



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



**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A PARTIR DAS MISTURAS DE
NANOFIBRAS CELULÓSICAS DE EUCALIPTO, FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA
E CASCA DE SOJA VISANDO A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

FLÁVIA NAVES FERREIRA DO PRADO

UBERLÂNDIA, MG

2019

FLÁVIA NAVES FERREIRA DO PRADO

MATRÍCULA: 11722PGB003

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS A PARTIR DAS MISTURAS DE
NANOFIBRAS CELULÓSICAS DE EUCALIPTO, FIBRAS DE BAGAÇO DE CANA E
CASCA DE SOJA VISANDO A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

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

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA, MG

2019

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

P896 Prado, Flávia Naves Ferreira do, 1992-
2019 Desenvolvimento de compósitos a partir das misturas de nanofibras celulósicas de eucalipto, fibras de bagaço de cana e casca de soja visando a purificação do biodiesel [recurso eletrônico] / Flávia Naves Ferreira do Prado. - 2019.

Orientador: Luís Carlos de Moraes.
Coorientador: Daniel Pasquini.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Biocombustíveis.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2370>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. de Moraes, Luís Carlos, 1966-, (Orient.). II. Pasquini, Daniel, 1974-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV. Título.

CDU: 662.756

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em

Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 33, PPBIC				
Data:	19 de agosto de 2019	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	11722PGB003				
Nome do Discente:	Flávia Naves Ferreira do Prado				
Título do Trabalho:	Desenvolvido de compósitos a partir das misturas de nanofibras celulósicas de eucalipto, fibras de bagaço de cana e casca de soja visando a purificação do biodiesel				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e Coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se no Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Miria Hespanhol Miranda Reis, da(o) Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia; Sérgio Marcos Sanches, do(a) Instituto Federal Triângulo Mineiro, e Luís Carlos de Moraes orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Miria Hespanhol Miranda Reis, 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(as) 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):

Aprovado(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 **Miria Hespanhol Miranda Reis**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/09/2019, às 11:32, 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 **Sérgio Marcos Sanches**, **Usuário Externo**, em 02/09/2019, às 18:36, 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 **LUIS CARLOS DE MORAIS**, **Usuário Externo**, em 04/09/2019, às 16:07, 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 **1511014** e o código CRC **A438D34B**.

Referência: Processo nº 23117.072684/2019-58

SEI nº 1511014

Ao meu esposo Cássio, aos meus pais Sérgio e Rossana e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, sempre me impulsionaram para alcançar essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida, por me permitir errar, aprender e crescer, por me conceder coragem para acreditar, forças para trilhar esse caminho e por colocar pessoas especiais ao meu lado para me amparar.

Agradeço ao meu querido esposo Cássio, por todo amor, companheirismo, paciência e apoio. Por confiar em mim, muito mais do que eu mesma poderia, me impulsionando a dar o meu máximo.

Aos meus pais Sérgio e Rossana, meu infinito reconhecimento. Agradeço pelo amor incondicional, pelo exemplo de dignidade e de perseverança, pela sólida formação, pelo suporte emocional e todo auxílio necessário.

Ao meu irmão Bruno e à minha cunhada Layse, pelo carinho, incentivo e por sempre desejarem o meu bem.

Aos meus sogros e cunhados José Maria, Nelsi, Filipe e Marieny, pela intercessão espiritual e palavras de carinho.

Ao meu orientador Luis Carlos, sou grata por ter me acolhido e me conduzido por essa trajetória de maneira tão solícita e disponível. Agradeço também pelo saber pacientemente transmitido, pelas cobranças, pelo profissionalismo, pela amizade, pela dedicação e por me motivar a nunca desistir nos momentos de fraqueza.

Agradeço ao meu coorientador Daniel, pela ética e competência, pelo apoio, pela disponibilidade, pelos ensinamentos e precisas opiniões e pontuações.

À Michelle, pela amizade e por ter compartilhado conhecimentos de modo tão abnegado e generoso.

