



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**



**MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA
CASCA DE AMENDOIM PARA FILTRAÇÃO DE BIODIESEL:
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado

Candidata: **Ana Maria Salomão dos Reis**

Orientador: **Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro**

ITUIUTABA, MG

AGOSTO DE 2019

MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM PARA FILTRAÇÃO DE BIODIESEL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Candidata: **Ana Maria Salomão dos Reis**

Orientador: **Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro**

ITUIUTABA, MG

AGOSTO DE 2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R375 2019	<p>Reis, Ana Maria Salomão dos, 1988-</p> <p>Membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim para filtração de biodiesel: preparação, caracterização e aplicação [recurso eletrônico] / Ana Maria Salomão dos Reis. - 2019.</p> <p>Orientador: Anizio Marcio de Faria. Coorientadora: Elaine Angélica Mundim Ribeiro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2364 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Marcio de Faria, Anizio, 1977-, (Orient.). II. Angélica Mundim Ribeiro, Elaine, 1986-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV. Título.</p> <p>CDU: 662.756</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 32, PPBIC				
Data:	09 de agosto de 2019	Hora de início:	09:03	Hora de encerramento:	12:00
Matrícula do Discente:	11722PGB001				
Nome do Discente:	Ana Maria Salomão dos Reis				
Título do Trabalho:	Avaliação do uso de membranas de celulose regenerada da celulose extraída da casca de amendoim na purificação de biodiesel metílico				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos Químicos e Bioquímicos aplicados à conversão de biomassa a biocombustíveis				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se no Anfiteatro 2, Campus do Pontal - Ituiutaba-MG, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Daniel Pasquini, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia; Marcelo Firmino de Oliveira, da Universidade de São Paulo; e Anizio Marcio de Faria, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Anizio Marcio de Faria, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

[A]provado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/08/2019, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/08/2019, às 11:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Firmino de Oliveira, Usuário Externo**, em 09/08/2019, às 11:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1392376** e o código CRC **7C92086B**.

EPIGRAFE

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me dar força no momento certo.

Aos meus pais e irmã pelo incentivo e apoio.

Ao meu marido pela paciência e carinho.

À toda minha família por estar presente.

Ao prof. Dr. Anizio Marcio de Faria pela orientação e o tempo disponibilizado.

À profa. Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro pela co-orientação e ajuda na pesquisa.

Ao pessoal do laboratório pelo convívio e parceria, em especial Allyson, Andressa e Marcos por toda colaboração.

A todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela estrutura predial do laboratório (Chamada Pública MCT/Finep/CT-INFRA – campi Regionais 01/2010) e de parte da instrumentação científica utilizados no desenvolvimento deste projeto (Chamada Pública MCTI/Finep/CT-INFRA 01/2013).

RESUMO

A produção de biodiesel pela via convencional, transesterificação por catálise básica, é um processo que resulta não somente na mistura de ésteres etílicos, mas também em glicerol como subproduto da reação. Desta forma, ao final do processo de produção é necessária a purificação do biodiesel, que convencionalmente é feito pela lavagem do biodiesel com água tratada, gerando, um grande volume de efluente residual. Neste trabalho teve por finalidade desenvolver e empregar membranas de celulose regenerada, proveniente da casca de amendoim, para a filtração de biodiesel, visando uma alternativa eficiente e ambientalmente favorável ao processo convencional. A celulose foi extraída da casca de amendoim, que normalmente é descartada como resíduo, e regenerada na forma de membranas finas. O processo de preparação das membranas foi otimizado através de um planejamento de experimentos, obtendo como condições ótimas o uso de Na_2SO_4 como agente porogênico, razão cuproetilenodiamina:celulose de 25,0:1,00 (mL:g) e a massa de agente porogênico de 0,60 g. As membranas preparadas sob condições otimizadas além de eficientes no processo de filtração, % ésteres metílicos > 96,5%, se mostraram também com boa repetibilidade, RSD < 2%. As espessuras das membranas também foram definidas em 51 μm , sendo que membranas mais espessas apresentaram maior dificuldade de filtração e mais finas resultaram em permeação total dos produtos de transesterificação. As membranas foram caracterizadas físico-quimicamente se apresentando como membranas densas e não-porosas, porém com o contato de moléculas de glicerol e metanol residuais do biodiesel a membrana sofre expansão de sua estrutura permitindo a permeação dos ésteres metílicos. O biodiesel filtrado foi caracterizado e suas características comparadas àquelas de biodiesel obtido pelo processo de purificação convencional. Todos os parâmetros de qualidade avaliados, em especial o teor de glicerol livre, apresentaram-se dentro dos limites especificados pela Resolução ANP nº 07/2008.

Palavras-chave: Membranas de celulose, filtração, biodiesel, cromatografia gasosa, glicerol.

ABSTRACT

The production of biodiesel via transesterification by basic catalysis is a process that results not only in the mixture of fatty acid methyl esters (FAME), but also in glycerol as byproduct of the reaction. Thus, at the end of production process it is necessary to purify the biodiesel, which is conventionally made by washing the biodiesel with treated water, generating a large volume of residual effluent. The purpose of this work was to develop and employ regenerated cellulose membranes from the peanut shell for the filtration of biodiesel, aiming at an efficient and environmentally friendly alternative to the conventional process. Cellulose was extracted from the peanut shell, which is usually discarded as residue, and regenerated as fine membranes. The membrane preparation process was optimized through experimental design, obtaining as optimal conditions the use of Na_2SO_4 as a porogenic agent, cuproethylenediamine:cellulose ratio of 25.0:1.00 (mL:g) and the mass of porogenic agent of 0.60 g. Membranes prepared under optimized conditions in addition to filtration efficiency, % methyl esters > 96.5 %, were also shown to have good repeatability, RSD < 2 %. The thicknesses of the membranes were also defined as 51 μm , with thicker membranes presenting greater difficulty in filtration and thinner total passage of the transesterification products. The membranes were physicochemically characterized presenting themselves as dense and non-porous membranes, but with the contact of residual glycerol and methanol molecules from biodiesel the membrane undergoes expansion of its structure allowing the permeation of the methyl esters. In addition, the filtered biodiesel was characterized, and its characteristics compared to those of biodiesel obtained by the conventional purification process (washed biodiesel). All quality parameters evaluated, in special the free glycerol content, were within the limits specified by ANP Resolution 07/2008.

Password: Cellulose membrane, filtration, biodiesel, gas chromatography, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. R SÃO CADEIAS LONGAS DE HIDROCARBONETOS; R' É UMA CADEIA PEQUENA DE HIDROCARBONETO PROVENIENTE DE UM ÁLCOOL. _____	13
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DO GLICEROL. _____	16
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANA _____	18
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE DIFERENTES MORFOLOGIAS DA MEMBRANA. _____	19
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO DO SENTIDO DA FILTRAÇÃO: (A) PERPENDICULAR E (B) TANGENCIAL. _____	20
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE CELULOSE COM DESTAQUE PARA O MONÔMERO CELOBIOSE. _____	21
FIGURA 7: FLOR DO AMENDOIM _____	23
FIGURA 8. IMAGEM DA CASCA DO AMENDOIM _____	24
FIGURA 9. ESQUEMA EMPREGADO PARA A FILTRAÇÃO DE BIODIESEL PELAS MEMBRANAS REGENERADAS DE CELULOSE. _____	31
FIGURA 10. IMAGEM DE UMA MEMBRANA DE CELULOSE REGENERADA PRODUZIDA A PARTIR DA CELULOSE EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM, EMPREGADA NESTE TRABALHO. _	35
FIGURA 11. SUPERFÍCIE DE RESPOSTAS PARA A FILTRAÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DE SOJA POR MEMBRANAS DE CELULOSE PREPARADAS DE ACORDO COM O PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL. _____	39
FIGURA 12. CROMATOGRAMA DA SEPARAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS DO BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA, FILTRADOS POR UMA DAS MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM. CONDIÇÕES DE ANÁLISE: VIDE SEÇÃO 3.6.1. IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS: 1- C16:0, 2- HEPTADECANOATO DE METILA (C17:0, PADRÃO INTERNO), 3- C18:0, 4- C18:1, 5- C18:2 E 6- C18:3. _____	40
FIGURA 13. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM: (A) E (B) CORTE TRANSVERSAL (FRATURA), (C) SUPERFICIAL E (D) APÓS FILTRAÇÃO. _____	41
FIGURA 14. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA MEMBRANA DE CELULOSE (A) EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM E (B) REGENERADA. _____	43

FIGURA 15. CURVAS TG DE UMA MEMBRANA DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM ANTES E APÓS A FILTRAÇÃO DE BIODIESEL, PREPARADA SOB CONDIÇÕES OTIMIZADAS.	44
FIGURA 16. CURVAS DE DSC PARA AS MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA EXTRAÍDA DA CASCA DE AMENDOIM ANTES E APÓS A FILTRAÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE SOJA.	45
FIGURA 17. CURVAS DE DSC PARA AMOSTRAS DE BIODIESEL BRUTO, BIODIESEL FILTRADO E DE GLICEROL BIDEDESTILADO.	46
FIGURA 18. VARIAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES TOTAIS COM O VOLUME DE BIODIESEL FILTRADO PELA MEMBRANA DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR DA CELULOSE DA CASCA DE AMENDOIM.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel. _	12
Tabela 2. Produção de biodiesel em m ³ no Brasil. _____	14
Tabela 3. Especificações do biodiesel de acordo com a ANP. _____	15
Tabela 4. Métodos estabelecidos para determinação de algumas das características do biodiesel. _____	16
Tabela 5. Porcentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim. _____	24
Tabela 6. Variáveis e níveis estudados na otimização da preparação da membrana de celulose regenerada da casca de amendoim através do Planejamento Fatorial Fracionário 2 ⁵⁻² . _____	27
Tabela 7. Matriz de planejamento para a otimização da preparação da membrana de celulose regenerada da casca de amendoim através do planejamento fatorial completo 2 ² . _____	28
Tabela 8. Porcentagem de ésteres metílicos em biodiesel filtrado por membranas de celulose regenerada em duas espessuras e duas formas de espalhamento. _____	36
Tabela 9. % de ésteres totais no biodiesel metílico de soja, obtido após a filtração pelas membranas de celulose produzida de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2 ⁵⁻² . _____	37
Tabela 10. % de ésteres totais no biodiesel metílico de soja filtrado por membranas de celulose preparadas de acordo com o planejamento composto central. _____	38
Tabela 11. Características físico-químicas do biodiesel metílico de soja, submetido aos processos de filtração com membrana de celulose (biodiesel filtrado) e de lavagem com água (biodiesel lavado). _____	48

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOAC	Association of Official Analytical Chemists (Associação de Analistas Químicos Oficiais)
AOCS	American Oil Chemist's Society (Sociedade Americana dos Químicos de Óleo)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEN	Comité Européen de Normalisation
GC	Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
CUEN	Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Explanatória Diferencial)
EN	European Norm (norma europeia)
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (ésteres metílicos de ácidos graxos)
FID	Flame Ionization Detector (Detector por ionização em chama)
FT-IR	Fourier-Transform Infrared (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier)
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Padronização)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas brasileiras
PAN	Poliacrilonitrila
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RNC	Registro Nacional de Cultivares
TG	Análise termogravimétrica
WCOT	Wall-coated open tubular (Coluna tubular aberta com parede interna recoberta com o filme de fase estacionária)

SUMÁRIO

1 REFERENCIAL TEÓRICO	12
1.1 Biodiesel	12
1.2 Qualidade do biodiesel	14
1.2.1 Purificação do biodiesel	16
1.2.2 Processo de purificação por filtração por membrana	17
1.3 Celulose	21
1.3.1 Casca de amendoim	22
2 OBJETIVO	25
3 METODOLOGIA	26
3.1 Obtenção e preparação da celulose da casca de amendoim	26
3.2 Produção de membranas de celulose regenerada	26
3.2.1 Estudos preliminares	27
3.2.3 Caracterização físico-química e morfológica da membrana de celulose regenerada	28
3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	29
3.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	29
3.2.3.3 Análise termogravimétrica	29
3.2.3.4 Calorimetria exploratória diferencial	30
3.2.3.5 Avaliação da capacidade de filtração de biodiesel das membranas de celulose	30
3.3 Produção de biodiesel metílico de óleo de soja	30
3.4 Purificação do biodiesel por membrana de celulose regenerada	31
3.5 Caracterização do biodiesel purificado	31
3.5.1 Determinação do teor de ésteres totais	31
3.5.2 Determinação da acidez total	32
3.5.3 Determinação da viscosidade cinemática	33
3.5.4 Determinação da gravidade específica	33
3.5.5 Determinação do glicerol livre	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Preparação de membranas de celulose regenerada da casca de amendoim	35

4.2 Otimização da preparação de membranas de celulose	36
4.3 Caracterização estrutural e morfológica das membranas de celulose	40
<i>4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura</i>	41
<i>4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho</i>	42
<i>4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial</i>	45
<i>4.3.5 Avaliação da capacidade de filtração das membranas de celulose regenerada</i>	47
4.4 Filtração de biodiesel metílico de soja com membranas de celulose	48
5 CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (JANAUN; ELLIS, 2010) que, pelo fato de substituir o óleo diesel do petróleo, diminui a emissão de diversos poluentes como enxofre e monóxido de carbono e auxilia na redução do efeito estufa (UTZIG, 2016). O biodiesel proporciona desempenho do motor semelhante ao combustível diesel, porém grande parte é biodegradável e, em condições aeróbicas ou anaeróbicas, 90 a 98 % da melhor parte do biodiesel é mineralizada dentro de 21 a 28 dias (ATADASHI, 2015).

Há diversas matérias-primas que podem ser utilizadas para obtenção do biodiesel, como soja (BASHIRI; POURBEIRAM, 2016), macaúba (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014), mamona (FILIPPIS; BORGIANNI; PAOLUCCI, 2005), palma (BENJUMEA; AGUDELO J; AGUDELO A, 2008), girassol (ANTOLÍN *et al.*, 2002), pinhão manso (TAPANES *et al.*, 2008), sebo bovino (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998) entre outros, sendo a soja a principal matéria-prima do Brasil, conforme observado na Tabela 1. Além disso, novos estudos vêm sendo realizados, com relação a novas matérias-primas que podem ser empregadas para a produção do biodiesel para diminuir custo de produção, como no caso da utilização de óleo de microalgas, podendo chegar a 25 % de redução no custo da produção (ATADASHI, 2015).

