–90	93,0
A autora <sup>a</sup>	EFLUL: tanino catiônico, hemicelulose catiônica, sulfato de acetato de celulose	184	98,7	43	98,2
A autora <sup>d</sup>	EFLUL: tanino catiônico, hemicelulose catiônica, poliacrilamida aniônica	118	99,2	27	98,8
A autora <sup>d</sup>	EFLUI: tanino catiônico, hemicelulose catiônica, sulfato de acetato de celulose	34	99,7	27	99,1
A autora <sup>d</sup>	EFLUI: tanino catiônico, hemicelulose catiônica, poliacrilamida aniônica	29	99,8	21	98,8

<sup>a</sup> Coagulação-Flocação

<sup>b</sup> Flotação por ar dissolvido (FAD)

<sup>c</sup> Adsorção

<sup>d</sup> Dual-flocculation

Fonte: a autora

Com base nas remoções de turbidez, redução de volume de lodo, SST e DQO e levando-se em consideração as performances dos floculantes aniónicos, foi possível perceber que houve contribuição positiva na utilização do sistema de *dual-flocculation*. Além disso, devido às elevadas eficiências pode-se dizer que não houve influência significativa das viscosidades intrínsecas no sistema de flocação dos polieletrólitos aniónicos, já que o SAC de baixa viscosidade intrínseca apresentou comportamento comparável ao material de alta viscosidade intrínseca (A-PAM) para o tratamento dos efluentes de biodiesel.

Segundo as condições padrões de lançamento de efluente estabelecidos pelo regulamento estadual – Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG, de 2008 – e Resolução CONAMA nº 430, de 2011, a Tabela 18 apresenta um comparativo dos resultados obtidos pelo tratamento realizado com floculantes de fontes renováveis e de referência com A-PAM, segundo regulamento de qualidade para descarte em corpos receptores.

**Tabela 18** – Parâmetros das águas doces estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430, de 2011 e Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG, de 2008 e resultados obtidos pelo tratamento com tanino catiônico, HC, SAC e A-PAM.

Efluente	Turbidez (NTU)	pH	SST (mg L <sup>-1</sup> )	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )
Classe 1	40	6,0 a 9,0	50	-
Classe 2	100	6,0 a 9,0	100	-
Classe 3	100	6,0 a 9,0	100	-
EFLUL T25/HC75-SAC	3 a 8	7,0	43	184
EFLUL T25/HC75-PAM	3 a 8	7,0	27	118
EFLUI T25/HC75-SAC	14 a 20	7,0	25	34
EFLUI T25/HC75-PAM	14 a 20	7,0	21	29

Fonte: a autora

Como pode ser visto na Tabela 18, os resultados obtidos de turbidez, pH, SST estão dentro das condições estabelecidas pela legislação de descarte de efluente em corpos receptores. A legislação brasileira não estabelece parâmetros de DQO, assim os resultados de DQO não foram comparados com lei regulamentadora.

#### **5.4.9 Conclusões Parciais**

Os resultados sugerem que o tratamento dos efluentes de biodiesel tanto industrial (EFLUI) quanto de laboratório (EFLUL) podem ser realizados utilizando polímeros de fontes renováveis.

A condição otimizada de tanino catiônico e hemicelulose catiônica (HC) foi estabelecida em 25% de tanino catiônico e 75% de HC (isto é, T25/HC75) para ambos os efluentes, pois foi a condição que apresentou maior remoção de turbidez quando aplicada concomitantemente com os floculantes sulfato de acetato de celulose (SAC) e poliacrilamida aniônica sintética (A-PAM) comercial.

O tanino catiônico foi utilizado como coagulante primário e responsável por produzir flocos primários. A HC foi utilizada como auxiliar de flocação e contribuiu para o tratamento na redução de volume de lodo se comparado apenas com a aplicação de tanino catiônico (T100/HC0) e diminuiu a estabilidade térmica do lodo formado, favorecendo a degradação do mesmo.

A adição do polímero aniônico (SAC e PAM) foi responsável pelo crescimento do flocos primário e produção de flocos binários. Este proporcionou melhoramento na qualidade do efluente, reduzindo a turbidez da faixa de 30 a 40 NTU para 3 a 8 NTU para o EFLUL de 45 a 56 NTU para 14 a 20 NTU para o EFLUI.

Além disso, proporcionaram uma redução da demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST) acima de 98%. Devido às remoções elevadas proporcionadas pelo sistema de polieletrolitos de fontes renováveis, esses podem ser utilizados para tratamento de efluente de biodiesel.

#### **5.5 Membrana de celulose regenerada**

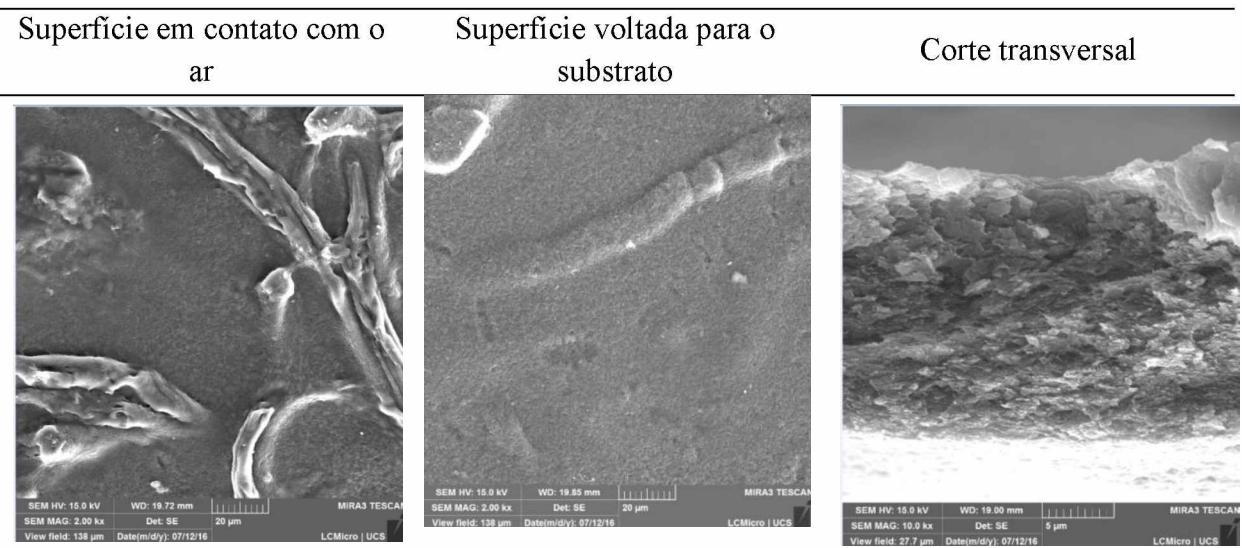
Foram preparadas membranas de celulose regenerada pura e com adição de sílica com a função de promover poros nas membranas. A concentração de celulose foi mantida constante e a adição de sílica foi realizada em duas massas, de 0,020 g e 0,050 g. A Figura 53 apresenta o aspecto físico da membrana M-CR-Si produzida da casca do amendoim, utilizada nos experimentos de filtração do biodiesel. A estrutura obtida para as membranas de celulose regenerada foram investigadas por MEV e estão apresentadas na Figura 54.