À Universidade Federal de Uberlândia, em nome dos demais docentes do programa de Biocombustíveis, agradeço pela participação e colaboração no benefício do conhecimento.

Ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR13 01.13.0371.00) por fornecer o equipamento e suporte técnico para os experimentos envolvendo o Analisador de Área Superficial e Porosidade.

Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LabMat) da Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao técnico Rondinele, por realizar as análises de ensaio mecânico de forma ágil e eficiente.

Aos Laboratórios Multiusuários de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), por realizarem as análises de MEV.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro e em especial ao Laboratório de Pesquisa da Química que me cederam o ambiente e meios para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos colegas de laboratório Bianca, Pedro, Jordana e Alexandre, pela ótima convivência, pelo apoio diário e pelos divertidos momentos de descontração.

Aos membros da banca examinadora por gentilmente aceitarem participar dessa dissertação através de contribuições enriquecedoras.

À FAPEMIG, pelo auxílio fornecido, imprescindível para a conclusão desse trabalho.

Por fim, deixo meu sincero agradecimento a todos que contribuíram para essa dissertação, direta ou indiretamente.

RESUMO

A produção de biocombustíveis no Brasil é crescente, especialmente pelo incentivo oferecido pelo governo. Para ser comercializado, o biodiesel deve atender os padrões de qualidade da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e, por isso, deve passar por processo de purificação. O método de lavagem do biodiesel com água, apesar de eficiente, gera grande quantidade de efluentes. As técnicas de purificação por via seca, por sua vez, também apresentam limitações, como na eficiência e no custo, mas são ambientalmente favoráveis. Propõe-se, portanto, na presente pesquisa, apresentar uma rota alternativa para a purificação do biodiesel, através do desenvolvimento de compósitos filtrantes de baixo custo. Eles são constituídos de nanofibras de celulose de Eucalipto e resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana e a casca de soja, ambos em sua forma bruta e quimicamente modificada por regeneração em meio ácido e carboximetilação. Os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade dos biodieselis bruto e filtrado foram: índice de acidez, alcalinidade combinada, teor de glicerina livre e índice de refração. A caracterização das membranas, por sua vez, se deu pelas técnicas de permeabilidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva por raios-X, espectroscopia de infravermelho no modo ATR (attenuated total reflection), ângulo de contato, ensaio mecânico de tração e deformação e ensaio de área superficial e porosidade. Os filtros produzidos se mostraram mecanicamente muito resistentes, com valores de rompimento com tensão acima de 35 MPa. Mesmo em condições de baixa pressão, a permeabilidade dos compósitos, especialmente daqueles com composição incluindo resíduos regenerados, foi muito alta, com valores acima de $15096,00 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. O diâmetro médio de poros das membranas após adição de resíduos agroindustriais reduziu. Os filtros selecionados como os de maior eficiência na redução dos índices de acidez, alcalinidade e teor de glicerina livre de biodiesel foram aqueles constituídos de nanofibras de celulose e adição dos seguintes resíduos agroindustriais: 20% de bagaço de cana regenerado 28 mesh, 5% de casca de soja regenerada 28 mesh e 5% de casca de soja regenerada 35 mesh. O biodiesel purificado por essas membranas atendeu as normas de qualidade da ANP testadas. O produto desenvolvido por essa pesquisa se mostrou, portanto, promissor no cenário de produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: Biodiesel; Filtração; Compósitos; CNF; Bagaço de cana; Casca de soja.