Tabela 1: Principais matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel.

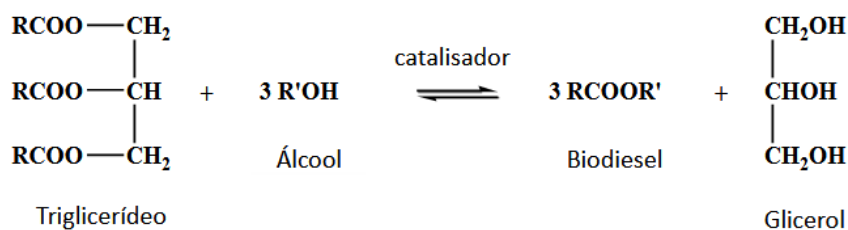
Matérias-primas	Matérias-primas utilizadas (m ³)				
	2008	2010	2013	2016	2017
Óleo de soja	967.326	1.980.346	2.231.464	3.020.819	3.072.446
Óleo de algodão	24.109	57.054	64.359	39.628	12.426
Gordura animal	154.548	302.459	578.427	622.311	720.932
Outros materiais graxos	31.655	47.781	46.756	134.297	483.544
Total	1.177.638	2.387.639	2.921.006	3.817.055	4.289.351

Fonte: Adaptação de (ANP, 2018).

A forma mais comum de produção de biodiesel ocorre por meio de reação de transesterificação de um triglicerídeo na presença de um álcool e um catalisador, primeiramente é realizada uma mistura do álcool com o catalisador e posteriormente acrescentado ao óleo. Os catalisadores mais empregados são o hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio, que apresentam melhor custo-benefício (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). O álcool mais empregado é o metanol por possuir melhor rendimento, maior reatividade, baixo custo e fácil obtenção (ATADASHI *et al.*, 2012) comparado com outros álcoois.

A reação de transesterificação (Figura 1) é uma reação reversível e consecutiva, em que mono e diglicerídeos são os intermediários dessas reações. A reação é afetada por diversos fatores como temperatura, agitação, álcool e principalmente pela razão molar óleo/álcool, que direciona o sentido dos produtos (alquilésteres e glicerol) (GAIO, 2014).

Figura 1. Reação de transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel. R são cadeias longas de hidrocarbonetos; R' é uma cadeia pequena de hidrocarboneto proveniente de um álcool.



Fonte: (GAIO, 2014).

A reação de transesterificação com catálise básica ocorre com alta taxa de conversão em temperaturas relativamente baixas, entre 25 °C e 85 °C. Ao final da reação, a mistura é sedimentada em um decantador para a separação de fases dos ésteres e glicerol (ALVES *et al.*, 2013).

Entre os anos de 2005 e 2015 a produção mundial de biodiesel cresceu 23 %, levando o setor a uma expansão de sete vezes em uma única década. Esse aumento coincidiu com a elevação dos preços de petróleo e do diesel (NAYLOR; HIGGINS, 2017). A Alemanha e a França são responsáveis por mais de 40 % da produção de biodiesel na Europa, enquanto a Ásia é responsável por 10 % da produção mundial de biodiesel (UTZIG, 2016). No Brasil, a produção passou de 404.329 m³ em 2007 para 4.291.294 m³ em 2017 (ANP, 2018). A Tabela 2 apresenta a evolução da produção de biodiesel no Brasil em m³ por região, ao longo deste período.

Tabela 2. Produção de biodiesel em m³ no Brasil.

Região	Volume de biodiesel (m ³)				
	2007	2010	2013	2016	2017
Brasil	404.329	2.386.399	2.917.488	3.801.339	4.291.294
Norte	26.589	95.106	62.239	38.958	7.821
Nordeste	172.200	176.994	278.379	304.605	290.945
Sudeste	37.023	420.328	261.373	254.259	334.058
Sul	42.708	675.668	1.132.405	1.556.690	1.762.185
Centro-oeste	125.809	1.018.303	1.183.092	1.646.828	1.896.284

Fonte: Adaptação de (ANP, 2018).

O uso do biodiesel como combustível veicular é regulamentado há algum tempo no país. Em 6 de dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que objetivou a implementação de forma sustentável, tanto técnica como econômica, da produção e uso do biodiesel com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional via geração de emprego e renda. O programa teve como motivador a edição da lei nº 11.097 de janeiro de 2005 que passou a determinar a obrigatoriedade de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado. Em janeiro de 2008 o percentual mínimo de biodiesel no óleo diesel era de 2 % e, em 2013, esse percentual passou para 5 %. Em março de 2018 começou a valer a mistura obrigatória de 10 % de biodiesel ao óleo diesel, a qual perdurou até junho de 2019 (ANP, 2018). Atualmente, a porcentagem de biodiesel no diesel é de 11 % (B11), sendo progressivamente aumentada ano a ano, a partir de 2019 até 2023, quando o diesel conterá 15 % de biodiesel (B15) em sua composição (MME, 2019).

1.2 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel é um fator muito importante para se ter um bom desempenho como combustível veicular, porém uma boa qualidade do biodiesel, vai além de somente determinar o teor de glicerina livre. O controle de qualidade também se baseia na ausência de monoglicerídeo e diglicerídeos, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres e no impedimento da reação de saponificação (SILVA *et al.*, 2016).

Existem algumas especificações, impostas por normas, com o intuito de garantir a qualidade do biodiesel, sendo fixados teores limites de parâmetros e de contaminantes.

Para o biodiesel ser comercializado é preciso determinar todas as propriedades físico-químicas e as concentrações das espécies presentes na Tabela 3, que apresenta as 24 especificações do biodiesel impostas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis no Brasil (SHIMAMOTO, 2017).

Tabela 3. Especificações do biodiesel de acordo com a ANP.

Especificações	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	5 a 19
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8

Fonte: Adaptação de (ANP, 2014).

Cada parâmetro deve ser determinado mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) ou do Comité Européen de Normalisation (CEN). Alguns deles podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4. Métodos estabelecidos para determinação de algumas das características do biodiesel.

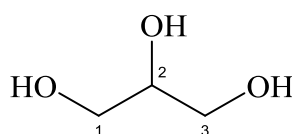
Características	Método		
	ABNT NBR	ASTM	EN
Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa	15764	-	14103
Determinação do glicerol livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerol total por cromatografia gasosa	15908	D6584	14105

Fonte: Adaptação de (ANP, 2014).

1.2.1 Purificação do biodiesel

O biodiesel deve estar livre de impurezas para sua comercialização. O glicerol livre está associado à formação de depósitos que levam à corrosão do tanque, além de sua queima resultar em emissões poluidoras. Além disso, a presença de glicerídeos e triglicerídeos no combustível pode causar problemas de entupimento dos bicos de injeção (ALVES, 2015). A ANP estipula um limite máximo de 0,02 % em massa de glicerol livre e de 0,25 % em massa de glicerol total no biodiesel (ANP, 2010). A estrutura química do glicerol pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química do glicerol.



Fonte: própria autora

Para separar o glicerol do biodiesel o método mais empregado é a decantação ou centrifugação. Após a separação de fases é necessário proceder a purificação com o intuito de se obter um biodiesel com pureza elevada e dentro das especificações do órgão regulamentador. Para essa etapa é feita a lavagem com água aquecida até que o glicerol e as impurezas solúveis na água sejam eliminados. Na etapa de lavagem é acrescentada água com agitação lenta para evitar a formação de emulsões. A mistura é deixada em repouso para que ocorra a decantação, separando as duas fases. Esse processo é repetido por várias vezes até obter uma água de lavagem incolor (CAVALLARI, 2012). Logo, o processo de

lavagem do biodiesel gera um grande volume de efluente residual, além de consumir um volume significativo de água (BERRIOS; SKELTON, 2008).

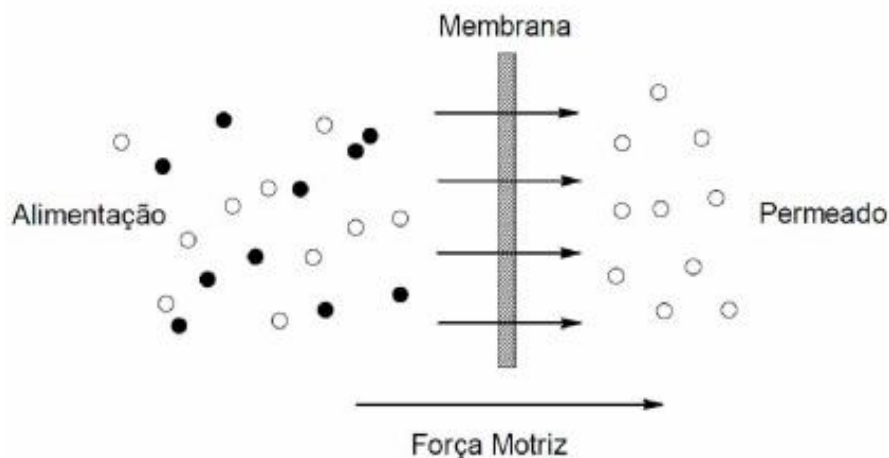
Com o intuito de reduzir a quantidade de água gasta para a purificação do biodiesel existe a possibilidade de realizar a purificação via seca, que não emprega água no processo, levando a uma menor quantidade de efluente, e existem vários adsorventes que podem ser utilizados (silicato de magnésio, silicato de cálcio, sílica gel, óxidos metálicos, bicarbonatos, entre outros) (FACCINI, 2011). Adsorventes orgânicos naturais também podem ser utilizados como a casca de arroz (FACCINI, 2011; BERRIOS; SKELTON, 2008).

GOMES *et al.* (2015) realizaram a purificação do biodiesel produzido com óleo de girassol empregando adsorventes naturais como celulose e amido de diferentes origens (milho, batata, mandioca e arroz) e todos os adsorventes estudados apresentaram boa eficiência na remoção das impurezas. ALVES *et al.* (2016) apresentaram um estudo empregando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente, o qual removeu 40 % da glicerina do biodiesel bruto e produziu um biodiesel purificado com menos de 0,02 % em massa de glicerina. GOMES *et al.* (2018) empregaram a casca de ovo de galinha na purificação do biodiesel e compararam com o método de lavagem, apresentando valores de índice de acidez e alcalinidade dentro dos limites estabelecidos pela legislação, apesar da remoção do glicerol não ter sido eficiente como na lavagem com água.

1.2.2 Processo de purificação por filtração por membrana

Um outro método que pode ser aplicado para a purificação do biodiesel é a filtração por membranas, evitando a lavagem com água. Ao utilizar a tecnologia de membranas pode-se diminuir as dificuldades e os resíduos de efluentes gerados na separação e purificação do biodiesel por lavagem com água (ALVES *et al.*, 2013). Esse processo é definido como a separação de um ou mais compostos por intermédio de uma barreira semipermeável, permitindo a passagem de certos componentes e a retenção de outros de uma determinada mistura, implicando na concentração de um ou mais componentes, tanto no permeado como no retido (COUTINHO *et al.*, 2009). Uma força motriz é necessária para que ocorra a passagem de uma substância através da membrana, que pode ser um gradiente de pressão ou concentração (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). A Figura 3 mostra o princípio do processo de separação por membrana.

Figura 3. Representação do processo de filtração por membrana



Fonte: Adaptada de (MULDER J; MULDER M, 1997).

Quando se emprega o processo de separação por membrana há algumas vantagens frente à lavagem com água, que podem ser citadas como alta seletividade, redução do número de etapas no processo e, na maioria das vezes, são realizadas sob temperatura ambiente. A tecnologia de separação por membranas pode ser empregada na purificação de água, separação de proteína e separação gasosa (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

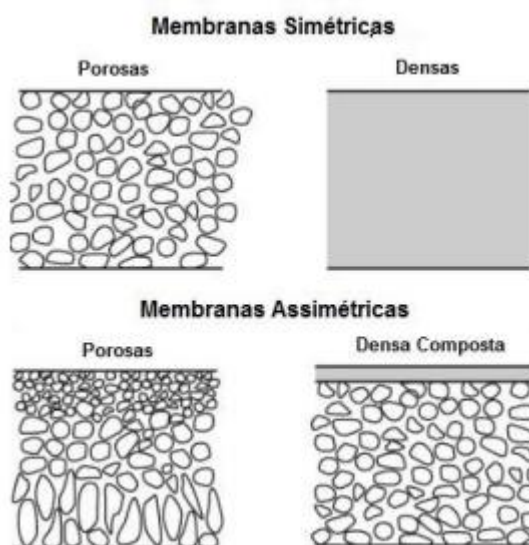
É possível encontrar diversos processos de separação por membranas aplicadas para as mais diversas finalidades. Dentre esses processos podem ser citados: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise, separação gasosa etc. (SALEH; TREMBLAY; DUBÉ, 2010; ATADASHI, 2015). No caso da osmose inversa ou ultrafiltração normalmente são empregadas membranas poliméricas microporosas, assimétricas e uma diferença de pressão hidrostática como força motriz (AZEVEDO, 2015). O processo de separação com membrana por osmose reversa foi conhecido como a principal tecnologia aplicada para a dessalinização da água do mar e recuperação de água (WANG *et al.*, 2018). MORAIS (2017) realizou um estudo empregando membrana de ultrafiltração para recuperação da fração proteica de soro de ovelha, apresentando uma melhor seletividade para separar a fração proteica e a lactose. A eletrodiálise utiliza membrana que permite a troca de íons e uma diferença de potencial para a separação de componentes eletricamente carregados ou a liberação controlada de agentes ativos (AZEVEDO, 2015).

HABERT; BORGES; NÓBREGA (2006) afirmaram que, dependendo da estrutura, as membranas são divididas como densa ou porosa, sendo consideradas densas quando o

transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana será considerada porosa quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros das membranas.