**Figura 53** – Aspecto físico da membrana M-CR-Si obtida da casca do amendoim.

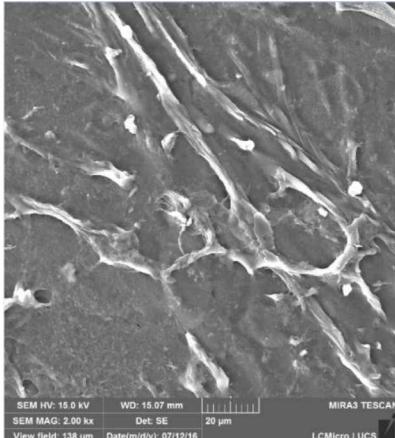


Fonte: a autora.

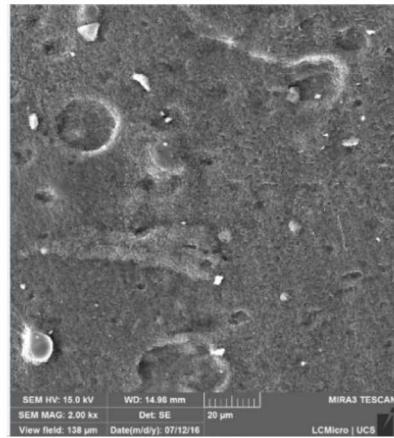
**Figura 54** – MEV da superfície voltada para o substrato (magnitude de 2.00kx) e do corte transversal (magnitude 10.000 x, fratura em nitrogênio) para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si5-0,1, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, M-CR.



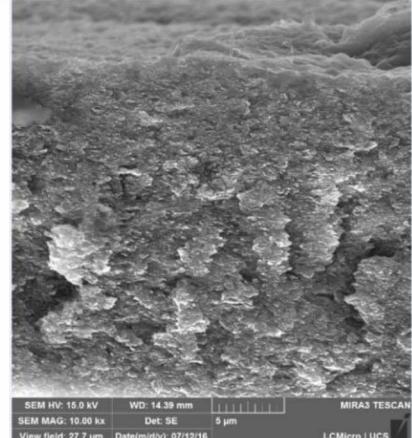
Superfície em contato com o ar



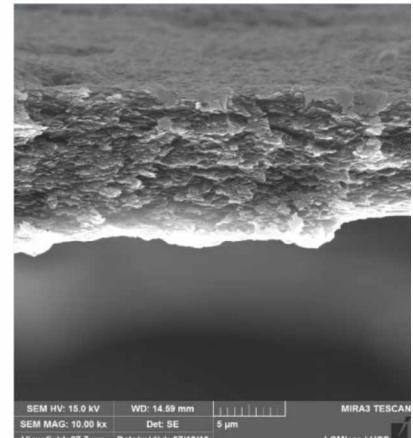
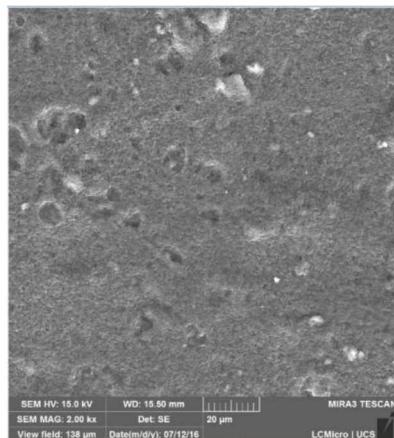
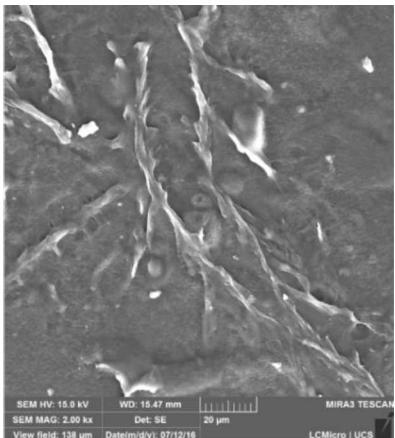
Superfície voltada para o substrato



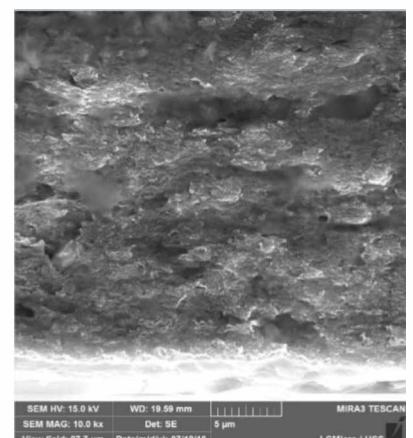
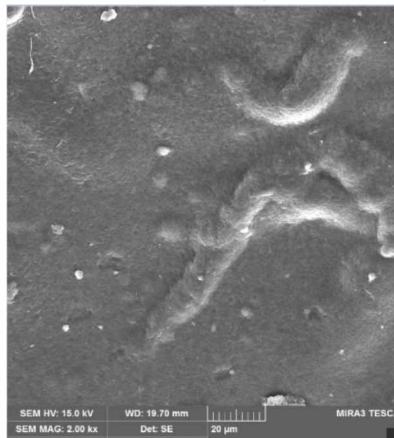
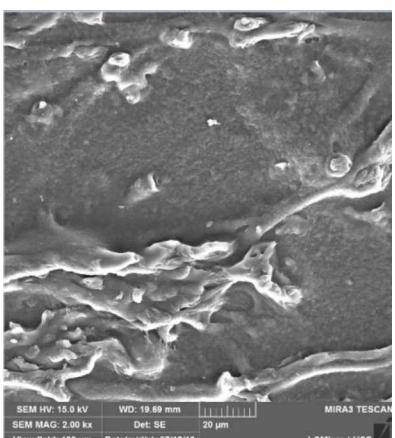
Corte transversal