ABSTRACT

The production of biofuels in Brazil, such as biodiesel is increasing, especially due to government incentives. In order to be commercialized, it must meet National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) quality standards and, therefore, must be submitted to a purification process. The method of washing biodiesel with water, although efficient, generates a large amount of effluents. Dry-purification techniques, on the other hand, also have limitations, such as efficiency and cost, but they are environmentally friendly. It was proposed, in this research, to present an alternative route for the purification of biodiesel, through the development of low-cost filtering composites constituted by eucalyptus cellulose nanofibers and agroindustrial residues, such as sugarcane bagasse and soybean hull, both crude and chemically modified by acid regeneration and carboximethylation. The analysis performed to evaluate crude and filtered biodiesel quality were: acidity index, combined alkalinity, free glycerin content and refractive index. The characterization of the membranes was based on permeability, scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy by attenuated total reflection, contact angle, mechanical tests, surface area and porosity tests. The produced filters were mechanically very resistant, with rupture values with tension above 35 MPa. Mesmo em condições de baixa pressão, a permeabilidade dos compósitos, especialmente daqueles com composição incluindo resíduos regenerados, foi muito alta, com valores acima de $15096,00 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Even under low pressure conditions, permeability values of the composites, specially for those with composition including regenerated residues, were very high, with values above $15096.00 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. The mean pore diameter of the membranes after addition of agroindustrial residues was reduced. The filters selected as the most efficient to reduce acidity, alkalinity and free glycerin content were those constituted with cellulose nanofibers and the following agroindustrial residues: 20% of 28 mesh regenerated sugarcane, 5% of 28 mesh regenerated soybean hull and 5% of 35 mesh regenerated soybean hull. The biodiesel purified by those membranes met the tested quality standards of ANP. In conclusion, the product developed by this research was shown as a promise in the biofuel production scenario.

Keywords: Biodiesel; Filtration; Composites; CNF; Sugarcane bagasse; Soy hull.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo do conteúdo total de grupos ácidos.....	19
Equação 2 - Cálculo do fluxo do permeado	23
Equação 3 - Equação da Lei de Darcy	23
Equação 4 - Cálculo da energia dispersiva e polar dos filtros.....	25
Equação 5 - Cálculo do índice de acidez	27
Equação 6 - Cálculo do valor de alcalinidade combinada	28
Equação 7 - Cálculo do teor de glicerina livre	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação.....	7
Figura 2 – Gráfico da evolução da produção de biodiesel (B100) de 2009 a 2018.....	8
Figura 3 – Gráfico das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (b100) de 2009 a 2018.....	9
Figura 4 – Estrutura de uma cadeia de celulose.	15
Figura 5 – Sistema kitassato conectado a uma bomba de vácuo.	19
Figura 6 – Processo de síntese de biodiesel. a) Óleo de soja em etapa de aquecimento; b) Óleo de soja, NaOH e metanol em processo de transesterificação; c) Processo de decantação.....	21
Figura 7 – a) Sistema kitasato conectado a uma bomba de vácuo; b) Posição da membrana no sistema de filtração.	21
Figura 8 - Sistema kitasato conectado a uma bomba de vácuo com manômetro acoplado para controle de pressão na análise de permeabilidade dos filtros.....	22
Figura 9 – Quadro comparativo de imagens de MEV das fibras de bagaço de cana em suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.	39
Figura 10 – Quadro comparativo de imagens de MEV das fibras de casca de soja em suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.	40
Figura 11 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros de papel comercial e filtro de CNF em magnitude de 20.000x.....	41
Figura 12 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.....	42
Figura 13 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.....	43
Figura 14 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.....	44
Figura 15 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.....	45
Figura 16 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros de papel comercial e filtro de CNF em magnitude de 3.000x.	46