Segundo THAKUR; VOICU (2016), conforme a geometria dos poros, as membranas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). Nas membranas simétricas há poros cilíndricos com baixo valor para separação e as membranas assimétricas apresentam poros com geometria cônica que são mais adequados para processos de separação. Ao longo da formação de filme polimérico poroso, em membrana assimétrica, uma grande quantidade de polímeros é concentrada na superfície superior da membrana, com poros pequenos. Esta camada sendo a camada ativa da membrana desempenha um papel crucial no processo de separação. A camada ativa é muito resistente à pressão e é protegida por uma grande camada de suporte poroso. A Figura 4 ilustra a seção transversal dos diferentes tipos de morfologias de membranas.

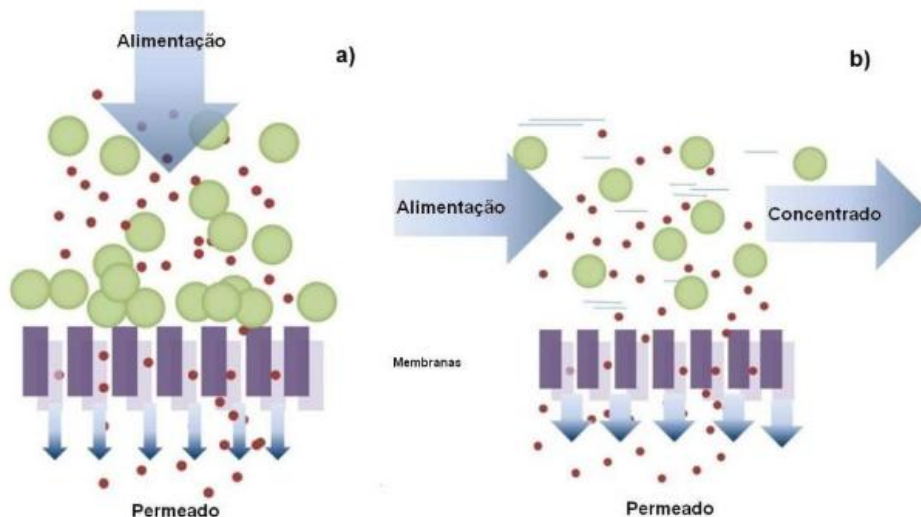
Figura 4. Representação esquemática da seção transversal de diferentes morfologias da membrana.



Fonte: (WESCHENFELDER, 2015).

O sentido da filtração, que ocorre durante a separação, também pode ser classificado de duas formas, perpendicular ou tangencial, como demonstrado na Figura 5. No primeiro caso, o sentido do fluxo é perpendicular à membrana e, na filtração tangencial, o fluxo ocorre em sentido paralelo à membrana (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Figura 5. Representação do sentido da filtração: (a) perpendicular e (b) tangencial.



Fonte: (WESCHENFELDER, 2015).

As membranas podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas. As membranas inorgânicas são constituídas de sais inorgânicos como Al_2O_3 (WANG *et al.*, 2016), TiO_2 (HUANG, *et al.*, 2015), ZrO_2 (ZHANG, *et al.*, 2014) e SiO_2 (DEVIRIM Y; DEVIRIM H; EROGLU, 2016), já as membranas orgânicas incluem polissulfonas (SOUZA, 2006), poliamidas (BEZERRA *et al.*, 2014), policarbonatos (ZHAO *et al.*, 2017) entre outros polímeros. Em grande parte dos casos as membranas orgânicas possuem menor custo de produção, enquanto as membranas inorgânicas apresentam uma maior resistência à incrustação (ATADASHI, 2015). Um material extremamente atrativo para a fabricação de membranas é a celulose, que é um polímero natural que constitui o material básico das paredes celulares da maioria das células das plantas (GELDE; VÁZQUEZ; BENAVENTE, 2011).

De acordo com ATADASHI; AROUA; ABDUL AZIZ (2011), a aplicação de membranas para a purificação de biodiesel geralmente é projetada em duas fases, uma fase é o reator de membrana para transesterificar gorduras e óleos para biodiesel e a outra fase é a membrana separadora para separar o biodiesel bruto de suas impurezas, tais como catalisadores, sabão, glicerol e álcool.

Alguns estudos já foram realizados com relação a purificação do biodiesel empregando a separação por membrana. ATADASHI *et al.* (2015) utilizaram sistema de filtração por membrana cerâmica para remover o glicerol livre e o sabão do biodiesel bruto. O biodiesel bruto foi filtrado por membrana tubular com poros de 0,05 μm , obtendo como resultado um coeficiente de retenção de 97,5% de glicerol livre e 96,6% de sabão.

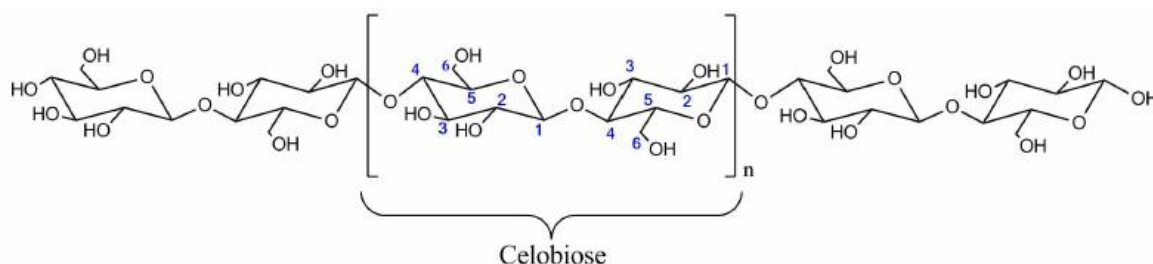
ALVES (2015) avaliou o processo de separação por membranas, empregando membrana polimérica plana de microfiltração, mista de éster de celulose e de poli(éter sulfona) e membrana de ultrafiltração tubular cerâmica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Ambas as membranas foram capazes de reduzir a quantidade de sabão detectada no biodiesel bruto, entretanto, somente a membrana cerâmica conseguiu enquadrar o biodiesel permeado nos padrões da legislação vigente para o parâmetro de glicerina livre.

Um outro estudo foi realizado por TORRES *et al.* (2017) em que produziram membranas poliméricas a partir de poli(fluoreto de vinilideno) e poli(sulfona), testando a redução do teor de glicerol em biodiesel obtidos de óleo de soja. A membrana poli(fluoreto de vinilideno) atingiu uma redução de 67 % do glicerol e a membrana poli(sulfona) uma redução de 48%.

1.3 Celulose

A celulose é um material renovável e biodegradável, possui resistência e rigidez, além disso, é o biopolímero mais abundante da Terra. É um polissacarídeo não ramificado composto de unidades de monossacarídeo que são unidas por ligações β 1,4 glicosídicas, conforme mostrado na Figura 6 (THAKUR; VOICU, 2016).

Figura 6. Representação da molécula de celulose com destaque para o monômero celobiose.



Fonte: (RIBEIRO, 2017).

Sua estrutura apresenta a possibilidade de ligação de hidrogênio nos três grupos hidroxilas, que acaba levando a uma diversa forma de aplicação em virtude das propriedades mecânicas e físicas aprimoradas (PUNNADIYIL; SREEJITH; PURUSHOTHAMAN, 2016). Além disso, a ligação intermolecular de hidrogênio entre as estruturas macromoleculares estáveis da celulose a torna insolúvel em meio aquoso (VÁZQUEZ; LARA; BENAVENTE, 2009).

Atualmente, existem inúmeras membranas de celulose sendo desenvolvidas, como celulose regenerada, acetato de celulose e butirato de celulose, para diversas aplicações industriais (CAI; WANG; ZHANG, 2007). Como qualquer material vegetal pode servir como fonte de celulose, há uma ampla disponibilidade de celulose para a produção das membranas. Independentemente do tipo de fonte, é necessária a extração da celulose (celulose regenerada) das fontes vegetais, uma vez que estas não são constituídas apenas de celulose. A celulose regenerada é o resultado de um tratamento químico ou mecânico da celulose nativa (GELDE; VÁZQUEZ; BENAVENTE, 2011). A celulose regenerada pode ser obtida em três etapas: dissolução, moldagem e regeneração, que eventualmente transformará a celulose em materiais úteis como filmes, grânulos, fibras, membrana etc. (PHINICHAKA; KAENTHONG, 2018). Membranas de celulose regenerada foram produzidas a partir da palha de trigo por CHEN; WANG; LIU (2012), que produziram membranas com boas propriedades mecânicas. MOHAMED *et al.* (2015) produziram membranas de celulose a partir de jornal reciclado, mostrando que existem inúmeras possibilidades de uso de fontes de celulose para a produção de membranas. Neste trabalho, a fonte de celulose para a produção das membranas foi a casca de amendoim.

1.3.1 Casca de amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é originário da América do Sul, seus grãos possuem altos índices de proteínas e óleos, por isso é uma fonte importante de proteína para a dieta do povo brasileiro (WETZEL *et al.*, 2005). Suas flores são amarelas (Figura 7), agrupadas em número variável ao longo do ramo principal ou também dos ramos secundários, conforme a variedade ou tipo vegetativo (SILVEIRA *et al.*, 2013). As flores, depois de serem fecundadas, inclinam-se e penetram no solo, desenvolvendo o fruto e, é por esse motivo o nome amendoim, que vem do tupi mandu'wi, que significa enterrado (SILVA, 2014).

Figura 7: Flor do amendoim



Fonte: (QUEIROGA *et. al.*, 2018)

O consumo do amendoim no Brasil é destinado à produção de doces e óleo comestível e para o consumo *in natura*. No país existem cerca de 27 espécies de amendoins registrados no Registro Nacional de Cultivares (RNC) (NASSER, 2016).

O amendoim é produzido em todo o Brasil e na safra de 2016/2017 a produção alcançou o montante de 456,7 mil toneladas (CONAB, 2017). O estado de São Paulo é o maior produtor brasileiro, responsável por 90 % da produção nacional, enquanto Minas Gerais foi responsável pela produção de 9,4 mil toneladas no ano de 2018 (IEA, 2018).

Ao longo do processo industrial a casca do amendoim é separada da semente, gerando um grande volume de resíduos. Essa casca (

Figura 8) se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de compostos lignocelulósicos, sendo composto principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, como pode ser observado na Tabela 5 (NUNES, 2014). Conforme a variedade do amendoim, a fração de casca do amendoim chega a ser cerca de 30 % em massa do seu grão. A casca normalmente é utilizada para alimentação de gado ou muitas vezes são queimadas, levando a poluição do ar e a geração de cinzas (GATANI *et al.*, 2013).

Figura 8. Imagem da casca do amendoim



Fonte: (GATANI *et al.*, 2013).

Tabela 5. Porcentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim.

Composto	Teor (% in natura)
Hemiceluloses	5,8
Celulose	45,9
Lignina	37,3
Proteínas	7,0
Cinzas	4,0

Fonte: adaptações de (BROWN *et.al.*, 2000 e NUNES, 2014).

RIBEIRO (2017) realizou uma pesquisa utilizando o sistema de purificação com membrana de celulose regenerada a partir da casca do amendoim com adição de dióxido de silício, nas espessuras de 0,05, 0,08 e 0,10 mm. O teor de celulose encontrado na casca de amendoim foi de 32,04 % e a concentração de glicerina presente no biodiesel após a filtração chegou a 0,026 %. O trabalho não apresenta o teor de ésteres metílicos no biodiesel purificado.

2 OBJETIVO

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar o uso de membranas de celulose regenerada produzidas a partir da celulose extraída da casca de amendoim para aplicação na purificação de biodiesel. Para isso, algumas etapas foram realizadas:

- ✓ Otimizar a preparação das membranas de celulose a partir de um planejamento fatorial completo;
- ✓ Caracterizar as membranas de celulose produzidas;
- ✓ Aplicar as membranas de celulose na purificação de biodiesel, monitorando a qualidade do biodiesel filtrado.

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção e preparação da celulose da casca de amendoim

A extração da celulose foi realizada segundo VIERA *et al.* (2007) utilizando 4,0 g da casca de amendoim seca e moída e 76,0 mL de água destilada. Após um período de 24 h a mistura foi filtrada e acrescentados 76,0 mL de NaOH a 0,25 mol L⁻¹, deixando por 18 h e, posteriormente, filtrada a vácuo. Em seguida, a casca de amendoim foi colocada em refluxo com três porções sucessivas de uma mistura de ácido nítrico e etanol 20 % (v/v), sendo a mistura substituída a cada hora. A mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que o filtrado não apresentasse coloração rosa ao adicionar fenolftaleína e uma gota de NaOH a 0,5 mol L⁻¹. A casca do amendoim foi seca a 105 °C por 3 h e moída no liquidificador. Posteriormente, cerca de 3,0 g da casca de amendoim foram colocadas em um erlenmeyer de 250 mL e misturadas com 100 mL de uma solução de KOH a 24 % em atmosfera inerte, que foi obtida pela adição de gás nitrogênio à mistura durante os primeiros 10 min de extração. O frasco foi colocado em banho-maria a 25 °C por 2 h com agitação constante. A mistura foi filtrada num cadinho sinterizado e lavada com 25 mL de uma solução de KOH a 24 % e depois com 25 mL solução aquosa de ácido acético a 10 % (v/v) e, finalmente, com 100 mL de água destilada. A mistura foi filtrada e o resíduo sólido no final da filtração foi lavado com água destilada até o pH do filtrado ficar neutro. Em seguida, lavou-se com 50 mL de acetona e secou-se a 105 °C por 3 h. Após este período, o material (a celulose) foi separado para uso posterior na preparação de membranas.

3.2 Produção de membranas de celulose regenerada

As membranas de celulose regenerada foram obtidas a partir da celulose extraída da casca de amendoim, segundo adaptação do procedimento de SOUZA *et al.* (2015), em que uma certa quantidade de celulose (0,75 a 1,05 g), e 8,30 mL de água ultrapura foram colocados em um erlenmeyer e agitados à temperatura ambiente por 10 min. Em seguida, um determinado volume de hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II) (CUEN) (15,0 a 26,7 mL) foram adicionados ao erlenmeyer sob agitação, permanecendo por 10 min. A solução foi purgada com gás nitrogênio por 5 min, retornando com a mesma para a agitação por 1 h. Uma massa de sulfato de sódio (0,12 a 0,68 g) foi adicionada ao erlenmeyer agitando a mistura por mais 10 min. Após este período, a solução foi espalhada na placa de Petri de

10 cm de diâmetro, deixando-a em repouso em temperatura ambiente até a secagem completa da solução, aproximadamente 6 h. Após a secagem, a placa com a membrana de celulose foi colocada em banho com uma solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} por 10 min. As membranas foram lavadas com água destilada e, em seguida, deixadas em acetona até a utilização no processo de filtração.