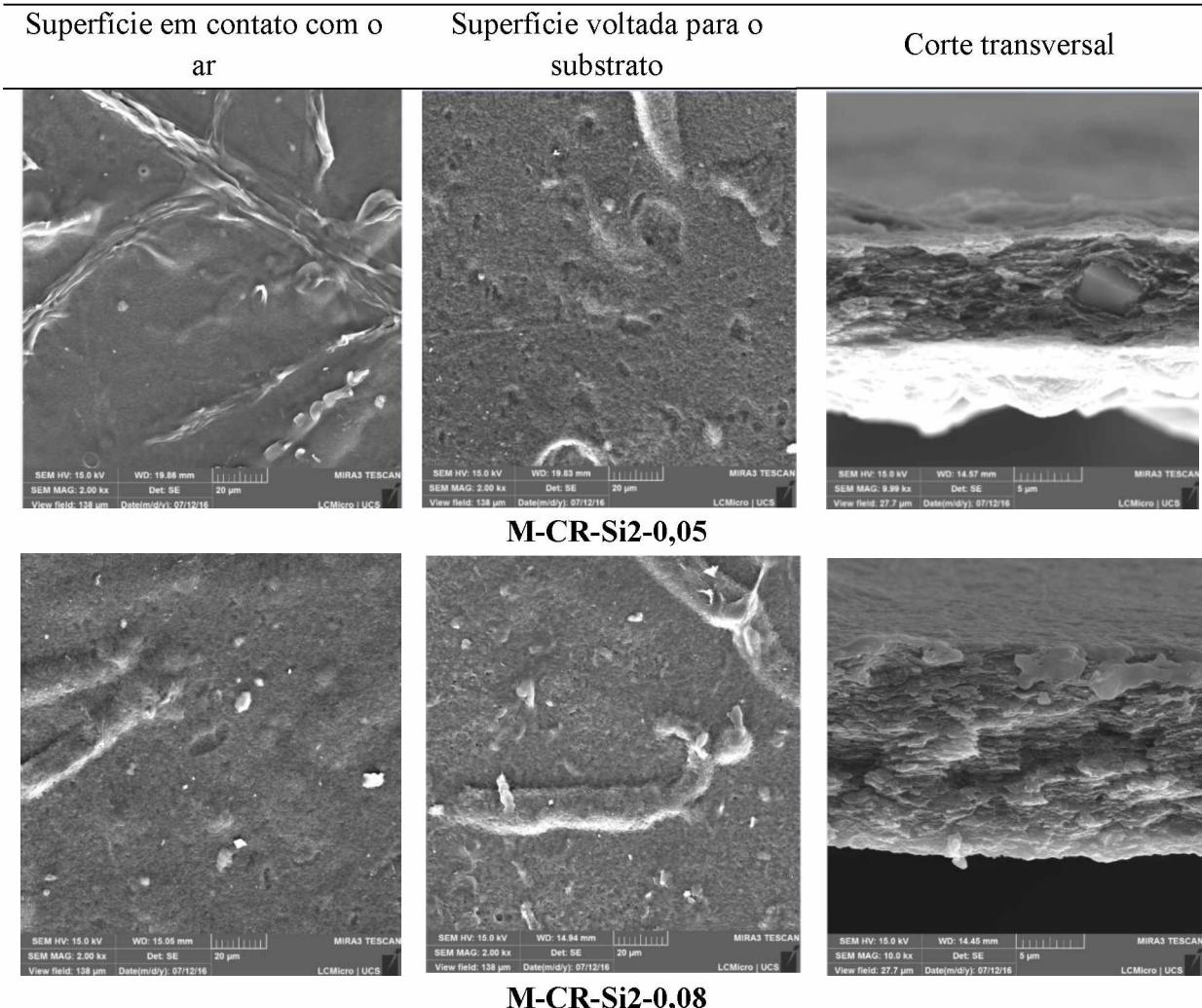
**M-CR-Si5-0,05**



**M-CR-Si5-0,08**



**M-CR-Si5-0,1**



Fonte: a autora.

Observou-se que a adição de sílica não promoveu alterações visuais na estrutura da superfície e do corte transversal das membranas de celulose regenerada, uma vez que as estruturas das membranas apenas de celulose e celulose com proporções variadas de sílica se mostram semelhantes.

Na microscopia de corte transversal para todas as membranas notou-se a formação de uma estrutura assimétrica ao longo de toda espessura da membrana e o tamanho dos poros na superfície voltada para o ar foram diferentes da superfície voltada para o substrato (vidro). Esse fato ocorreu devido ao método de obtenção da membrana. Apesar da evaporação livre do solvente, as membranas apresentaram um aspecto poroso, devido à baixa taxa de evaporação do mesmo. O maior tempo de permanência do solvente facilita a formação de poros (Souza et al., 2015).

Segundo Liu & Zhang (2009), a superfície das membranas de celulose mais densa pode ser resultado do mecanismo de nucleação e crescimento do processo de solidificação

lenta, na qual os núcleos foram formados adequadamente na solução polimérica e esses cresceram até se tocarem um ao outro e coalesceram, ou até a interrupção do crescimento pela solidificação do entorno polimérico.

### **5.5.1 Fluxo de biodiesel permeado**

As membranas, M-CR e M-CR-Si, em todas as proporções e espessuras, foram avaliadas por meio do fluxo de biodiesel permeado obtido nas pressões de 1 bar e 2 bar. As membranas de CR pura, sem adição de sílica, não obtiveram permeado, sugerindo que apesar da celulose ser resistente a solvente, sua estrutura sofreu alteração na presença de biodiesel.

As membranas M-CR e M-CR-Si se mostraram semelhantes quanto à estrutura formada, quando analisadas por MEV, porém a adição de sílica foi realizada com o intuito de aumentar a porosidade da membrana e reduzir a influência do biodiesel bruto na porosidade da membrana. Segundo Garcia *et al.* (2006), algumas membranas poliméricas na presença de mistura de hidrocarbonetos podem sofrer o colapso dos poros gerando uma redução da porosidade da membrana, geralmente um pré-tratamento, que consiste em imergir as membranas em misturas de solventes de polaridade crescente, pode ajudar a diminuir esse efeito.

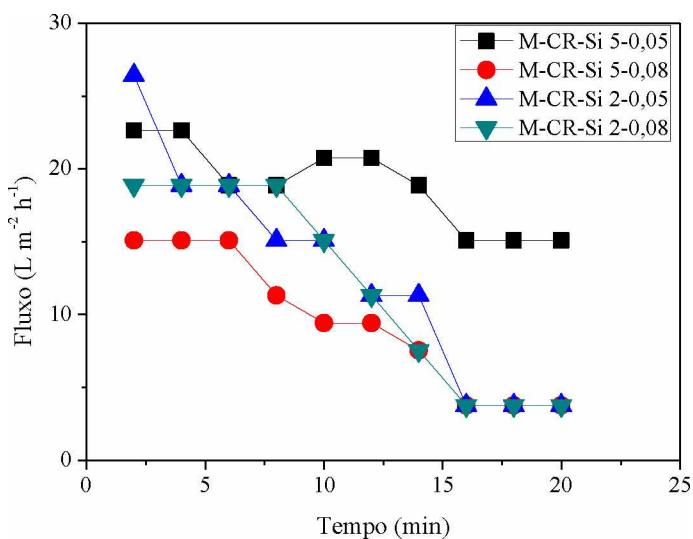
As membranas M-CR-Si com espessura de 0,1 mm para ambas as proporções de sílica, não apresentaram fluxo de biodiesel. Como todas as proporções das soluções foram mantidas constantes, variando apenas as espessuras, a não permeabilidade pode ser atribuída a maior espessura da membrana. Segundo Hamzah *et al.* (2014) o fluxo da membrana é dependente da espessura da membrana, uma vez que o aumento da concentração do polímero acarretará uma diminuição do fluxo e da taxa de permeabilidade da membrana. Uma forma de aumentar a porosidade pode ser a presença de partículas inorgânicas, estas promovem vazios na interface polímero partícula e pode levar a um aumento na permeabilidade (Ramos *et al.*, 2007).