Figura 17 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 3.000x.....	47
Figura 18 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e 55% de casca de soja de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e regeneradas em magnitude de 3.000x.	48
Figura 19 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e regeneradas em magnitude de 3.000x.	49
Figura 20 - Gráfico de infravermelho das amostras de CNF e de casca de soja 35 mesh bruta e modificada por regeneração e carboximetilação.	52
Figura 21 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana bruto em diferentes quantidades e granulometrias.	53
Figura 22 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana carboximetilados em diferentes quantidades e granulometrias.	54
Figura 23 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e 5% de casca de soja 35 mesh bruta e modificada por regeneração e carboximetilação.	55
Figura 24 – Quadro comparativo de imagens obtidas pela análise de ângulo de contato através do molhamento de membranas constituídas de CNF e diferentes quantidades e granulometrias de bagaço de cana e casca de soja, ambos modificados por carboximetilação e regeneração, pelos líquidos água ultra pura, dimetilformamida e etilenoglicol.	57
Figura 25 –Imagens obtidas pela análise de ângulo de contato das gotas dos líquidos glicerina, biodiesel bruto 2 e biodiesel purificado com as superfícies das membranas de CNF e compósitas a partir de bagaço de cana e casca de soja, ambos modificados por carboximetilação e regeneração.....	62
Figura 26 – Gráfico de tração (MPa) x deformação (%) máxima gerados pelos valores médios com seus respectivos desvios padrões considerados para 10 análises para cada amostra ensaiada. As amostras foram filtros de CNF e os compósitos de CNF e resíduos agrícolas com e sem modificação química.	64
Figura 27 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruto em diferentes granulometrias e proporções.....	68

Figura 28 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 2 pelas membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções.....	69
Figura 29 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.	70
Figura 30 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruto em diferentes granulometrias e proporções.	71
Figura 31 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 2 por membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções.	71
Figura 32 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.	72
Figura 33 – Valores de glicerina livre dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruto em diferentes granulometrias e proporções. Barra vermelha indica valor requerido pela ANP.	73
Figura 34 – Valores de glicerina livre dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 2 pelas membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções..	74
Figura 35 – Valores de glicerina livre dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.	74
Figura 44 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro comercial de papel.	88
Figura 45 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNF.	88
Figura 46 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFB 20-28.....	88
Figura 47 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFBR 20-28.	89
Figura 48 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 5-28.	89
Figura 49 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 5-28.	89
Figura 50 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 5-35.	89
Figura 51 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 5-35.	90
Figura 52 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFB 5-28.....	90
Figura 53 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFBC 5-28.....	90

Figura 54 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 20-35.....	91
Figura 55 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 20-35.....	91
Figura 48 – Gráfico de infravermelho das membranas de filtro comercial de papel e de nanofibras de celulose.....	92
Figura 49 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja bruta, em diferentes quantidades e granulometrias.....	92
Figura 50 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana, em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por regeneração..	93
Figura 51 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja, em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por regeneração....	94
Figura 52 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja , em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por carboximetilação.	
.....	94
Figura 53 – Gráfico de infravermelho das amostras de bagaço de cana de 35 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.....	95
Figura 54 – Gráfico de infravermelho das amostras de casca de soja de 28 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.....	96
Figura 55 – Gráfico de infravermelho das amostras de bagaço de cana de 28 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.....	96
Figura 56 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	98
Figura 57 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	98
Figura 58 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	98
Figura 59 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	99
Figura 60 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	99
Figura 61 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	99
Figura 62 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	100

Figura 63 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	100
Figura 64 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	100
Figura 65 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	101
Figura 66 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	101
Figura 67 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	101
Figura 68 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	102
Figura 69 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	102
Figura 70 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	102
Figura 71 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do Biodiesel	10
Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.	11
Tabela 3 – Energia Dispersiva (γ_{lp}) e polar (γ_{ld}) dos líquidos usados para análise de ângulo de contato.....	25
Tabela 4 – Rendimento do processo de modificação das fibras de bagaço de cana e casca de soja por regeneração.....	30
Tabela 5 – Rendimento do processo de modificação das fibras de bagaço de cana e casca de soja por carboximetilação.....	30
Tabela 6 – Conteúdo total de grupos ácidos média das amostras de bagaço de cana e casca de soja carboximetiladas com respectivos valores de desvio padrão.....	31
Tabela 7– Rendimento do processo de síntese de biodiesel.....	32
Tabela 8 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 1 através do filtro comercial e membranas constituídas de CNF e bagaço de cana.	33
Tabela 9 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 2 através das membranas constituídas de CNF e casca de soja.....	34
Tabela 10 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 3 através das membranas constituídas de CNF e fibras de bagaço de cana e casca de soja, ambas regeneradas.	35
Tabela 11 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 3 através das membranas constituídas de CNF e fibras carboximetiladas de bagaço de cana e casca de soja.	36
Tabela 12 – Classificação do processo de separação por membranas quanto à força motriz e diâmetro de poros das membranas.....	37
Tabela 13 – Permeabilidade dos filtros.....	38
Tabela 14 – Valores obtidos pela análise de EDS, em porcentagem em massa, das fibras de bagaço de cana e casca de soja modificadas quimicamente por regeneração e carboximetilação.....	50
Tabela 15– Dados de ângulos de contato médios com seus respectivos desvios padrão obtidos para os líquidos água ultra pura, dimetilformamida e etíleno glicol.	58
Tabela 16– Dados de energia livre de superfície dos filtros.	60
Tabela 17– Dados de ângulo médio e desvio padrão obtidos pela análise de ângulo de contato para os líquidos glicerina pura, biodiesel bruto 2 e biodiesel purificado.	63