3.2.1 Estudos preliminares

Primeiramente, foi realizado um estudo para verificar qual a melhor forma de espalhamento da solução. Empregou-se placa de vidro plana, produzindo membranas com espessura diferentes ($53 \text{ }\mu\text{m}$ e $80 \text{ }\mu\text{m}$), ou placa de Petri com 10 cm de diâmetro, espalhando 7 mL da solução de dissolução da celulose da casca de amendoim, produzindo membranas de $51 \text{ }\mu\text{m}$. Estas membranas foram submetidas ao processo de filtração de biodiesel metílico de soja e a porcentagem de ésteres metílicos foi avaliada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

3.2.2 Otimização da preparação das membranas de celulose

Para otimizar a preparação das membranas de celulose, foi realizada inicialmente uma seleção de variáveis que afetam significativamente a resposta (porcentagem de ésteres) através de um planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} . As variáveis e os níveis avaliados estão apresentados na Tabela 6 e cada experimento foi realizado em triplicata.

Tabela 6. Variáveis e níveis estudados na otimização da preparação da membrana de celulose regenerada da casca de amendoim através do Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-2} .

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Proporção água:CUEN:celulose (mL:mL:g)	1:2:0,75	1:4:1,25
Purga N_2	Não	Sim
Agitação	magnética	ultrassom
Tipo de agente porogênico	Sílica gel ($5\text{-}40 \text{ }\mu\text{m}$)	Na_2SO_4
Massa de agente porogênico (g)	0,2	0,6

CUEN: hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II).

A partir da seleção de variáveis, foi feito um estudo para otimização das variáveis mais significativas no processo de purificação do biodiesel: razão água:cuproetilenodiamino:celulose (x_1) e quantidade de agente formador de poros (x_2), por meio de um planejamento fatorial completo 2^2 , cuja matriz de experimentos delineados é apresentada na Tabela 7 e cada experimento também foi realizado em triplicata.

Tabela 7. Matriz de planejamento para a otimização da preparação da membrana de celulose regenerada da casca de amendoim através do planejamento fatorial completo 2^2 .

Exp.	Valores reais		Valores codificados	
	Razão A : CUEN : C (mL : mL : g)	Massa Na_2SO_4 (g)	x_1	x_2
1	8,3:16,7:0,75	0,20	-	-
2	8,3:25,0:1,00	0,20	+	-
3	8,3:16,7:0,75	0,60	-	+
4	8,3:25,0:1,00	0,60	+	+
5	8,3:20,9:0,88	0,40	0	0
6	8,3:20,9:0,88	0,40	0	0
7	8,3:20,9:0,88	0,40	0	0
8	8,3:15,0:0,70	0,40	-1,41	0
9	8,3:26,7:1,05	0,40	+1,41	0
10	8,3:20,9:0,88	0,12	0	-1,41
11	8,3:20,9:0,88	0,68	0	+1,41

3.2.3 Caracterização físico-química e morfológica da membrana de celulose regenerada

Após a otimização das condições de preparação, as membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim foram preparadas sob as condições ótimas e avaliadas quanto à sua morfologia e estrutura, empregando diferentes técnicas de análise: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier-Transform Infrared*), análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) e por filtração sequencial de biodiesel.

3.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das membranas de celulose foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Para essa etapa, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em que o metal foi bombardeado com átomos de argônio sob alto vácuo por 120 s para a formação de uma camada de aproximadamente 10 nm de espessura. Os porta-amostras foram introduzidos em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN modelo Vega3 (Tóquio, Japão) com microsonda de raios-x e analisadas quanto à superfície e seção transversal. Essa etapa foi realizada no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Também foi analisada a morfologia da membrana de celulose depois da filtração.

3.2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A estrutura química da membrana foi avaliada quanto à presença de grupos funcionais característicos da celulose por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Nessa análise a membrana também foi seca previamente e empregou-se pastilhas na proporção 1:100 (m/m) de KBr sólido e, em seguida, sendo prensada em um porta-amostras apropriado. O material foi levado ao espectrofotômetro Jasco FTIR 4100 (Tóquio, Japão).

3.2.3.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica e o perfil termogravimétrico das membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim foram obtidos a partir da análise termogravimétrica de uma porção de aproximadamente 10 mg da amostra. A amostra foi colocada em uma microbalança no analisador termogravimétrico e submetida a um aquecimento na faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As medidas foram realizadas sob atmosfera inerte (fluxo de nitrogênio), em um analisador termogravimétrico modelo TGA-55, marca TA Instruments (New Castle, DE, EUA). Essa medida foi realizada no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (LEMUP).

3.2.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

Os experimentos de DSC foram realizados em um calorímetro exploratório diferencial, modelo DSC-25, da TA Instruments. Foram utilizados porta-amostras padrão de alumínio com tampa, em que cerca de 3 mg da membrana foram aquecidos de 25 a 100 °C para registro de uma primeira varredura. Após a primeira varredura, o equipamento foi resfriado à temperatura de -90 °C por um sistema de resfriamento RCS120 e submetido a novo aquecimento de -90 a 25 °C para registro de uma segunda varredura. As amostras foram analisadas na taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 cm³ min⁻¹. Os ensaios foram realizados no LEMUP.

3.2.3.5 Avaliação da capacidade de filtração de biodiesel das membranas de celulose

Para avaliar a capacidade de filtração das membranas de celulose regenerada, porções de 10 mL em 10 mL de biodiesel, previamente preparado, foram filtradas consecutivamente, sob vácuo de 560 torr gerando uma vazão de 20 mL min⁻¹, até que houvesse o bloqueio da passagem de permeado ou o rompimento da membrana. A cada 100 mL de biodiesel filtrado, uma porção era analisada no cromatógrafo a gás para monitorar o teor de ésteres totais no permeado.

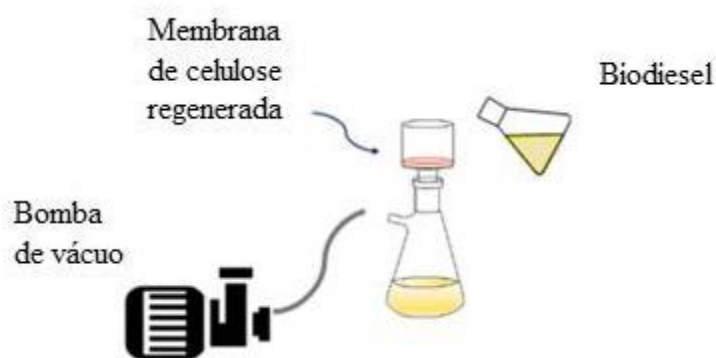
3.3 Produção de biodiesel metílico de óleo de soja

Obteve-se o biodiesel a partir do óleo de soja por uma reação de transesterificação alcalina, empregando uma razão molar de óleo:álcool (1:6), álcool metílico e um catalisador (hidróxido de potássio 1 % em massa). Primeiro, foi obtido o metóxido de potássio, para isso foi realizada uma mistura de 60,0 g de álcool metílico e 3,0 g de hidróxido de potássio em agitação constante até homogeneização completa. Em seguida, a mistura foi adicionada ao óleo de soja (300,0 g) sob agitação constante a 45 °C por 50 min. Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, separando o biodiesel da glicerina, após 50 min em repouso.

3.4 Purificação do biodiesel por membrana de celulose regenerada

Após a separação da glicerina, o biodiesel passou pelo processo de filtração, utilizando as membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim com o intuito de obter um biodiesel com maior grau de pureza e que atendesse às normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008). A filtração foi efetuada em um sistema de fluxo perpendicular com gradiente de pressão, conforme esquema apresentado na Figura 9. Em cada filtração foram recolhidas frações de 10 mL de biodiesel.

Figura 9. Esquema empregado para a filtração de biodiesel pelas membranas regeneradas de celulose.



Fonte: Própria autora.

3.5 Caracterização do biodiesel purificado

Após o processo de purificação do biodiesel metílico pela filtração por membrana de celulose regenerada, as amostras de biodiesel purificadas (misturas de ésteres) foram caracterizadas quanto ao teor de ésteres totais, teor de glicerina livre, acidez, teor de umidade e densidade relativa.

3.5.1 Determinação do teor de ésteres totais

Após o processo de purificação do biodiesel metílico pela filtração por membrana de celulose regenerada, as amostras de biodiesel purificadas (misturas de ésteres) foram caracterizadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID,

do inglês *gas chromatography with flame ionization detector*). Para a determinação do teor de ésteres no biodiesel foi empregada uma adaptação do método estabelecido na norma EN 14103 (EN14103, 2003). O preparo da amostra de biodiesel foi realizado pela pesagem de 10 µL de biodiesel em um eppendorf, adicionando 990 µL de solução de heptadecanoato de metila a 0,5 mg L⁻¹ em n-heptano, essa solução foi agitada vigorosamente, retirando 1 µL para injeção no cromatógrafo a gás.

As condições de análise das amostras de biodiesel filtrado pelas membranas de celulose regenerada da casca de amendoim foram:

- Cromatógrafo a gás da Thermo Scientific modelo Focus GC;
- Coluna cromatográfica: capilar tipo WCOT com paredes internas recoberta com poli(etilenoglicol) 20M, Marca Carbowax. Comprimento: 30 metros, diâmetro interno: 0,25 mm e espessura de filme polimérico: 0,25 µm.
- Temperatura do forno da coluna: Isoterma a 190 °C por 7 min;
- Injeção Split com razão de fluxo de 1:10. Temperatura do injetor: 250 °C;
- Detector por ionização em chama (FID). Temperatura do detector: 250 °C;
- Gás de arraste: nitrogênio 99,995% de pureza.

3.5.2 Determinação da acidez total

Para a determinação do índice de acidez foram empregados os métodos EN 14214 e EN 14104. Primeiramente, pesaram-se 2,000 g do biodiesel bruto ou purificado em um erlenmeyer, adicionando em seguida 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) (v/v). Foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína ao erlenmeyer, titulando a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ até a detecção do ponto final. O índice de acidez (*i*) foi calculado pela Equação 1, a qual relaciona estequiometricamente a massa de biodiesel titulada e o volume da solução de KOH consumido na titulação.

$$i = \frac{CVf}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: *i* = índice de acidez; C = concentração molar da solução de KOH; V = volume de KOH consumido; f = fator de correção da concentração molar de KOH (obtido da padronização da solução de KOH a 0,1 mol L⁻¹), e; m = massa da amostra.

3.5.3 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00/ASTM E77-98. Foi empregado um viscosímetro capilar com constante de 0,007651 cSt s⁻¹. A amostra foi transferida para o interior do viscosímetro através de um tubo de diâmetro maior e com o auxílio de uma pera pelo tubo de menor diâmetro, deslocou-se a amostra até que a mesma ficasse acima do menisco superior do viscosímetro. Em seguida, a pera foi desconectada, permitindo o escoamento livre do líquido. O cronômetro foi acionado no momento em que a amostra passou pelo menisco superior e interrompido quando passado pelo menisco inferior. O procedimento foi realizado a 40 °C e o valor da viscosidade cinemática foi calculado pela Equação 2.

$$\nu = kt \quad \text{Equação 2}$$

Em que: ν é a viscosidade cinemática a 40 °C, k é a constante do viscosímetro e t é o tempo gasto pelo biodiesel para percorrer a distância entre os dois meniscos.

3.5.4 Determinação da gravidade específica

A gravidade específica das amostras de biodiesel foi medida de acordo com o método AOAC 920.212,985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). Primeiramente, foi realizada a padronização do picnômetro a partir da medida da massa do picnômetro vazio e da massa do picnômetro preenchido com água, obtendo a massa de água necessária para preenchimento do picnômetro. Com o picnômetro padronizado, o mesmo procedimento foi realizado com as amostras de biodiesel, medindo a massa do picnômetro preenchido com o biodiesel bruto, filtrado e lavado. As densidades relativas das amostras de biodieseis (bruto, filtrado e lavado) foram calculadas a partir da Equação 3.

$$\rho_{\frac{\text{biodiesel}}{\text{água}}} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{água}}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que: $\rho_{\text{biodiesel/água}}$ é a densidade relativa (gravidade específica) do biodiesel a 20 °C; $m_{\text{biodiesel}}$ é a massa do biodiesel; $m_{\text{água}}$ é a massa da água.

3.5.5 Determinação do glicerol livre

O glicerol livre presente no biodiesel foi determinado conforme o método AOCS 14-56 (American Oil Chemist's Society). Inicialmente 1,5 g de biodiesel foram transferidos para um funil de separação e adicionados 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4, v/v). Agitou-se a mistura por um período de 2 min e deixou-a em repouso até que ocorresse a separação de fases. A fase mais densa foi transferida para um erlenmeyer e acrescentados 25 mL de periodato de potássio a 5,4 g L⁻¹, deixando-a em repouso por 10 min. Posteriormente, foram adicionados 2 g de NaHCO₃ e 0,75 g de KI, agitando o erlenmeyer para homogeneização. Então a solução foi titulada com arsenito de sódio padronizada a 0,100 mol L⁻¹ até a coloração amarela transparente. Por fim, 3 gotas de amido a 1 % foram acrescentadas e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração. O teor de glicerol livre foi calculada empregado a Equação 4.

$$\%GL = \frac{(V_b - V_B) * C * 0,1}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Em que: GL = glicerol livre; V_b = volume de arsenito de sódio gasto na primeira titulação de um branco; V_B = volume de arsenito de sódio gasto na titulação do biodiesel; C = concentração padronizada da solução de arsenito de sódio; m = massa de biodiesel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação de membranas de celulose regenerada da casca de amendoim

A celulose empregada neste trabalho foi regenerada a partir da celulose extraída da casca de amendoim e empregada na forma de membranas para filtração de biodiesel. As membranas produzidas foram avaliadas quanto à espessura e a forma de obtenção em um estudo preliminar, visando processos reprodutíveis de filtrações do biodiesel. Foram avaliadas as espessuras de 51 μm , 53 μm e 80 μm de membranas de celulose. Abaixo de 51 μm as membranas não apresentaram resistência à passagem do biodiesel e acima de 80 μm as membranas não permitiram a passagem do biodiesel. Uma membrana de celulose típica, preparada com 51 μm de espessura, é apresentada na Figura 10.