A Figura 55 apresenta o fluxo de biodiesel obtido no tempo de 20 minutos para as amostras M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, nas pressões de 2 e 1 bar. Como esperado, as membranas com maior pressão obtiveram fluxo maior que as mesmas testadas com menor pressão. As membranas com maior quantidade de sílica M-CR-Si5 obtiveram fluxo inicial semelhante às M-CR-Si2. Em pressão de 1 bar, o fluxo inicial para a membrana M-CR-Si5-0,05 e M-CR-Si2-0,05 foram de  $22,6$  e  $26,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , e para M-CR-

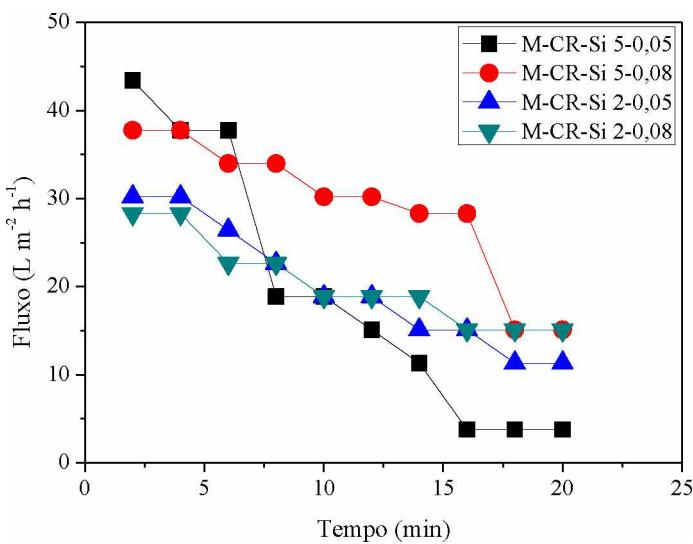
Si5-0,08 e M-CR-Si2-0,08 foram de 15,1 e 18,8 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> respectivamente, sugerindo, como observado do MEV, que as estruturas são semelhantes, mesmo com maior adição de sílica.

**Figura 55** – Fluxo de biodiesel obtido no tempo de 20 minutos, com pressão de 1 e 2 bar para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08.

Pressão – 1 bar



Pressão – 2 bar



Fonte: a autora.

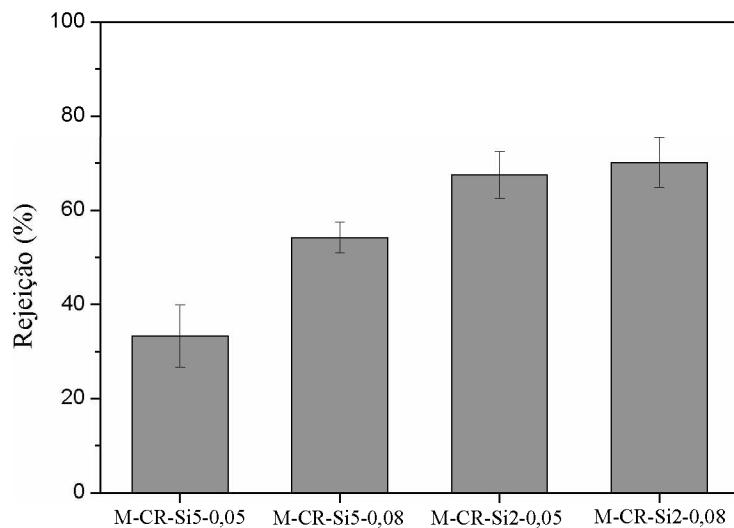
A Figura 55 também apresenta o decréscimo muito rápido do fluxo de biodiesel, esse fenômeno pode ser atribuído ao fluxo perpendicular utilizado nos testes de filtração e ao

material da membrana utilizada. No fluxo perpendicular o fluido tende a se acumular sobre a superfície da membrana e gera uma considerável diminuição do fluido (Saleh *et al.*, 2011). Quanto ao material utilizado para produzir as membranas, segundo Peyravi *et al.* (2015), membranas utilizadas para purificação de biodiesel com superfície hidrofílica tem um declínio significativo no fluxo do permeado, devido a maior afinidade por substâncias hidrofílicas (glicerol), favorecendo a formação de *fouling*.

### **5.5.1.1 Rejeição de proteínas**

A Figura 56 apresenta os resultados de rejeição de proteína obtidos nos ensaios de filtração para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, com 1 bar de pressão.

**Figura 56** – Ensaio rejeição de proteína (tripsina) para as membranas M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08.



Fonte: a autora

Analisando a rejeição à proteína apresentada na Figura 56, pode-se observar que as membranas que obtiveram maior rejeição foram as que possuíam menor quantidade de sílica adicionada na composição. Quando comparadas as membranas de mesma composição, as que possuíam maior espessura obtiveram maior rejeição, conforme analisado também no fluxo

permeado de biodiesel. Assim, o teste de rejeição de proteína sugere que as membranas M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, apresentarão melhores resultados em relação à retenção de glicerina, uma vez que, suas retenções de proteína foram maiores.

O objetivo do experimento de fluxo de permeado utilizando proteína foi investigar a rejeição para caracterizar o ponto de corte molar da membrana (MWCO). Segundo Arthanareeswaran *et al.* (2004), o MWCO de uma membrana corresponde a massa molecular do soluto no qual a rejeição é maior que 80%. Analisando a rejeição das membranas para tripsina, observou-se que as quatro amostras de membranas possuem rejeição menores que 80% para a tripsina (20 kDa), não sendo portanto possível determinar um ponto de corte utilizando esta proteína.

#### **5.5.1.2 Determinação de Glicerina Livre**

A Tabela 19 apresenta os resultados de determinação de glicerina livre no biodiesel permeado através das membranas M-CR-Si.

**Tabela 19** – Valores de glicerina determinados no biodiesel permeado por M-CR-Si5-0,05, M-CR-Si5-0,08, M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08.