Tabela 18 – Classificação de porosidades por diâmetro médio pela IUPAC.....	66
Tabela 19 – Caracterização morfológica obtida por ASAP.....	66
Tabela 20 – Valores de índice de refração da água destilada, óleo de soja e das amostras de biodiesel brutos e filtrados pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais brutos e modificados por regeneração e carboximetilação, em diferentes granulometrias e proporções.....	76
Tabela 21 – Teste de variação dos valores de índice de refração pela adição de diferentes quantidades de glicerina (0,01g e 0,03g) de uma amostra de biodiesel filtrado pela membrana CNFSR 5-28.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASAP	Analizador de Poros e Área Superficial
BET	Técnica de Brunauer, Emmett e Teller para ensaio de porosidade
BJH	Técnica de Barret, Joyner e Halenda para volume e dimensão de poros
BP	British Petroleum
CNF	Filtro composto apenas de CNF (40 g)
CNFB 5-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de cana 28 mesh (0,06 g)
CNFB 10-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 10% de bagaço de cana 28 mesh (0,12 g)
CNFB 20-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana 28 mesh (0,24 g)
CNFB 5-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de 35 mesh (0,06 g)
CNFB 10-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 10% de bagaço de 35 mesh (0,12 g)
CNFB 20-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana 35 mesh (0,24 g)
CNFS 5-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja de 28 mesh (0,06 g)
CNFS 10-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 10% de casca de soja de 28 mesh (0,12 g)
CNFS 20-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de casca de soja de 28 mesh (0,24 g)
CNFS 5-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja de 35 mesh (0,06 g)
CNFS 10-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 10% de casca de soja de 35 mesh (0,12 g)
CNFS 20-35	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de casca de soja de 35 mesh (0,24 g)
CNFBR 5-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de cana regenerado 28 mesh (0,06 g)
CNFBR 20-28	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana regenerado 28 mesh (0,24 g)
CNFBR	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de cana regenerado 35 mesh

5-35	(0,06 g)
CNFBR	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana regenerado 35 mesh
20-35	(0,24 g)
CNFSR	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja regenerada 28 mesh
5-28	(0,06 g)
CNFSR	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de casca de soja regenerada 28 mesh
20-28	(0,24 g)
CNFSR	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja regenerada 35 mesh
5-35	(0,06 g)
CNFSR	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de casca de soja regenerada 35 mesh
20-35	(0,24 g)
CNFSC	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja carboximetilada 28 mesh (0,06 g)
20-28	(0,24 g)
CNFSC	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de casca de soja carboximetilada 35 mesh (0,06 g)
5-35	(0,06 g)
CNFSC	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de casca de soja carboximetilada 35 mesh (0,24 g)
CNFBC	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de cana carboximetilado 28 mesh (0,06 g)
5-28	(0,24 g)
CNFBC 20-	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana carboximetilado 28 mesh (0,24 g)
28	
CNFBC	Filtro composto de 40 g de CNF e 5% de bagaço de cana carboximetilado 35 mesh (0,06 g)
5-35	(0,06 g)
CNFBC	Filtro composto de 40 g de CNF e 20% de bagaço de cana carboximetilado 35 mesh (0,24 g)
20-35	(0,24 g)
CNT	Confederação Nacional do Transporte
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-x
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FCP	Filtro comercial de papel (gramatura de 80 g m ⁻² e poros de 8 mm)
GS	Grau de Substituição