Figura 10. Imagem de uma membrana de celulose regenerada produzida a partir da celulose extraída da casca de amendoim, empregada neste trabalho.



As membranas de celulose foram produzidas a partir do espalhamento da solução de celulose em placas de vidro plana e ou placa de Petri. As membranas foram empregadas na filtração de biodiesel metílico de soja, avaliando o teor de ésteres obtidos no filtrado por cromatografia gasosa. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem de ésteres metílicos em biodiesel filtrado por membranas de celulose regenerada em duas espessuras e duas formas de espalhamento.

Meio de espalhamento	Ésteres metílicos totais (%)						Média ± RSD
Placa de Petri (51 µm)	96,0	97,4	86,1	86,1	97,7	97,1	93,4 ± 3,7
Placa plana (53 µm)	93,1	93,6	91,9	89,7	92,9	96,5	93,0 ± 0,7
Placa plana (80 µm)	92,1	91,1	71,5	71,9	92,1	99,1	86,3 ± 7,5

De acordo com a Tabela 8, o espalhamento da solução de celulose em placa de Petri resulta em uma membrana de filtração mais eficiente, em média, que o espalhamento em placa plana, apesar de apresentar uma maior dispersão dos valores de % de ésteres totais no biodiesel que a membrana obtida em placa plana de espessura próxima. A obtenção de membranas com espessura de 51 µm nas placas de Petri requer a adição de 7 mL da solução de celulose, sem a necessidade de qualquer processamento posterior para uso no sistema de filtração. Diferentemente das soluções espalhadas em placas de vidro planas que requerem a passagem do espalhador para homogeneizar a espessura das membranas.

RIBEIRO (2017) preparou membranas de celulose regeneradas de casca de amendoim empregando sílica (em diferentes adições) como formadora de poros e obteve membranas porosas com pequenas diferenças morfológicas entre si. A autora empregou placas planas de vidro para o espalhamento da solução de celulose.

4.2 Otimização da preparação de membranas de celulose

De acordo com a EN14103:2003 o teor mínimo de ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel deverá ser maior que 96,5 %, obtidos após a purificação do biodiesel. Como a obtenção do biodiesel de óleo de soja já está consolidada, bem como seu processo de purificação empregando a lavagem com água, empregou-se o biodiesel, obtido pela rota de transesterificação com catálise homogênea alcalina, para avaliar o processo de purificação por filtração nas membranas de celulose regenerada da casca de amendoim visando obter um teor de ésteres totais superior a 96,5 %. Para isso, as membranas de celulose foram submetidas a um processo de otimização de preparação avaliando algumas variáveis que podem afetar a qualidade da filtração como a razão A:CUEN:C, purga de gás

nitrogênio, agitação, tipo e massa de agente porogênico. Inicialmente, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} foi empregado para selecionar, dentre as 5 variáveis estudadas em dois níveis cada, aquelas variáveis que afetam a preparação das membranas e interferem no processo de filtração. Foram realizados oito procedimentos de preparação de membranas, combinando as variáveis e seus níveis em duplicata, submetendo-as ao processo de filtração do biodiesel metílico de soja. Os resultados obtidos para o estudo são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. % de ésteres totais no biodiesel metílico de soja, obtido após a filtração pelas membranas de celulose produzida de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} .

Exp.	Razão A:CUEN:C	Purga N ₂	Agitação	Agente porogênico	Massa de agente porogênico (g)	% Ésteres ± RSD
1	1:2:0,75	Não	magnética	Na ₂ SO ₄	0,6	80,9 ± 1,0
2	1:4:1,25	Não	magnética	Sílica	0,2	-
3	1:2:0,75	Sim	magnética	Sílica	0,6	89,9 ± 0,5
4	1:4:1,25	Sim	magnética	Na ₂ SO ₄	0,2	-
5	1:2:0,75	Não	ultrassom	Na ₂ SO ₄	0,2	85,3 ± 4,6
6	1:4:1,25	Não	ultrassom	Sílica	0,6	-
7	1:2:0,75	Sim	ultrassom	Sílica	0,2	80,9 ± 7,8
8	1:4:1,25	Sim	ultrassom	Na ₂ SO ₄	0,6	-

Como pode ser observado na Tabela 9, alguns experimentos não resultaram em membranas de celulose capazes de realizar a filtração do biodiesel, em especial, aquelas preparadas com alta concentração de celulose em solução. Para avaliar a importância de cada variável na obtenção de membranas de celulose com bom desempenho na filtração de biodiesel, foram calculados os efeitos de cada variável na obtenção de ésteres metílicos no biodiesel de acordo com a Equação 5.

$$E_{f(A)} = R_{(+)} - R_{(-)} \quad \text{Equação 5}$$

Em que: $E_{f(A)}$ é o efeito da variável A, $R_{(+)}$ é a média das respostas no nível (+) e $R_{(-)}$ é a média das respostas no nível (-) da variável A.

Os valores de efeitos foram calculados para cada variável estudada, sendo obtido um valor de -84,25 para a razão A:CUEN:celulose, o maior de todos os efeitos calculados, indicando que esta é uma variável importante para a preparação das membranas de

celulose e afeta significativamente o teor de ésteres na filtração do biodiesel. As demais variáveis apresentaram valores de efeito de +2,30, para a purga de nitrogênio e o tipo de formador de poro, ou -2,30, para o tipo de agitação e a massa de agente porogênico. Desta forma, como três das variáveis estudadas são qualitativas, os níveis que resultaram em melhor resposta foram fixados, ou seja, empregando a purga de nitrogênio durante a preparação das membranas, com agitação magnética e empregando o sulfato de sódio como agente porogênico. A outra variável que é quantitativa, massa de agente porogênico, foi selecionada para a otimização juntamente à razão A:CUEN:celulose, que apresentou o efeito mais significativo na mudança da resposta.

A otimização das variáveis que afetam o processo de preparação de membranas de celulose e, conseqüentemente, a filtração do biodiesel foi realizada através de um planejamento composto central. Foram realizados experimentos combinando todos os níveis das variáveis, com triplicata no nível intermediário (ponto central) das variáveis perfazendo um total de 11 (onze) preparações de membranas. O teor de ésteres metílicos nos biodieseis filtrados pelas onze membranas preparadas de acordo com o planejamento composto central é apresentado na Tabela 10.

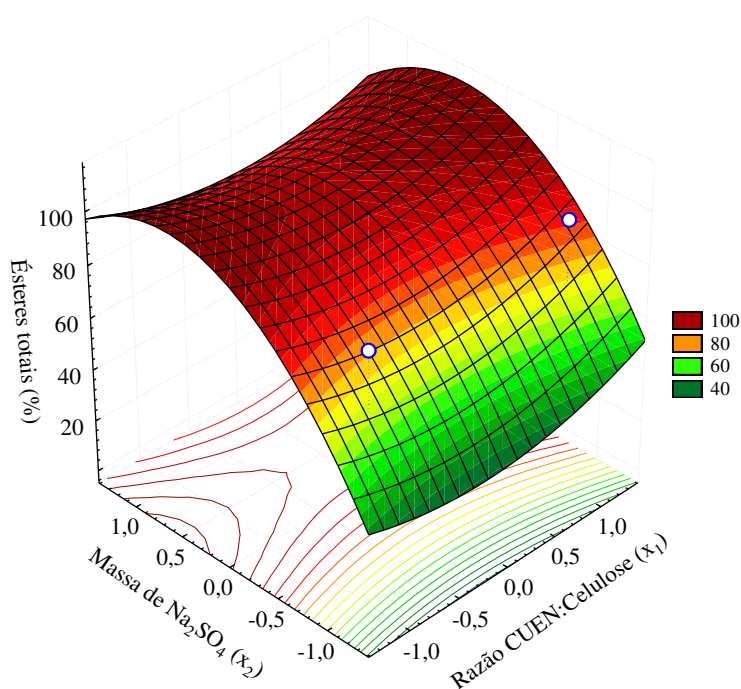
Tabela 10. % de ésteres totais no biodiesel metílico de soja filtrado por membranas de celulose preparadas de acordo com o planejamento composto central.

Exp	Razão A:CUEN:C (mL:g)	x ₁	Massa agente porogênico (g)	x ₂	% ésteres
1	8,3:16,7:0,75	-	0,20	-	91,7 ± 0,1
2	8,3:25,0:1,00	+	0,20	-	96,9 ± 0,6
3	8,3:16,7:0,75	-	0,60	+	96,5 ± 1,4
4	8,3:25,0:1,00	+	0,60	+	96,5 ± 1,2
5	8,3:20,9:0,88	0	0,40	0	95,9
6	8,3:20,9:0,88	0	0,40	0	93,1
7	8,3:20,9:0,88	0	0,40	0	96,6
8	8,3:15,0:0,70	-1,4	0,40	0	92,6 ± 1,4
9	8,3:26,7:1,05	+1,4	0,40	0	96,0 ± 1,8
10	8,3:20,9:0,88	0	0,12	-1,4	-
11	8,3:20,9:0,88	0	0,68	+1,4	96,3 ± 1,2

Uma única membrana de celulose preparada de acordo com a matriz de experimentos do planejamento composto central não foi capaz de filtrar o biodiesel, aquela

preparada com a menor quantidade do agente porogênico (Tabela 10). Isto implica que, para que a membrana de celulose funcione como sistema filtrante, há a necessidade da adição de uma quantidade mínima de Na_2SO_4 , fornecendo a porosidade adequada para a membrana. Os resultados obtidos no estudo indicam uma alta uniformidade no sistema de filtração, fruto da obtenção de membranas de celulose reprodutíveis, bem como uma robustez no processo de preparação, haja vista a variação pequena da resposta em função das diferentes condições de preparação das membranas. Os resultados apresentados na Tabela 10 foram representados graficamente na forma de uma superfície de respostas que relaciona as duas variáveis estudadas com a porcentagem de ésteres totais no biodiesel filtrado pelas membranas de celulose, Figura 11.

Figura 11. Superfície de respostas para a filtração de biodiesel metílico de soja por membranas de celulose preparadas de acordo com o planejamento composto central.

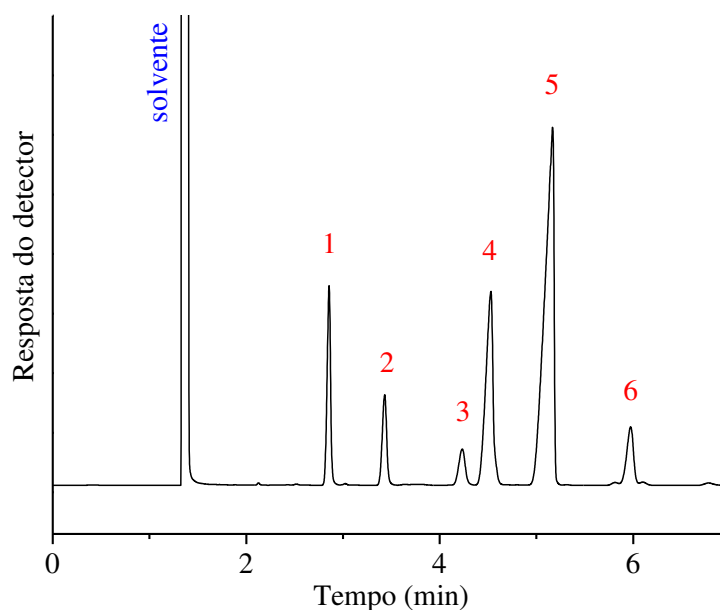


Os resultados da Figura 11 indicam que tanto a razão CUEN:celulose quanto a massa de agente porogênico possuem efeitos significativos nas respostas. Quanto maior a razão CUEN:celulose ou massa de Na_2SO_4 na preparação das membranas, maior é a quantidade de ésteres obtidos no processo de filtração do biodiesel. Porém, existe também efeito de interação entre essas duas variáveis, indicando que as melhores respostas são obtidas quando uma das variáveis está no nível alto e outra no nível baixo. De uma forma geral, a variação da resposta dentro da região investigada pode ser considerada muito

pequena, como é observada na superfície de resposta (Figura 11), exceto quando a massa do reagente porogênico é menor que 0,20 g. Desta forma, a melhor condição de preparação das membranas de celulose regenerada da casca de amendoim foi definida como razão A:CUEN:celulose de 8,3:25,0:1,00 (mL:mL:g) e a massa de sulfato de sódio de 0,60 g.

Independente das condições empregadas na preparação das membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim foi possível obter cromatogramas do biodiesel metílico de soja filtrado pelas diferentes membranas com um perfil característico de biodiesel de soja, sem quaisquer perturbações na linha de base e picos referentes apenas aos ésteres metílicos, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12. Cromatograma da separação dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de soja, filtrados por uma das membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim. Condições de análise: vide seção 3.6.1. Identificação dos picos: 1- C16:0, 2- Heptadecanoato de metila (C17:0, padrão interno), 3- C18:0, 4- C18:1, 5- C18:2 e 6- C18:3.