Membranas	Glicerina livre (%)
M-CR-Si5-0,05	0,050±0,021
M-CR-Si5-0,08	0,039±0,023
M-CR-Si2-0,05	0,026±0,017
M-CR-Si2-0,08	0,026±0,018

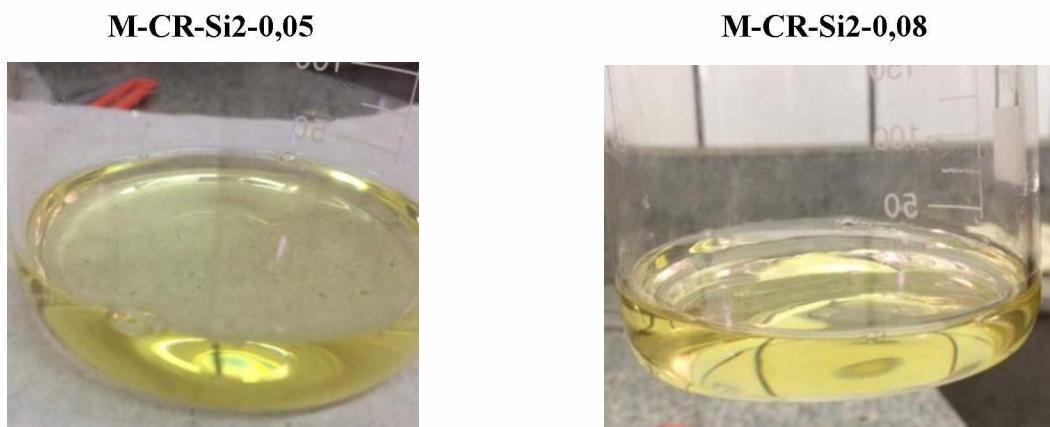
Fonte: a autora

A concentração de glicerina é um importante parâmetro de qualidade do biodiesel. A glicerina livre no biodiesel associada à presença de tri-, di- e monoacilgliceróis é responsável pela formação de depósitos de carbono no motor devido à sua incompleta combustão. Além disso, de acordo com a temperatura e o tempo de armazenamento, a glicerina presente no biodiesel tende a precipitar (Gomes *et al.* 2015). A Tabela 19 apresenta os teores de glicerina livre encontrados para o biodiesel purificado, na qual foi possível verificar que as membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08 conseguiram reduzir os teores de glicerina próximos aos valores estipulados pela legislação, que seria de 0,02%.

As duas membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08, que se apresentaram promissoras para purificação de biodiesel obtiveram médias e intervalos de confiança semelhantes,  $0,0265 \pm 0,012$  e  $0,0268 \pm 0,012$ , respectivamente. Assim, o F-test realizado não mostrou diferença entre a qualidade de ambas as membranas ( $F = 0,0006$ ,  $P = 0,9807$ ).

A Figura 57 apresenta o aspecto visual do biodiesel obtido após a filtração com membranas utilizando M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08, pois ambas obtiveram teores de glicerina livre próximo do estabelecido pela legislação vigente (0,02% em massa).

**Figura 57** – Aspecto visual do biodiesel obtido após purificação com membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08.



Fonte: a autora

### 5.5.2 Conclusões Parciais

Foi possível obter membranas de celulose regenerada a partir da celulose da casca do amendoim. As membranas se mostraram com estrutura porosa ao longo de toda espessura. A estrutura assimétrica obtida foi atribuída à baixa taxa de evaporação do solvente, segundo analisado por MEV.

As M-CR não apresentaram fluxo de permeado de biodiesel devido a redução da porosidade causada pela interação do biodiesel com a estrutura da celulose. O efeito da diminuição da porosidade da membrana foi atenuado com a adição de dióxido de silício à solução polimérica, ele auxilia na formação de vazios na interface polímero-partícula e leva ao aumento da permeabilidade.

Os fluxos iniciais de biodiesel foram de  $22,6$  e  $15,1\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  para M-CR-Si5-0,05 e M-CR-Si5-0,08, respectivamente e  $26,4$  e  $18,8\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$  para M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08, respectivamente em pressão de 1 bar. A rejeição de proteína, determinada com tripsina,

demonstrou maior rejeição para as membranas que obtiveram menores teores de dióxido de silício em sua composição (M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08). Porém, as rejeições obtidas foram menores que 80% e não foi possível determinar o ponto de corte da membrana.

A concentração de glicerina, um importante parâmetro de qualidade do biodiesel, foi determinada e as membranas M-CR-Si2-0,05 e M-CR-Si2-0,08 apresentaram teores de glicerina de  $0,0265 \pm 0,017\%$  e  $0,0263 \pm 0,018\%$ , respectivamente. Essas membranas se mostraram promissoras, pois alcançaram teores próximos aos estabelecidos pela legislação, que é de 0,02%.

## 6. CONCLUSÃO

A celulose extraída da casca do amendoim se mostrou uma alternativa viável para a produção dos polieletrólitos hemicelulose catiônica e sulfato de acetato de celulose, também para a produção de membranas de celulose regenerada.

A purificação do biodiesel por lavagem com água gera grande quantidade de efluente. A aplicação dos polieletrólitos para o tratamento dos efluentes de laboratório e industrial de biodiesel, pelo método de flocação e *dual-flocculation*, se mostram promissores com reduções na DQO e SST superiores a 98%, comparáveis a outros estudos relatados na literatura, Xie, *et al.* (2011), Rattanapan *et al.* (2011), Pitakpoolsil & Hunsom (2013).

A condição otimizada de tanino catiônico e hemicelulose catiônica (HC) foi estabelecida em 25% de tanino catiônico e 75% de HC (isto é, T25/HC75) para ambos os efluentes, pois foi a condição que apresentou maior remoção de turbidez quando aplicada concomitantemente com os floculantes sulfato de acetato de celulose (SAC) e poliacrilamida aniônica sintética (A-PAM) comercial. A adição do polímero aniônico (SAC e PAM) foi responsável pelo crescimento do floco primário e produção de flocos binários. A utilização da HC na flocação primária contribuiu para a redução de volume de lodo e para a diminuição da estabilidade térmica do lodo formado, favorecendo a degradação do mesmo.

A purificação do biodiesel por membranas, utilizando membranas de celulose regenerada com adição de dióxido de silício, obtidas da celulose da casca do amendoim, com estrutura porosa, apresentaram fluxo de biodiesel e retenção de glicerina, em níveis promissores para as membranas de M-CR-Si2-0,05, M-CR-Si2-0,08, pois alcançaram teores próximos aos estabelecidos pela legislação, que é de 0,02%.

## 7. ETAPAS FUTURAS

- ✓ Mudança na composição da membrana com adição de compostos que aumentem a hidrofobicidade das membranas.
- ✓ Realizar análise por Cromatografia Gasosa para o biodiesel purificado por membranas.
- ✓ Realizar testes com adição de água de pequenas porcentagens de água ao biodiesel, a fim de se obter maior índice de purificação.
- ✓ Avaliar a produção de hemicelulose catiônica utilizando radiação de microondas.
- ✓ Avaliar a hemicelulose catiônica em diferentes pHs, para aplicação isolada em tratamento de efluente.
- ✓ Avaliar a desidratação do lodo obtido a partir da hemicelulose catiônica

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acompanhamento da Safra Brasileira-Grãos. Quarto levantamento – Safra 2015/16 Brasília, 4, 1–154, 2016. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_01\\_12\\_09\\_00\\_46\\_boletim\\_graos\\_janeiro\\_2016.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_01_12_09_00_46_boletim_graos_janeiro_2016.pdf)>. Acesso em 13/09/1016.

Akhlaghi, S.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S.; Braña, M. T. C.; Bellander, M. Deterioration of automotive rubbers in liquid biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1238–1248, 2015.

Almeida, E. V. R. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Alves, M. J.; Nascimento, S. M.; Pereira, I. G.; Martins, M. I.; Cardoso, V. L.; Reis, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy*, 58, 15–20, 2013.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução ANP nº 51 de 25/11/2015. 2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acesso em 06/05/2016.