Ia	Índice de acidez
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	Intergovernamental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
USDA	United States Department of Agriculture

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Beta
Δ	Delta
$^\circ$	Grau
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
\pm	Mais ou menos
$\%$	Porcento
μm	Micrômetro
atm	Atmosfera
cm	Centímetro
g	Gramma
h	Hora
kg	Quilograma
kN	QuiloNewton
kV	Quilovolt
L	Litro
M	Mol por litro
m^2	Metro quadrado
m^3	Metro cúbico
mg	Miligrama
min	Minuto
mJ	Milijoule
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mS	MiliSiemens por centímetro
N	Normal
nm	Nanômetro
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
v/v	Volume por volume
x	Vezes

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	5
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	5
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
3.1.	BIODIESEL	6
3.2.	PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL	9
3.3.	CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE SOJA	10
3.4.	MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	11
3.5.	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	12
3.6.	COMPÓSITOS.....	14
3.7.	MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	14
4.	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	16
4.1.	COLETA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E NANOFIBRAS DE CELULOSE.....	16
4.2.	PREPARO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	16
4.3.	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	17
4.3.1.	Regeneração	17
4.3.2.	Carboximetilação	18
4.4.	DESENVOLVIMENTO dos filtros	19
4.4.1.	Nanofibras de celulose	19
4.4.2.	Filtros a base de bagaço de cana e casca de soja	20
4.5.	SÍNTESE DE BIODIESEL.....	20
4.6.	TESTES DE FILTRAÇÃO DE BIODIESEL.....	21
4.7.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS.....	22
4.7.1.	Permeabilidade	22
4.7.2.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	24
4.7.3.	Espectroscopia de infravermelho no modo ATR	24
4.7.4.	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X	24
4.7.5.	Ângulo de contato	25
4.7.6.	Ensaio Mecânico de Tração e Deformação	26
4.7.7.	Área Superficial e Porosidade	26
4.8.	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO E PURIFICADO	27
4.8.1.	Índice de acidez	27
4.8.2.	Alcalinidade combinada.....	27
4.8.3.	Teor de glicerina livre	28
4.8.4.	Índice de Refração	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1.	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS	29

5.1.1.	Regeneração	29
5.1.2.	Carboximetilação	30
5.2.	SÍNTESE DE BIODIESEL.....	32
5.3.	FILTRAÇÃO DO BIODIESEL	32
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS	37
5.4.1.	Permeabilidade	37
5.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
5.4.3.	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X	50
5.4.4.	Espectroscopia de infravermelho no modo ATR	51
5.4.5.	Ângulo de contato.....	56
5.4.6.	Ensaio Mecânico de Tração e Deformação.....	64
5.4.7.	Área Superficial e Porosidade	65
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO E PURIFICADO	68
5.5.1.	Índice de acidez	68
5.5.2.	Alcalinidade combinada.....	71
5.5.3.	Teor de glicerina livre	72
5.5.4.	Índice de Refração	75
6.	CONCLUSÕES	78
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
9.	ANEXOS.....	88
9.1.	ANEXO I – GRÁFICOS DE PERMEABILIDADE.....	88
9.2.	ANEXO II – GRÁFICOS DE FTIR ATR	92
9.3.	ANEXO III – GRÁFICOS DE ÂNGULO DE CONTATO	98

1. INTRODUÇÃO

Na sociedade atual, o uso da energia é vital para o desenvolvimento da maior parte das atividades humanas. Com o crescimento da população mundial e o acelerado desenvolvimento industrial, aumenta-se o consumo de energia e, consequentemente, a necessidade de desenvolver fontes energéticas que sejam capazes de atender essa demanda. Uma vez que as fontes fósseis não são, por si só, capazes de supri-la, faz-se necessário diversificar a matriz energética, incluindo como uma solução para essa problemática, as energias renováveis. As fontes limpas de energia visam, ainda, contribuir para o desenvolvimento sustentável e para a minimização dos impactos ambientais (MARTINS et al., 2015).