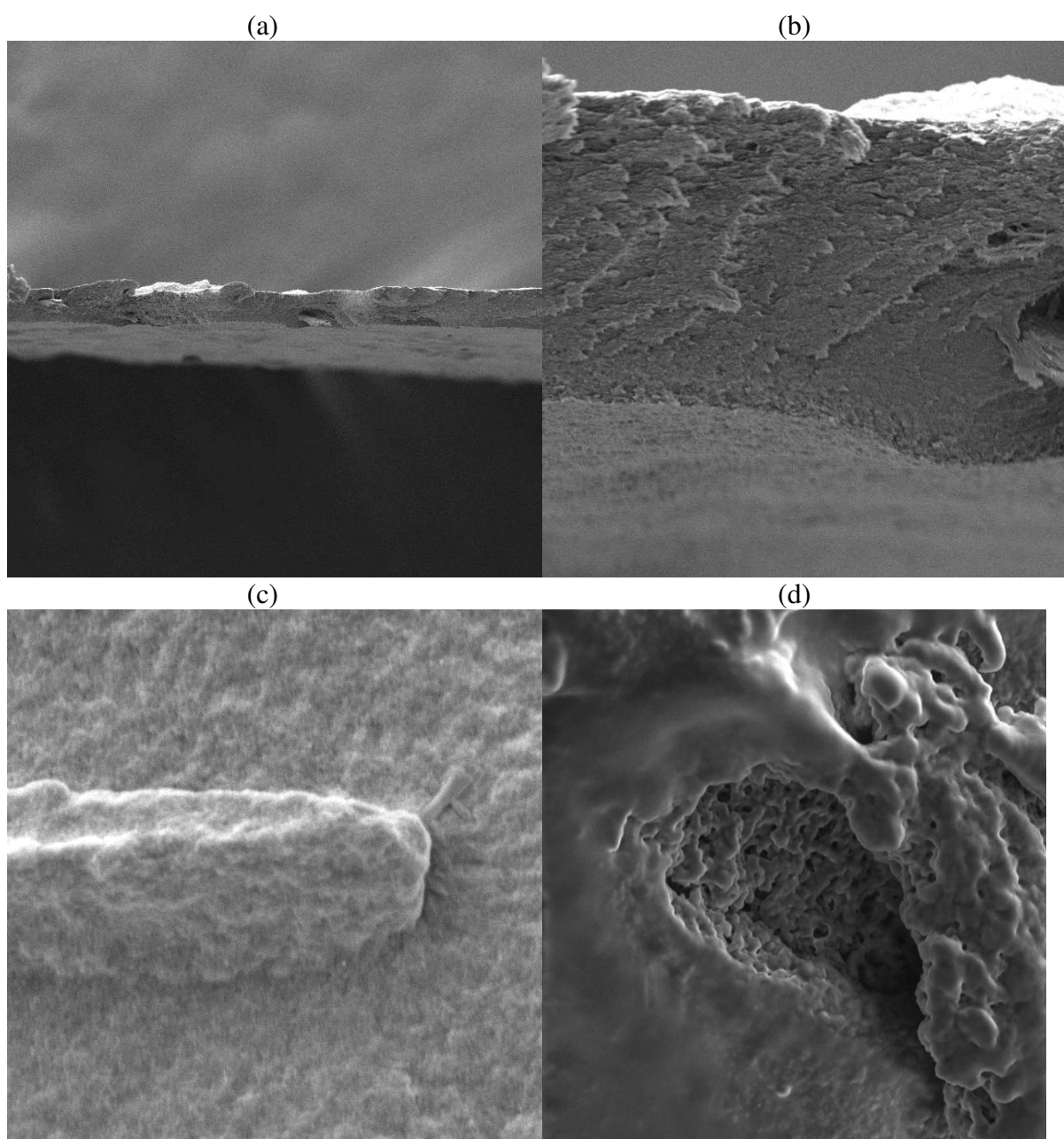
4.3 Caracterização estrutural e morfológica das membranas de celulose

Após a otimização das condições de preparação das membranas de celulose, novas membranas foram produzidas nas condições ótimas, razão A:CUEN:C de 8,3:25,0:1,00 (mL:mL:g) e a massa de sulfato de sódio de 0,60 g, e submetidas ao processo de caracterização físico-química, empregando diferentes técnicas instrumentais.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das membranas exerce papel relevante na aplicação pretendida neste trabalho quanto a sistemas de filtração de biodiesel, o que torna necessária a sua adequada avaliação. Para isso, micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas da superfície e de fraturas das membranas de celulose regeneradas da casca de amendoim antes e após a filtração e estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13. Micrografias eletrônicas de varredura das membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim: (a) e (b) corte transversal (fratura), (c) superficial e (d) após filtração.



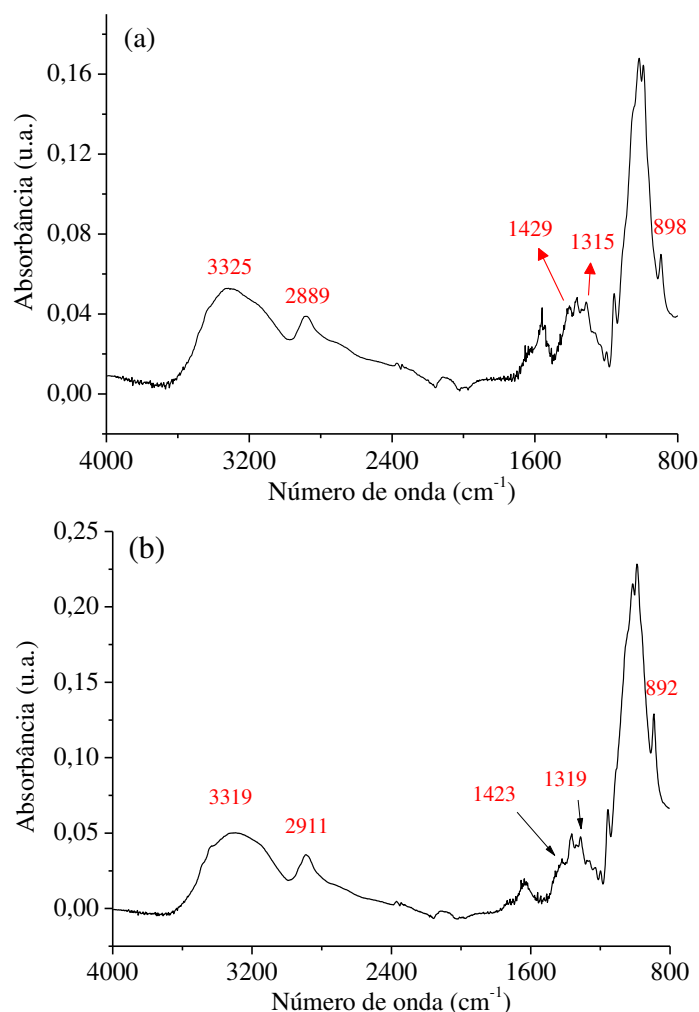
De acordo com SOUZA *et al.* (2015), as membranas de celuloses regeneradas apresentam morfologias dependentes do tipo de fonte lignocelulósica empregada, mesmo se processadas da mesma forma. De acordo com as micrografias das fraturas das membranas na Figura 13a e Figura 13b, as membranas produzidas neste trabalho a partir da celulose da casca de amendoim apresentam-se, aparentemente, como membranas densas (não porosas), apesar de uma superfície com aspecto de rugosidade – tipo casca de laranja – (Figura 13c). As membranas foram obtidas a partir da dissolução da celulose em CUEN, sendo a solução espalhada em placa de Petri aberta para facilitar a evaporação livre do solvente. A evaporação lenta do solvente pode favorecer a formação de poros (SOUZA *et al.*, 2015). O espalhamento em placa de Petri da solução de celulose pode ter levado também a uma organização aleatória das moléculas de celulose, como se observa na superfície da membrana na Figura 13c, devido à limitação do espalhamento pelas paredes da placa de Petri.

No entanto, no contato entre a membrana e o biodiesel (Figura 13d) as membranas de celulose se expandem, possivelmente devido à formação de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila de celulose e molécula de glicerol presente no biodiesel, permitindo a permeação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME, do inglês *fatty acid methyl esters*) durante a filtração. No trabalho desenvolvido por ALVES *et al.* (2013) empregando filtração de biodiesel com membranas de acetato de celulose e poli (éter sulfona), indicaram que as moléculas de água se uniram ao glicerol, por meio de ligações de hidrogênio, e essas moléculas maiores não conseguiram passar pelos poros da membrana, enquanto as moléculas de FAME são permeadas, reduzindo a quantidade de glicerol no biodiesel.

4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para a caracterização estrutural da membrana de celulose regenerada extraída da casca de amendoim. Os espectros FT-IR (*Fourier-Transform Infrared*) para a membrana de celulose regenerada e para a celulose nativa são apresentadas na Figura 14.

Figura 14. Espectro de infravermelho da membrana de celulose (a) extraída da casca de amendoim e (b) regenerada.



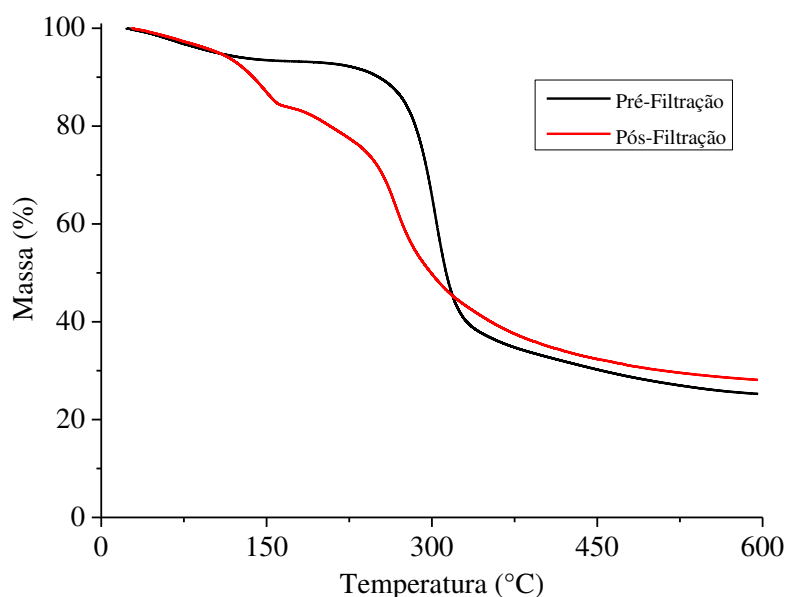
Os espectros FT-IR da celulose extraída da casca de amendoim e de uma membrana preparada sob condições otimizadas a partir desta celulose apresentam bandas em 1429 cm^{-1} e em 1423 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas à vibração de flexão simétrica de $-\text{CH}_2$, que foi deslocada para valores mais baixos no espectro da membrana de celulose em comparação com o da celulose nativa, indicando que ocorreu um rompimento de ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo os grupos hidroxila exocíclicos (O6). A banda em 898 cm^{-1} , é atribuída ao alongamento da ligação C-O-C glicosídica β -(1-4), característica das regiões amorfas de celulose (LENGOWSKI, 2012), se moveu em direção a números de onda mais baixos no espectro das membranas de celulose, 892 cm^{-1} . Esta seria uma evidência da transformação do estado cristalino de celulose I (nativa) para II (regenerada), segundo SANG *et al.*, 2005. Além disso, as bandas de 1423 e 892 cm^{-1} para a

membrana de celulose tornaram-se menos intensa e mais intensa, respectivamente, indicando a diminuição da cristalinidade da celulose regenerada e a transição da celulose I (nativa) para a celulose II (regenerada) durante o processo de formação da membrana.

4.3.3 Análise termogravimétrica

As membranas de celulose regenerada foram analisadas quanto à sua estabilidade e ao perfil termogravimétrico por análise termogravimétrica, antes e após a filtração do biodiesel. Curvas TG obtidas para as membranas são apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Curvas TG de uma membrana de celulose regenerada extraída da casca de amendoim antes e após a filtração de biodiesel, preparada sob condições otimizadas.



A Figura 15 registra as curvas TG da membrana de celulose antes e após a filtração do biodiesel com dois eventos de perda de massa principais. Para a membrana de celulose antes da filtração, o primeiro evento térmico ocorre na região de 25 a 140 °C e registra uma perda de massa de aproximadamente 7 % que pode ser associada a volatilização contínua de moléculas de água adsorvidas na estrutura da membrana a partir de ligações de hidrogênio com as hidroxilas da celulose. O próximo evento é registrado no intervalo de 285 °C a 338 °C e pode ser atribuído à decomposição térmica da celulose. Nota-se um maior percentual de perda de massa nessa região, cerca de 70 % da massa inicial. A partir de 338 °C observa-se uma perda de massa muito pequena, mantendo um resíduo de aproximadamente 22 % a 600 °C que pode ser associado às cinzas, provenientes de

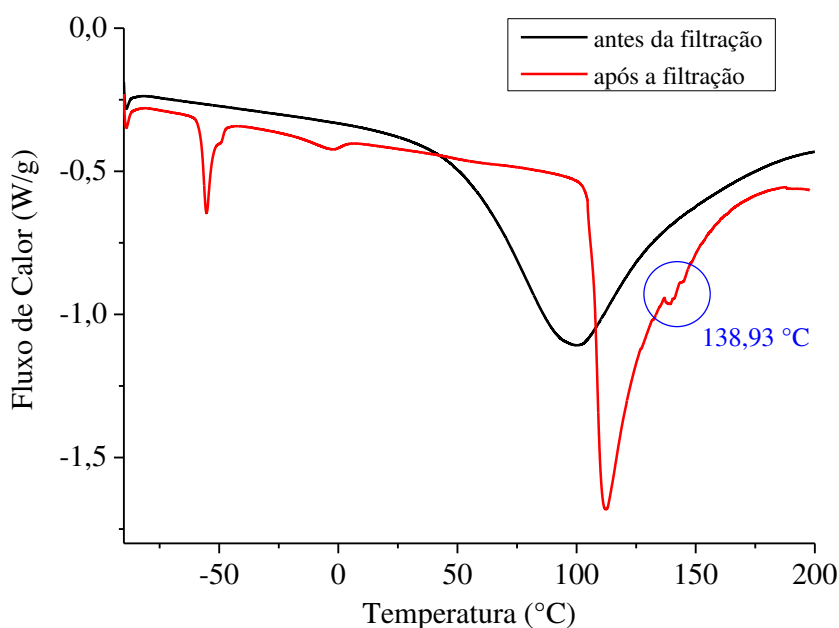
substâncias pouco voláteis associadas à celulose da casca de amendoim e, também, aos resíduos do agente porogênico empregado neste trabalho, o sulfato de sódio.