Apha (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20º ed. Washington (USA), 1162, 1998.

Apha (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22º ed. Washington (USA), method 2.540, 2012.

Araújo, C. D. M.; Andrade, C. C.; Silva, E. S.; Dupas, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 445–452, 2013.

Arthanareeswaran, G.; Thanikaivelan, P.; Srinivasn, K.; Mohan, D.; Rajendran, M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*, 40, 2153–2159, 2004.

Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 5051–5062, 2011.

Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3456–3470, 2012.

Atadashi, I. M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, 54, 1265–1272, 2015.

- Azevedo, E. M.; Pinto, M. F.; Pickler, A. C.; Dweck, J. Evaluation of the pyrolysis of biodiesel filtration residue containing diatomite by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 1743–1750, 2016.
- Azwar, M. Y.; Hussain, M. A.; Abdul-Wahab, A. K. Development of bio hydrogen production by photo biological, fermentation and electrochemical processes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 158–173, 2014.
- Bastos, V. D. Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 25, 5–38, 2007. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>. Acesso em 10/09/1015.
- Beltrán-Heredia, J.; Sánchez-Martín, J.; Dávila-Acedo, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *Journal of Hazardous Material*, 186, 1704–1712, 2011.
- Beltrán-Heredia, J.; Sánchez-Martín, J.; Muñoz, M. C. G. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, 162, 1019–1025, 2010.
- Bharthare, P.; Shrivastava, P.; Singh, P.; Ttiwari, A. Peanut shell as renewable energy source and their utility in production of ethanol. *International Journal of Advance Research*, 2, 1–12, 2014.
- Bigand, V.; Pinel, C.; Perez, D. S.; Rataboul, F.; Huber, P.; Petit-Conil, M. Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, 85, 138–148, 2011.
- Biggs, S. Polymeric flocculants. In: Somasundaran, P. (eds). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Columbia University, New York, 2006.
- Bolto, B.; Gregory, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41, 2301–2324, 2007.
- Bongiovani, M. C.; Konradt-Moraes, L. C.; Bergamasco, R.; Lourenço, B. S. S.; Tavares, C. R. G. Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável. *Acta Scientiarum Technology*, 32, 167–170, 2010.
- Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12, 539–554, 2010.
- Bulgarelli, E. M. B. Caracterização de variedades de amendoim cultivadas em diferentes populações. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2008.
- Burchard, W. Light scattering from polysaccharides as soft materials. In: Borsali, R.; Pecora, R. (eds). *Soft-Matter Characterization*. Netherlands: Springer, 2008.
- Caulfield, M. J.; Qiao, G. G.; Solomon, D. H. Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides. *Chemical Reviews*, 102, 3067–3084, 2002.

Cavalcanti, V.; Alves, M. J.; Martins, M. I.; Cardoso, V. L.; Reis, M. H. M. Purificação de biodiesel etílico e metílico utilizando membrana polimérica. In: *XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. UNICAMP – Campinas, São Paulo, 2015.

Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K.; Purkait, M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 309, 209–221, 2008.

Chauvelon, G.; Buléon, A.; Thibault, J-F, DOUBLIER, Saulnier, L. Preparation of sulfoacetate derivatives of cellulose by direct esterification. *Carbohydrate Research*, 338, 743–750, 2003.

Chavalparit, O.; Ongwandee, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1491–1496, 2009.

Chen, G.; Zhang, B.; Zhao, J.; Chen, H. Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution. *Carbohydrate Polymers*, 95, 332–337, 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 21/07/2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 21/07/2015

COPAM/CERH-MG – Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais (CERH-MG) – Deliberação Normativa Conjunta Nº 01 de 05 de maio de 2008. 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em 21/07/2015.

Coutinho, C. M.; Chiu, M. C.; Basso, R. C.; Ribeiro, A. P. B.; Gonçalves, L. A. G.; Viotto, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. *Food Research International*, 42, 536–550, 2009.

Crusciol, C. A. C.; Soratto, R. P. Nutrição e produtividade do amendoim em sucessão ao cultivo de plantas de cobertura no sistema plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 42, 1553–1560, 2007.

D’Almeida, M. L. O. Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica, São Paulo, IPT, 1988.

Daud, Z.; Awang, H.; Latif, A. A. A.; Nasir, N.; Ridzuan, M. B.; Ahmad, Z. Suspended Solid, Color, COD and Oil and Grease Removal from Biodiesel Wastewater by Coagulation and Flocculation Processes. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2407–2411, 2015.

Delpech, M. C.; Coutinho, F. M. B.; Sousa, K. G. M.; Cruz, R. C. Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 294–298, 2007.

- Ebeling, J. M.; Ogden, S. R.; Sibrell, P. L.; Rishel, K. L. Application of Chemical Coagulation Aids for the Removal of Suspended Solids (TSS) and Phosphorus from the Microscreen Effluent Discharge of an Intensive Recirculating Aquaculture System. *North American Journal of Aquaculture*, 66, 198–207, 2004.
- Faccini, C. S.; Cunha, M. E.; 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, 558–563, 2011.
- Fan, A.; Turro, N. J.; Somasundaran, P. A study of dual polymer flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162, 141–148, 2000.
- Fleer, G. J. Polymers at interfaces and in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 99–116, 2010.
- Garcia, A.; Álvarez, S.; Riera, F.; Álvarez, R.; Coca, J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. *Journal of Food Engineering*, 74, 516–522, 2006.
- Glover, S. M.; Yan, Y.; Jameson, G. J.; Biggs, S. Dewatering properties of dual-polymer-flocculated systems. *International Journal of Mineral Processing*, 73, 145–160, 2004.
- Gohdes, M.; Mischnick, P. Determination of the substitution pattern in the polymer chain of cellulose sulfates. *Carbohydrate Research*, 309, 109–115, 1998.
- 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, 271–276, 2010.
- Gomes, M. C. S.; Ferreira, M. Z.; Tonelli, V. P.; Barros, S. T. D.; Pereira, N. C. Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina. *Acta Scientiarum Technology*, 33, 415–419, 2011.
- 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, 1–6, 2015.
- Gomide, J. L.; Demuner, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. *O Papel*, 47, 36–38, 1986.
- Gong, R.; Ding, Y.; Li, M.; Yang, C.; Liu, H.; Sun, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 64, 489–493, 2005.
- Grahama, N.; Gang, F.; Fowler, G.; Watts, M. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 327, 9–16, 2008.
- Grasel, F. S.; Ferrão, M. F.; Wolf, C. R. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 94–101, 2016.

Grinshpan, D. D.; Savitskaya, T. A.; Tsygankova, N. G.; Makarevich, S. E.; Tretsiakova, S. M.; Nevar, T. N. Cellulose Acetate Sulfate as a Lyotropic Liquid Crystalline Polyelectrolyte: Synthesis, Properties, and Application. *International Journal of Polymer Science*, 1, 1-17, 2010.

Gui, M. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, 33, 1646–1653, 2008.

Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. Processos de separação com membranas. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

Hamzah, S.; Ali, N.; Ariffin, M. M.; Ali, A.; Mohammad, A. W. High performance of polysulfone ultrafiltration membrane: effect of polymer concentration. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9, 1819–6608, 2014.

Heinze, T.; Liebert, T. Chemical characteristics of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia*, 208, 167–238, 2004.

Hotza, D. Colagem de Folhas Cerâmicas – Artigo revisão. *Cerâmica*, 43, 283-284, 1997

Hunter, R. J. Introduction to modern colloid science. 1<sup>st</sup> edition, Oxford University Press Inc., New York, 1993.

Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry*, 6, 4497-4559, 2015.

Jaruwat, P.; Kongjao, S.; Hunsom, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, 51, 531–537, 2010.

Kamm, B.; Kamm, M.; Gruber, P. R.; Kromus, S. Biorefinery Systems – An Overview. In: Kamm, B.; Kamm, M.; Gruber, P. R. Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1, 441, 2006.

Kamm, B.; Kamm, M. Biorefineries – Multi Product Processes. *Advances Biochemical Engineering Biotechnology*, 105, 175–204, 2007.

Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie*, 44, 3358-3393, 2005.

Knaus, S.; Bauer-Heim, B. Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. *Carbohydrate Polymers* 53, 383–394, 2003

Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J. (Eds.), The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, IL, 2005. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/54171412/The-Biodiesel-Handbook-Knothe-Van-Gerpen-and-Krahl#scribd>>. Acesso em 12/06/16.

- Koopal, L. K. Ion Adsorption on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces. In: M. Dekker (Editor), *Coagulation and Flocculation*, New York, 2005.
- Lamb, L. H.; Decusati, O. G. Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating/flocculating agent. U.S. Patent 6478986 B1, 2002.
- Landim, A. S; Rodrigues Filho, G; Sousa, R. M. F.; Ribeiro, E. A. M.; Souza, F. R. B.; Vieira, J. G.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A. Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. *Polímeros – São Carlos*, 23, 468–472, 2013.
- Lee, S-C.; Jeong, S-M.; Kim, S-Y.; Park, H.-R.; Nam, K.C.; Ahn, D.U. Effect of far-infrared radiation and heat treatment on the antioxidant activity of water extracts from peanut hulls. *Food Chemistry*, 94, 489–493, 2006.
- Lee, C. S.; Robinson, J.; Chong, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92, 489–508, 2014.
- Lemanowicza, M.; Gierczycki, A.; Al-Rashed, M. H. Dual-polymer flocculation with unmodified and ultrasonically conditioned flocculant. *Chemical Engineering and Processing*, 50, 128–138, 2011.
- Liu, S.; L. Zhang. Effects of polymer concentration and coagulation temperature on the properties of regenerated cellulose films prepared from LiOH/urea solution. *Cellulose*, 16, 189–198, 2009.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32, 1596–1608, 2009.
- Magalhães, A. S. G.; Almeida Neto, M. P.; Bezerra, M. N.; Ricardo, N. M. P. S.; Feitosa, J. P. A. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Química Nova*, 35, 1464–1467, 2012.
- Martin, C.; Alriksson, B.; Sjöde, A.; Nilvebrant, N-O.; Jönsson, L. J. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 136-140, 339–352, 2007.
- Martin, J. S.; Heredia, J. B.; Pérez, P. G. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1241–1247, 2011.
- Martins, R. Cultivares de Amendoim: um estudo sobre as contribuições da pesquisa pública paulista. *Informações Econômicas*, 36, 37–49, 2006.
- Matos, C. T.; Santos, M.; Nobre, B. P.; Gouveia, L. *Nannochloropsis* sp. biomass recovery by Electro-coagulation for biodiesel and pigment production. *Bioresource Technology*, 134, 219–226, 2013.
- Meireles, C. S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

Min, Y.; Meng, Z.; Bin, L.; Xing, X.; Xiaoming, L.; Qinyan, Y.; Chunyuan, M. Characteristics of Amine Surfactant Modified Peanut Shell and Its Sorption Property for Cr (VI). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21, 1260–1268, 2013.

Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; de Melo, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extractivos voláteis. *Revista Árvore*, 29 461–470, 2005.

Mostafaei, M.; Ghobadian, B.; Barzegar, M.; Banakar, A. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 54–61, 2015.

Mulder, M. Basic Principles of membranes thechnology. Second ed.; Edition Academic Publishers: Netherlands, 1997.

Nascimento, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

Nascimento, B.; Rodrigues Filho, G.; Frigoni, E. S.; Soares, H. M.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Valente, A. J. M.; Carvalho, R. A.; Assunção, R. M. N.; Motta, L. A. C. Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as an additive in mortars. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 510–517, 2012.

Nasser, M. S.; James, A. E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behavior of kaolinite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 311–322, 2007.

Ngamlerdpokin, K.; Kumjadpai, S.; Chatanon, P.; Tungmanee, U.; Chuenchuanchom, S.; Jaruwat, P.; Lertsathitphongs, P.; Hunsom, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, 92, 2454–2460, 2011.

Nie, S.; Liu, X.; Wu, Z.; Zhan, L.; Yin, G.; Yao, S.; Song, H.; Wang, S. Kinetics study of oxidation of the lignin model compounds by chlorine dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 241, 410–417, 2014.

Nnaji, N. J. N.; Ani, J. U.; Aneke, L. E.; Onukwuli, O. D.; Okoro, U. C.; Ume, J. I. Modelling the coag-flocculation kinetics of cashew nut testa tannins in an industrial effluent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1930–1935, 2014.

Noureddini, H. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent nº 6.174.501, 4-14, 2001.

Nunes, S.; Peinemann, K. V. Membrane technology in the chemical industry. Weinheim: Wiley–VCH; 2ed Weinheim, Germany, 2006.

Oliveira, C.; Rubio, J. Série Tecnologia Ambiental. Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. Disponível em: <<http://www2.cetem.gov.br/>>. Acesso em 12/12/2015.

Onukwuli, D. O.; Emembolu, L. N.; Ude, C. N.; Aliozo, S. O.; Menkiti, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016. Doi: 10.1016/j.ejpe.2016.02.001.

Özacar, M.; Sengil, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulantaid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229, 85–96, 2003.

Pal, S.; Mal, D.; Singh, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers*, 59, 417–423, 2005.

Palomino-Romero, J. A.; Leite, O. M.; Egiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R.; Silva, D. P.; Cavalcanti, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*, 2, 367–378, 2012.

Pandey, K. K.; Pitman, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 151–160, 2003.

Pandey, R. K.; Rehman, A.; Sarviya, R. M. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1762–1778, 2012.

Peña, C.; Larrañaga, M.; Gabilondo, N.; Tejado, A.; Echeverria, J. M.; Mondragon, I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4412–4419, 2006.

Peng, P.; She, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. *Carbohydrate Polymers*, 112, 701–720, 2014.

Pereira Jr. N.; Bom, E. P. S.; Ferreira, M. A. Séries em biotecnologia – Tecnologia em bioprocessos. Rio de Janeiro: Escola de química/ UFRJ, 1, 62, 2008.