Segundo dados estatísticos da British Petroleum (BP) (BP, 2018), os combustíveis mais usados no mundo em 2016 foram o petróleo, carvão e gás natural, com consumo de 4.418,2, 3.732,0 e 3.204,1 milhões de toneladas, respectivamente. O consumo de combustíveis renováveis, por sua vez, foi de 419,6 milhões de toneladas. Considerando que o uso total de combustíveis em 2016 foi de aproximadamente treze milhões de toneladas, o petróleo representou aproximadamente 33% do consumo.

Por se tratar da fonte energética mais consumida no mundo, é constante a sondagem em busca de novas jazidas de petróleo, uma vez que se trata de um recurso não renovável. No entanto, o processo de exploração, transporte e refino desse óleo, apesar de gerar emprego e crescimento econômico, causa impactos nocivos ao meio ambiente. Pode, então, afetar negativamente o solo, o relevo, o ar, a água, a fauna e a flora. Destaca-se, portanto, a exigência de um processo de licenciamento ambiental para o processo de produção de petróleo, visando mitigar esses impactos (MARTINS et al., 2015).

Segundo Chan (2007), a queima de combustíveis fósseis, como o petróleo, representa grande parte da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera. A combustão de combustíveis a base de carbono libera gás carbônico (CO_2) para a atmosfera, além de também poder emitir óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4), dentre outros. De acordo com dados do Intergovernamental Panel on Climate Change (IPCC, 2006), para se produzir 1 GJ de energia através do petróleo bruto, libera-se 73,3 kg de CO_2 , 0,003 kg de CH_4 e 0,00006 kg de N_2O . O aumento desses gases na atmosfera resulta no aumento da temperatura da Terra, podendo amplificar, também, a ocorrência de secas, tempestades violentas e elevação do nível dos oceanos.

Outro contaminante que pode ser liberado para a atmosfera através da queima de combustíveis fósseis são os óxidos de enxofre, como o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3). O alto teor de enxofre é um dos principais problemas do óleo diesel brasileiro, sendo, até mesmo, reconhecido mundialmente como indicador desse tipo de combustível e sua qualidade. Dessa maneira, um óleo diesel nomeado de S50, apresenta teor de enxofre de 50 mg kg^{-1} . Óleos diesel com menor teor de enxofre representam melhor qualidade quando comparado aos óleos com teor de enxofre mais elevado (CNT, 2012).

Não é desejável que o enxofre esteja presente nos motores diesel ou no meio ambiente. O trióxido de enxofre reage com a água na combustão, formando ácido sulfúrico, que causa corrosão nas partes metálicas do motor. Em elevadas concentrações desse elemento, são emitidos materiais particulados e poluentes primários como SO_2 e SO_3 na atmosfera, que são tóxicos e irritantes, de maneira semelhante, para os seres humanos. Outro fator a se considerar é que o dióxido de enxofre na atmosfera, ao entrar em contato com a umidade, gera, também, ácido sulfúrico, que representa grande contribuição na ocorrência de chuvas ácidas, podendo causar danos ao solo, à água e às vidas que deles dependem (CNT, 2012).

Segundo a Confederação Nacional do Transporte (CNT), nos anos 1980, quando ainda não havia regulamentação para os veículos movidos a diesel, usava-se óleo diesel com até $13.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre. Nos dias atuais, o incentivo é a redução gradativa dessa concentração, estando vigente o uso dos óleos diesel S10 e S500 para uso rodoviário e S1800 para outros usos, como mineração, transporte ferroviário e geração de energia elétrica.