Após a filtração a membrana apresenta um alto grau de inchamento e um acúmulo de biodiesel em sua estrutura, registrando um evento térmico em 132 °C que se encerra em ~205 °C. Neste evento, podem estar incluídas as degradações dos resíduos de FAME e do glicerol que ficaram retidos na membrana de celulose após a filtração. O segundo evento térmico da membrana pós-filtração é iniciado em 255 °C e pode estar associado à degradação/decomposição da celulose. Observa-se, neste caso, uma redução da temperatura de início de decomposição da celulose, alterando a estabilidade térmica da membrana, quando comparada com a curva TG da membrana antes da filtração. Esta degradação à temperaturas menores da celulose na membrana pós-filtração pode estar associada ao inchamento da estrutura da celulose em contato com moléculas de glicerol, desestabilizando-a devido ao rompimento de algumas de suas ligações de hidrogênio intermoleculares.

4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 16 mostra as curvas de primeira varredura do DSC para a membrana antes e após a filtração do biodiesel.

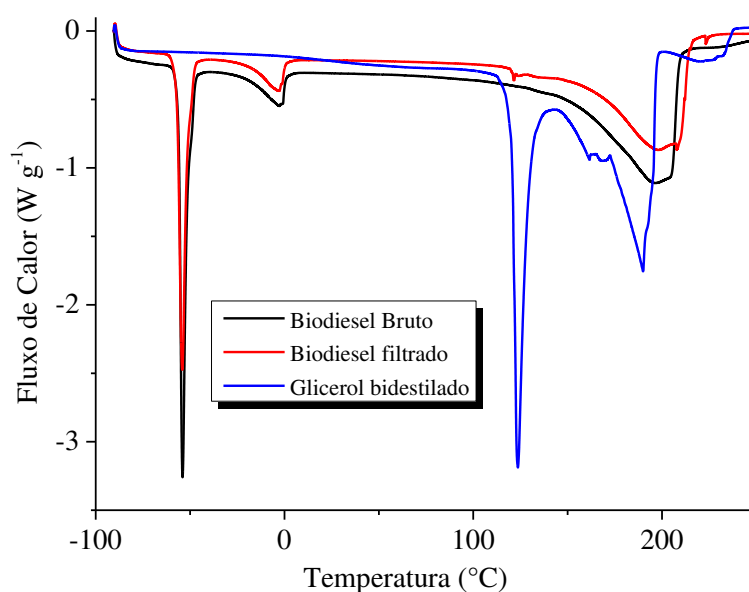
Figura 16. Curvas de DSC para as membranas de celulose regenerada extraída da casca de amendoim antes e após a filtração de biodiesel metílico de soja.



A membrana de celulose, antes da filtração do biodiesel, apresenta um único evento térmico relacionado à dessorção de água adsorvida no material lignocelulósico a 99,4 °C. Em temperaturas mais altas, a membrana sofre decomposição térmica, como observado nas curvas de TG. No caso da membrana de celulose após a filtração são observados outros eventos, como picos endotérmicos a -55,45 °C e -2,07 °C e uma endoterma em 112,41 °C. Os picos observados provavelmente estão associados à fusão do FAME presente no biodiesel metílico produzido, possível dessorção de água e de resíduos de metanol e de glicerol do biodiesel.

A endoterma de dessorção de água para a membrana de celulose após a filtração do biodiesel tem um perfil e temperatura diferentes dos observados para a membrana antes da filtração. A endoterma centrada em 112,40 °C observada para a membrana após a filtração, é indicativo de uma mudança no padrão das ligações de hidrogênio entre o metanol/água e a celulose devido à presença de biodiesel e pequenas quantidades de glicerol. As alterações observadas indicam maior interação polímero/água/metanol/glicerol com o aumento da temperatura para dessorção da água ligada. Estas alterações provocam uma mudança significativa no formato da endoterma que podem estar associadas a presença de resíduos de glicerol e de metanol provenientes do biodiesel filtrado. Estas observações estão de acordo com os dados de DSC obtidos para as amostras de biodiesel, bruto e filtrado, e de glicerol bidestilado, Figura 17.

Figura 17. Curvas de DSC para amostras de biodiesel bruto, biodiesel filtrado e de glicerol bidestilado.

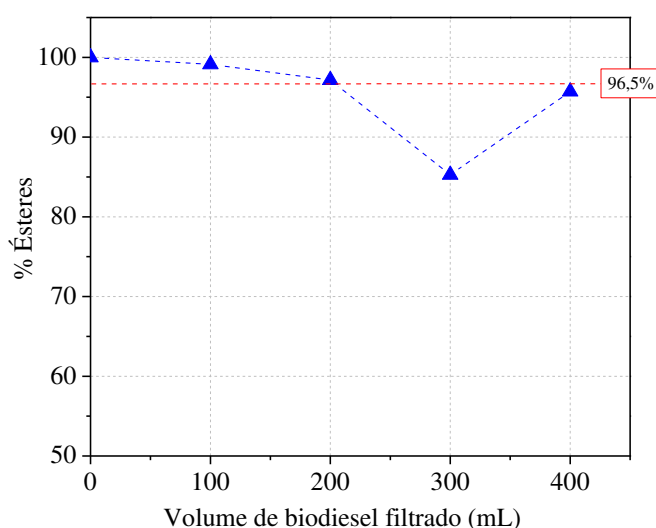


As curvas de DSC da Figura 17 apresentam um perfil no qual se observam nitidamente os eventos associados à fusão dos ésteres metílicos dos ácidos graxos em $-3,51^{\circ}\text{C}$ e $-3,47^{\circ}\text{C}$ que estão de acordo com o observado na curva de DSC para membrana pós-filtração (Figura 16). A curva de DSC para o glicerol apresenta uma endoterma em $123,42^{\circ}\text{C}$. Este dado está em acordo com o observado para a membrana pós-filtração que apresenta um pico de pequena intensidade em $138,93^{\circ}\text{C}$ que pode estar associado a presença de resíduos de glicerol e metanol no biodiesel, indicando que estes são retidos na estrutura da membrana, enquanto os ésteres são permeados.

4.3.5 Avaliação da capacidade de filtração das membranas de celulose regenerada

A capacidade máxima de filtração de biodiesel pelas membranas de celulose regenerada foi avaliada pela filtração contínua de porções de 10 mL de biodiesel com o monitoramento do teor de ésteres totais no permeado por CG-FID. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Figura 18, que mostra a variação do teor de ésteres total com o volume de biodiesel filtrado.

Figura 18. Variação do teor de ésteres totais com o volume de biodiesel filtrado pela membrana de celulose regenerada a partir da celulose da casca de amendoim.



Como pode ser observada na Figura 18, cada membrana de celulose filtra cerca de 200 mL de biodiesel, mantendo o teor de ésteres dentro das especificações da ANP. A partir de 200 mL de biodiesel filtrado o teor de éster no biodiesel diminui, em virtude da

passagem de outras substâncias como o glicerol para o permeado. Isto implica que o glicerol fica adsorvido nas membranas de celulose até o momento da saturação dos sítios ativos da membrana, quando ocorre então a passagem de glicerol para o permeado, reduzindo o teor de ésteres totais no biodiesel. Observa-se que o teor de ésteres volta a subir após 300 mL de filtração do biodiesel, provavelmente devido à liberação de alguns sítios ativos das membranas, retendo novamente o glicerol. Além disso, as membranas não conseguiram filtrar mais que 400 mL de biodiesel. Após esse volume ocorre ao rompimento das membranas. Desta forma, cada membrana de celulose regenerada foi útil para filtração de 200 mL de biodiesel dentro das especificações técnicas.

4.4 Filtração de biodiesel metílico de soja com membranas de celulose

As membranas de celulose preparadas sob condições otimizadas foram empregadas na filtração de biodiesel metílico de soja. O biodiesel filtrado foi submetido a diferentes procedimentos de caracterização para avaliar a qualidade do biodiesel obtido após a filtração por membranas de celulose regenerada da casca de amendoim. Para fins de comparação, foi realizada também a purificação do mesmo biodiesel pela lavagem com água e submetido aos mesmos procedimentos para avaliação da qualidade do biodiesel. A Tabela 11 apresenta algumas características do biodiesel obtido após os dois processos de purificação avaliados neste trabalho.

Tabela 11. Características físico-químicas do biodiesel metílico de soja, submetido aos processos de filtração com membrana de celulose (biodiesel filtrado) e de lavagem com água (biodiesel lavado).

Parâmetros físico-químicos	Biodiesel bruto	Biodiesel filtrado	Biodiesel lavado	Referência*
Teor de ésteres totais (%)	89,9	98,3	98,0	96,5
Glicerol livre (%)	0,044±0,013	0,012±0,006	0,026±0,015	0,020
Gravidade específica (g cm ⁻³)	0,885±0,003	0,888±0,007	0,884±0,004	0,850-0,900
Viscosidade cinemática (cSt)	4,0±0,2	4,4±0,1	4,2±0,3	3,0-6,0
Índice de acidez (mg _{KOH} g ⁻¹)	0,12±0,01	0,12±0,01	0,24±0,01	< 0,50

* Resolução ANP nº 07/2008 (ANP, 2008)

De acordo com a Tabela 11, todos os parâmetros físico-químicos de qualidade do biodiesel, submetido ao processo de purificação por filtração nas membranas de celulose, apresentaram-se dentro dos limites recomendados pela ANP, o mesmo não ocorreu, por exemplo, com o mesmo biodiesel que foi submetido ao processo de lavagem. O teor de ésteres totais foi similar para os biodieseis filtrado e lavado, acima de 98 %. A gravidade específica e a viscosidade são parâmetros importantes na qualidade do biodiesel. A viscosidade pode afetar o processo de queima na câmara de combustão do motor e a densidade também pode afetar a eficiência do motor. Quando aumenta o número de carbonos na cadeia carbônica dos alquilésteres, a densidade do biodiesel tende a aumentar e o aumento do número de insaturações nas moléculas dos alquilésteres leva a diminuição da densidade. Por esse motivo, a densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura das moléculas de alquilésteres que o compõe. A viscosidade do biodiesel também aumenta com o comprimento da cadeia carbônica dos alquilésteres e com o aumento do grau de saturação. A presença de impurezas no biodiesel é outro fator que pode influenciar sua densidade e viscosidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). De acordo com a Tabela 11, esses dois parâmetros encontram-se dentro dos limites recomendados pela ANP, indicando que a qualidade do biodiesel filtrado não difere daquela obtida pelo processo tradicional, de lavagem com água.

A acidez do biodiesel está relacionada com processo de hidrólise e de oxidação do biodiesel durante seu armazenamento e, por este motivo, deve ser monitorada periodicamente para não danificar o motor do veículo e seus componentes (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Como pode ser observado na Tabela 11, o índice de acidez obtido para as amostras de biodiesel, independente de purificado (por lavagem ou filtração) ou não, apresentaram valores dentro do limite estabelecido pela ANP 07/2008. Indicando, como esperado, que o biodiesel metílico de óleo de soja apresenta baixo índice de acidez e que o uso de membranas de celulose no processo de purificação não altera a acidez do biodiesel.

O glicerol pode estar presente no biodiesel na forma de gotículas, apesar de ser insolúvel no biodiesel, sendo assim sua determinação se torna um parâmetro importante para saber se a purificação do biodiesel foi bem sucedida (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). O teor de glicerol livre presente no biodiesel purificado através da filtração de membrana de celulose regenerada extraída da casca de amendoim foi de 0,012 %, ou seja, menor que o valor estipulado pela legislação de 0,020 %. Comparado ao biodiesel bruto, as membranas de celulose removeram 72,7 % do glicerol residual após a filtração. Além

disso, o teor de glicerol no biodiesel filtrado foi menor que o do biodiesel lavado, confirmando a eficiência da membrana de celulose na purificação do biodiesel.

SALEH; TREMBLAY; DUBÉ (2010) utilizaram membranas de poliacrilonitrila (PAN) com o intuito de remover o teor de glicerol do biodiesel obtido a partir do óleo de canola. Foi verificado que a adição de pequenas quantidades de água aumentou a remoção do glicerol. Os teores de glicerol após 15 min de filtração foram 0,027 % sem adição de água, 0,030 % com adição de 0,06 % de água, 0,020 % com adição de 0,10 % de água e 0,013 % com adição de 0,20 % de água.

HE; GUO; ZHU (2006) realizaram a filtração do biodiesel empregando dois tipos membranas de fibra oca, polissulfona e poliacrilonitrila (PAN) que são hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente. O valor da gravidade específica do biodiesel após a filtração foi de $0,876 \text{ g cm}^{-3}$ para a polissulfona e de $0,887 \text{ g cm}^{-3}$ para a PAN e o valor da viscosidade cinemática empregando a membrana de polissulfona foi de 3,906 cSt e 3,937 cSt para a membrana de PAN. Com relação à perda de ésteres os valores foram 8,1 % e 10,3 % para a polissulfona e PAN, respectivamente.

Os teores de glicerol livre do biodiesel purificado com as membranas empregadas por ALVES *et al.* (2013) chegaram a 0,022 % para a membrana de acetato de celulose e 0,020 % para a membrana de poli(éter sulfona).

5 CONCLUSÕES

A membrana de celulose regenerada extraída da casca de amendoim mostra potencialidade como uma alternativa para a purificação do biodiesel. A otimização do preparo da membrana de celulose demonstra que as melhores condições de sua preparação foram com razão A:CUEN:celulose de 8,3:25,0:1,0 (mL:mL:g) e massa de sulfato de sódio de 0,60 g, obtendo dessa forma uma porcentagem de ésteres de 98,3 % após a purificação. Alguns experimentos não resultaram em membrana de celulose capazes de realizar a filtração como no caso das membranas preparadas com alta concentração de celulose em solução e membranas preparadas com menor quantidades de agente porogênico, evidenciando que há a necessidade de uma quantidade mínima de Na_2SO_4 para fornecer uma porosidade adequada. As membranas produzidas apresentam-se como densas e não porosas. Porém, o mecanismo de funcionamento das membranas de celulose regenerada na purificação do biodiesel, de acordo com os resultados obtidos por análise térmica, provavelmente se baseia na retenção de moléculas de glicerol e metanol residuais que formam ligações de hidrogênio com as hidroxilas da celulose, promovendo um inchamento da membrana, devido ao aumento do espaço entre as cadeias do polímero, possibilitando a permeação dos ésteres metílicos.