Pereira, I. O. Análise e otimização do processo de ultrafiltração do soro de leite para produção de concentrado protéico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2009.

Peyravi, M.; Rahimpour, A.; Jahanshahi, M. Developing nanocomposite PI membranes: Morphology and performance to glycerol removal at the downstream processing of biodiesel production. *Journal of Membrane Science*, 473, 72–84, 2015.

Pitakpoolsil, W.; Hunsom, M. Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 963–971, 2013.

Pitarelo, A. P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

Puspasari, T.; Pradeep, N.; Peinemann, K-V. Crosslinked cellulose thinfilm composite nanofiltration membranes with zero salt rejection. *Journal of Membrane Science*, 491, 132–137, 2015.

Rabelo, S. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

Ramos Filho, F. G.; Tan, A. R.; Carvalho, L. M.; Gomes, A. S. Membrana híbrida condutora de protons para célula a combustível alimentada diretamente a etanol. In: *9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campina Grande, 2007.

Ramires, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glixoxal reforçadas com fibras naturais. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Rattanapan, C.; Sawain, A.; Suksaroj, T.; Suksaroj, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, 280, 370–377, 2011.

Ravina, L; Moramarco, N. Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Zeta-Meter, Ed. 4<sup>rd</sup>ed, Stanunton, Virginia, 1993.

Ren, J. L.; Sun, R. C.; Liu, C. F.; Chao, Z. Y.; Luo, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation*, 91, 2579–2587, 2006.

Ren, J. L.; Sun, R. C.; Liu, C. F.; Lin, L.; He, B. H. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*, 67, 347–357, 2007.

Ren, J. L.; Liu, C. F.; Sun, R. C.; She, D.; Liu, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containg quaternary ammonium groups in various media. *E-Polymers*, 61, 1–9, 2007 b.

Ribeiro, E. A. M.; Souza, F. R. B.; Amaral, F. A.; Rodrigues Filho, G.; Sousa, R. M. F.; Vieira, J. G.; Costa, T. F. R.; Thompson Junior, J. P.; Assunção, R. M. N.; Canobre, S. C. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. *Química Nova*, 40, 17–24, 2017.

Rodrigues Filho, G.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. S.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y. Syntesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73, 74–82, 2008.

Rodrigues, C. O. Mecanismo de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- Rojas-Reyna, R.; Schwarz, S.; Heinrich, G. Petzold, G.; Schütze, S.; Bohrisch, J. Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes. *Carbohydrate Polymers*, 81, 317–322, 2010.
- Saalwächter, K.; Burchard, W.; Klüfers, P.; Kettenbach, G.; Mayer, P.; Klemm, D.; Dugarmaa, Cellulose Solutions in Water Containing Metal Complexes. *Macromolecules*, 33, 4094–4107, 2000.
- Sabah, E.; Yüzer, H.; Celik, M. S. Characterization and dewatering of fine coal tailings by dual-flocculant systems. *International Journal of Process* 74, 303–315, 2004.
- Saleh, J.; Dubé, M. A.; Tremblay, A. Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *Fuel Processing Technology*, 92, 1305–1310, 2011.
- Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia J., Gibello-Pérez, P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1241–1247, 2011.
- Sang, Y.; Xiao, H. Clay flocculation improved by cationic poly(vinyl alcohol)/anionic polymer dual-component system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 420–425, 2008.
- Santos, M. F. R. F. Elaboração do *Technology Roadmap* para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- Santos, A. M. M. Tratamento de efluentes de biodiesel pelo processo combinado de coagulação-flocação e fenton. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- Sena, R. F. Tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes utilizando flotação por ar dissolvido e processos de oxidação avançada. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2009.
- Silva, L. A.; Borges, S. M. S.; Paulino, P. N.; Fraga, M. A.; Oliva, S. T.; Marchetti, S. G.; Rangel, M. C. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls *Catalysis Today*, 2016.
- Souza, E. E.; Vale, R. S.; Vieira, J. G.; Ribeiro, S. D.; Rodrigues Filho, G.; Marques, F. A.; de Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Barud, H. S. Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, 38, 202–208, 2015.
- Sperling L. H. Introduction to physical polymer science, 2nd edn. Wiley, New York, 1992.
- 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, 1263–1274, 2015.

Suflet, D. M.; Popescu, I.; Pelin, I. M.; Nicolescu, A.; Hitruc, G. Cationic curdlan: Synthesis, characterization and application of quaternary ammonium salts of curdlan. *Carbohydrate Polymers*, 123, 396–405, 2015.

TANAC. Manual prático para uso em estações de tratamento de águas de abastecimento. Montenegro, 2003.

Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. Metcalf & Eddy, Ed. McGraw-Hill, 2003.

Thomas, M.; Chauvelon, G.; Lahaye, M.; Saulnier, L. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose. *Carbohydrate Research*, 338, 761–770, 2003.

Torres, J. J.; Rodriguez, N. E.; Arana, J. T.; Ochoa, N. A.; Marchese, J.; Pagliero, C. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. *Journal of Cleaner Production*, 141, 641–647, 2017.

Vásquez, M. P.; Silva, J. N. C.; Souza Jr., M. B.; Pereira Jr., N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 53, 137–140, 2007.

Vaz Jr, S. Uso dos Coprodutos e Resíduos de Biomassa para Obtenção de Produtos Químicos Renováveis, *Circular Técnica 02 - Dezembro*, Brasília, 2010. Disponível em : <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872908/1/CIT02.pdf>>. Acesso em 12/09/15.

Vilar, F. C. M. ; Soares, R. C. S.; Teixeira, A. F.; Oliveira, D. M.; Ferro, A. P.; Rocha, G. J.; Ferrarese, M. L. L.; Santos, W. D.; Ferrarese Filho, O. The Acetyl Bromide Method Is Faster, Simpler and Presents Best Recovery of Lignin in Different Herbaceous Tissues than Klason and Thioglycolic Acid Methods. *Plos one*, 9, 1–7, 2014

Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Vieira, J. G.; de Oliveira, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67, 182–189, 2007.

Wiley, P. E.; Campbell, J. E.; McKuin, B. Production of biodiesel and biogas from algae: a review of process train options. *Water Environment Research*, 83, 326–338, 2011.

Xie, Q.; Taweepreda, W.; Musikavong, C.; Suksaroj, C. Separation of oily sludge and glycerol from biodiesel processing waste by coagulation. *Songklanakarin Journal Science and Technology*, 33, 699–703, 2011.

Xue, W.; Zhao, H.; Yao, J.; Li, F.; Wang, Y. Esterification of cyclohexene with formic acid over a peanut shell-derived carbon solid acid catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 769–777, 2016.

Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788, 2007.

Zhang, L.; Mao, Y.; Zhou, J.; Cai, J. Effects of coagulation conditions on the properties of regenerated cellulose films prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 522–529, 2005.

Zhonga, Z-Y.; Yang, Q.; Li, X-M.; Luo, K.; Liu, Y.; Zenga, G-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Industrial Crops and Products*, 37, 178–185, 2012.