Cada membrana de celulose regenerada é capaz de realizar uma filtração de 200 mL dentro das especificações técnicas regulamentadas pela ANP. Com relação ao biodiesel purificado, a filtração com a membrana de celulose regenerada extraída da casca de amendoim otimizada resultou em um biodiesel com parâmetros físico-químicos como gravidade específica, viscosidade cinemática, teor de ésteres totais, índice de acidez e teor de glicerol dentro dos valores estipulados pela Resolução ANP nº 07/2008. Desta forma, as cascas de amendoim processadas para extração da celulose e a sua regeneração na forma de membranas se apresenta como uma alternativa de purificação do biodiesel, no mínimo, comparável ao método de lavagem com água em termos de eficiência. O processo de purificação baseado na membrana de celulose regenerada é, no entanto, do ponto de vista ambiental, duplamente mais vantajoso, uma vez que não resulta em nenhum volume de água residuária ao final do processo de purificação do biodiesel e destina resíduos agroindustriais, normalmente submetidos à queima, para uma reutilização mais nobre, de forma simples e relativamente de baixo custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, v. 58, p. 15-20, **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.035>

ALVES, M.J. Avaliação dos processos de filtração por membranas de adsorção na purificação de biodiesel. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2015**. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15084>

ALVES, M.J.; CALVACANTI, I.V.; RESENDE, M.M.; CARDOSO, V.L.; REIS, M.H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. *Industrial Crops and products*, v. 89, p. 119-127, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.005>

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 7 de 19 de março de **2008** que dispõe sobre a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: outubro de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 4, de 2 de fevereiro de 2010 – DOU 3.2.2010 – Retificada DOU 22.2.2010, **2010**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2010/fevereiro&item=ranp-4--2010>. Acesso em: agosto de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 - DOU 26.08.2014, **2014**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: outubro de 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **2018**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/central-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario-2018-versao-impressao.pdf>
Acesso em: junho de 2019.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%, **2018**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>. Acesso em: setembro de 2018.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A.L. Optimisation of biodiesel production oil transesterification. *Bioresource Technology*, v. 83, p. 111-114, **2002**. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00200-0)

ATADASHI, I.M. AROUA, M.K., ABDUL AZIZ, A. Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, **2011**. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>

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 Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 3456-3470, **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.004>

ATADASHI, I.M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, p. 1265-1272, **2015**.

<https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. Crude biodiesel refining using membrane ultra-filtration process: An environmentally benign process.

Egyptian Journal of Petroleum, v. 24, p. 383-396, **2015**.

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.10.001>

AZEVEDO, B.M.B. Ultrafiltração de concentrados de soro de leite de mistura para fabrico de requeijão. Dissertação (Mestrado em Engenharias) – Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, **2015**.

BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel - diesel blends. *Fuel*, v. 87, p. 2069-2075, **2008**. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.004>

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel.

Chemical Engineering Journal, v. 14, p. 459-465, **2008**.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>

BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: a kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids*, v. 223, p. 10-15, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.029>

BEZERRA, E.B.; LEITE, A.M.D.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6.

Polímeros, v. 24, p. 3811-387, **2014**. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.023>

BROWN, P.; JEFcoat, A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research*, v. 4, p. 19-29, **2000**. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00004-6)

CAI, J.; WANG, L.; ZHANG, L. Influence of coagulation temperature on pore size and properties of cellulose membranes prepared from NaOH-urea aqueous solution. *Cellulose*, v. 14, p. 205-215, **2007**. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9106-3>

CAVALLAR, P.I. Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca. Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, USP, Lorena, **2012**.

CHEN, H.Z; WANG, N.; LIU, L.Y. Regenerated cellulose membrane prepared with ionic liquid 1-butyl-methylimidazolium chloride as a solvent using wheat straw. *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, v. 87, p. 1634-1640, **2012**.

<https://doi.org/10.1002/jctb.3802>

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v. 4, n. 9, Safra 2016/2017, **2017**. Disponível em:

www.conab.gov.br/info...da.../1314_552b94fb6871d0dd88398f0234e90c60. Acesso em: agosto de 2018.

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*, v. 42, p. 536-550, **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.02.010>

DEVIRIM, Y.; DEVIRIM, H.; EROGLU, I. Polybenzimidazole/SiO₂ hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 10044-10052, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.043>

EN 14103:2003. Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic methyl ester contents. European Standards, **2003**. Disponível em <https://www.en-standard.eu/>, acesso em fevereiro de 2018.

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. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 22, p. 558-563, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000300021>

FILIPPIS, P.; BORGIANNI, C.; PAOLUCCI, M. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates. *Energy Fuel*, v. 19, p. 2225-2228, **2005**. <http://doi.org/10.1021/ef0500686>

GAIO, L.M. Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, **2014**. <http://repositorio.unb.br/handle/10482/23017>

GATANI, M.P.; FIORELLI, J.; MEDINA, J.C.; ARGUELLO, R.; RUIZ, A.; NASCIMENTO, M.F.; SAVASTANO Jr., H. Viabilidade técnica de produção e propriedades de papeis de partículas de casca de amendoim. *Matéria*, v. 18, p. 1286-1293, **2013**. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000200004>

GELDE, L.; VÁZQUEZ, M.I.; BENAVENTE, J. Temperature effect on transport parameters and structure of regenerated cellulose membrane. *Polymer Testing*, v. 30, p. 457-462, **2011**. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.011>

GOMES, M.G.; PASQUINI, D. Utilization of eggshell waste as an adsorbent for the dry purification of biodiesel. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 37, p. 2093-2099, 2018. <https://doi.org/10.1002/ep.12870>

GOMES, M.G.; SANTOS, D.Q.; MORAIS, L.C.; PASQUINI, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel*, v. 155, p. 1-6, **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.012>

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. Processos de separação por membranas. 1ª edição. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, **2006**. 180p. ISBN 85-76500-85-X.

HE, H.Y.; GUO, X.; ZHU, S.L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel products. *Journal of American Oil Chemists` Society*, v. 86, p. 457-460, **2006**. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1226-7>

HUANG, M.; CHEN, Y.; JUANG, C.H.; SUN, P.; CRITTENDEN, J. Rejection and adsorption of trace pharmaceuticals by coating a forward osmosis membrane with TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 904-911, **2015**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.078>

IEA – INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Amendoim: exportações do grão em expansão, **2018**. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/ftp/iea/AIA/AIA-13-2018.pdf>. Acesso em: agosto de 2018.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable Sustainable Energy Review*, v. 14, p. 1312-1320, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.12.011>

LENGOWSKI, E.C. Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2012**.
<http://hdl.handle.net/1884/34600>

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analítico. *Química Nova*, v. 32, p. 1596-1608, **2009**.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 3768-3771, **1998**. <http://doi.org/10.1021/ie980162s>

MELO, P.G. Estudo das propriedades físico químicas de membranas de acetato de celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus derivados modificados quimicamente. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2015**.
<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17535>

MME - Ministério de Minas e Energia. Resolução nº 16 de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Link:
http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/mme-publica-resolucao-com-aumento-gradual-da-mistura-de-biodiesel-ao-diesel-para-15-. Acessado em julho de 2019.

MOHAMED, M.A.; SALLEH, W.N.W.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A.F.; MUTALIB, M.A.; JAMIL, S.M. Feasibility of recycling newspaper as cellulose source for regenerated cellulose membrane fabrication. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, p. 1-10, **2015**. <https://doi.org/10.1002/app.42684>

MORAIS, N.P.O. Avaliação do desempenho de duas membranas de ultrafiltração para a separação da fração proteica de soro de ovelha: Processos de ultrafiltração/diafiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Instituto Politécnico de Beja, Beja, Portugal, **2017**. <http://hdl.handle.net/20.500.12207/4575>

MULDER, J.; MULDER, M. Basic Principles of membranes technology. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1997**. 564p. <http://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>

NASSER, S.M. Painéis de partículas de bambu e casca de amendoim com adesivo a base de mamona. Tese (Doutorado em Engenharias) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, **2016**. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/146708>

NAVARRO-DÍAZ, H.J.; GONZALES, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Macaúba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 130-137, **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.008>

NAYLOR, R.L.; HIGGINS, M.M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 695-705, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.026>

NUNES, A.S. Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, **2014**.

OLIVERIA, R.S.; BORGES, M.F.; VIEIRA, A.T.; HENRIQUE, M.A.; RIBEIRO, E.A.M.; BEZERRA, F.A.; PORTELA, F.M.; PEREIRA, N.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RUGGIERO, R. Adsorção de contaminantes do biodiesel de bagaço modificadas na superfície. *Química Nova*, v. 41, p. 121-128, **2018**. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170164>

PUNNADIYIL, R.K.; SREEJITH, M.P.; PURUSHOTHAMAN, E. Isolation of microcrystalline and nano cellulose from peanut shells. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, v. 1, p. 12-16, **2016**.

PHINICHKA, N.; KAENTHONG, S. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 55-65, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.003>

QUEIROGA, V.P.; ALMEIDA, F.A.C.; GIRAO, E.G.; FIGUEREDO, A.; ALBURQUERQUE, E.M.B. Amendoim orgânico: tecnologia de produção para o Nordeste brasileiro. *Embrapa Agroindústria Tropical*, **2018**. Link: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1100084/amendoim-organico-tecnologia-de-producao-para-o-nordeste-brasileiro> Acessado em agosto de 2019.

RIBEIRO, E.A.M. Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando flocculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada. Tese (Doutorado em Biocombustíveis) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2017**. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/18660>

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, p. 2260-2266, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.025>

SANG, Y.; DONG, I.; YOUNSOOK, S.; HWAN, C.; HAK, Y.; YONG, S.; WON, H.; JI, H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 340, p. 2376-2391, **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>

SHIMAMOTO, G.G. Métodos para simplificar a caracterização e para determinar parâmetros de qualidade de óleo vegetal, de biodiesel e de blenda diesel-biodiesel. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2017**.
<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/325687>

SILVA, L.A. Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno. Dissertação (Mestrado em Engenharias) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, **2014**.
<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/19513>

SILVA, L.M.S.; COSTA, H.D.; MOREIRA, L.R.M.O.; NUNES, G.S.; BANDEIRA, M.G.A.; MARQUES, E.P.; MARQUES, A.L.B. Prospecção tecnológica sobre métodos eletroquímicos para determinação de índice de acidez em biodiesel de babaçu. *Caderno de Prospecção*, v. 9, p. 230-237, **2016**. <http://dx.doi.org/10.9771/cp.v9i2.11807>

SILVEIRA, P.S.; PEIXOTO, C.P.; LEDO, C.A.S.; PASSOS, A.R.; BLOISI, A.M.; BORGES, V.P. Componentes de produção de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. *Magistra*, v. 25, p. 182-190, **2013**.

SOUZA, E.E.; VALE, R.S.; VIEIRA, J.G.; RIBEIRO, S.D.; RODRIGUES FILHO, G.; MARQUES, F.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MEIRELES, C.S.; BARUD, H.S. Preparação e caracterização de membranas da celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. *Química Nova*, v. 38, p. 202-208, **2015**. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140299>

SOUZA, J.F. Desenvolvimento de membranas de polissulfona para imobilização de lipase. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006. <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/168>

TAPANES, N.L.O.; ARANDA, D.A.G.; CARNEIRO, J.W.M.; ANTUNES, O.A.C. Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, v. 87, p. 2286-2295, **2008**.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.006>

THAKUR, V.K.; VOICU, S.I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review. *Carbohydrate Polymers*, v. 146, p. 148-165, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>

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*, v. 141, p. 641-647, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.130>

UTZIG, D.G. O programa nacional de produção e uso do biodiesel e sua proposta de melhoria da balança comercial brasileira: o objetivo foi alcançado? Conclusão de curso (Graduação em Ciências Econômicas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2016**. <http://hdl.handle.net/10183/148481>

VÁZQUEZ, M.I.; LARA, R.; BENAVENTE, J. Transport and elastic for dense regenerated cellulose membrane. *Desalination*, v. 245, p. 579-586, **2009**.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.023>

VIEIRA, R.G.P.; RODRIGUES FILHO, G; ASSUNÇÃO R.M.N.; MEIRELES, C.S.; VIERIA, J.C.; de OLIVEIRA, G.S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 182-189, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>

WANG, Z.; WEI, Y.M.; XU, Z.L.; CAO, Y.; DONG, Z.Q.; SHI, X.L. Preparation, characterization and solvent resistance of γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ inorganic hollow fiber nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 503, p. 69-80, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.039>

WANG, Y.N.; GOH, K.; LI, X.; SETIAWAN, L.; WANG, R. Membranes and processes for forward osmosis-based desalination: Recent advances and future prospects. *Desalination*, v. 434, p. 81-99, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.028>

WESCHENFELDER, S.E. Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzidas em unidades marítimas de produção de petróleo. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2015**.

WETZEL, M.M.V.; SILVA, D.B.; VALLS, J.F.M.; PAIS, O.P. Conservação de Amendoim (*Arachis hypogaea* L.) a longo prazo. *Circular Técnica Embrapa*, Brasília, **2005**. Disponível em:
<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CENARGEN/26689/1/ct037.pdf>. Acesso em agosto de 2018.

ZHANG, Q.; XU, R.; XU, P.; CHEN, R.; HE, Q.; ZHONG, J.; GU, X. Performance study of ZrO₂ ceramic micro-filtration membranes used in pretreatment of DMF wastewater. *Desalination*, v. 346, p. 1-8, **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.05.006>

ZHAO, X.; MUENCH, F.; SCHAEFER, S.; FASEL, C.; KUNZ, U.; AYATA, S.; LIU, S.; KLEEBE, H.J.; ENSINGER, W. Carbon nanocasting in ion-track etched polycarbonate membranes. *Materials Letters*, v. 187, p. 56-59, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.040>