No Brasil, o setor energético de combustíveis é regulado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esse órgão atua em toda a cadeia do setor, desde a exploração e produção dos combustíveis até à venda ao consumidor, visando assegurar o abastecimento nacional e a qualidade do produto.

Segundo dados da BP (2018), o petróleo lidera como fonte de energia mais consumida no Brasil em 2016, assim como nas estatísticas globais, representando aproximadamente 46% do consumo nacional, seguido da energia hidrelétrica, gás natural e energias renováveis, com 29, 11 e 6%, respectivamente. As fontes energéticas renováveis, apesar de ainda representarem uma pequena parcela do consumo nacional, estão sendo mais usadas a cada ano e englobam fontes solares, eólicas, geotérmicas, da biomassa e dos resíduos.

A queima dos combustíveis produzidos a partir da biomassa também libera gás carbônico para a atmosfera. No entanto, devido ao fato de que no seu desenvolvimento, as plantas absorvem gás carbônico no processo de fotossíntese, o balanço de massa das emissões

de gases de efeito estufa pelos biocombustíveis se apresenta mais favorável quando comparado aos combustíveis fósseis (GAZZONI, 2014).

A produção de energia a partir da biomassa ocorre de diferentes formas: através da combustão direta do material orgânico, pela fermentação da cana-de-açúcar, pelo emprego de algas transesterificadoras ou mesmo a partir da extração de óleos vegetais, os quais podem ser usados para produção de biocombustíveis, como por exemplo, o biodiesel. Os óleos podem ser extraídos de diferentes espécies vegetais, como girassol, soja, algodão e milho. O Brasil apresenta rica diversidade dessas plantas e detém tecnologia para extrair e processar seus óleos (MARTINS et al., 2015).

De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), o Brasil produziu na safra 2015/2016 186.610.400 toneladas de grãos, incluindo soja, sorgo, canola, mamona, milho, algodão, dentre outros. Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2018), o Brasil possuía, em 2016, capacidade instalada para processamento, refino e envase de 190.330, 23.192 e 16.246 toneladas de óleos vegetais por dia, respectivamente. No mesmo ano foram produzidos 3.810.863 m³ de biodiesel no país.

Estudos para a criação de uma política nacional para a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira se iniciaram há mais de 10 anos e no final de 2004 culminou na criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O Biodiesel passou, então, a ser adicionado ao diesel fóssil a partir de 2004, inicialmente em caráter experimental. A lei nº 11.097/2005 inseriu a obrigatoriedade da mistura, entrando em vigor a partir de 2008, com o teor de 2% (B2) de biodiesel presente no diesel fóssil. Essa porcentagem foi ampliada ao longo dos anos e a partir de março de 2017 passou a ser de 8%, com previsão de chegar a 10% até março de 2019 (ANP, 2018).

A qualidade do biodiesel está diretamente relacionada à qualidade da matéria-prima, que são os óleos provenientes de gordura animal ou da biomassa vegetal. Os óleos vegetais apresentam característica de insolubilidade em água e à temperatura ambiente se apresentam na forma líquida. São constituídos principalmente de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos. Os ácidos graxos variam dependendo da espécie vegetal, tanto no número de cadeias de carbono, que variam de 4 a 30, quanto nos graus de insaturações, que variam de 1 a 6. Analisar a composição química de um óleo é o primeiro procedimento para avaliar a qualidade do mesmo, seja na sua forma bruta ou produtos transformados (CHRISTOFF, 2006).

Quando submetidos a um processo de transesterificação, uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos e uma molécula de glicerol. O éster e a glicerina são separados por diferença de densidade a partir do processo de decantação. O éster bruto formado, no entanto, ainda não pode ser comercializado como biodiesel, uma vez que contém impurezas como resíduos de glicerol, sais e álcool. Precisa, portanto, passar por um processo de purificação, para que atenda o padrão de qualidade exigido pela resolução da ANP de número 45 de 2014 (ANP, 2018).

Segundo Ferrero et al. (2014), o método mais utilizado pelas indústrias para purificação do biodiesel é por via úmida, na qual o biodiesel é lavado sucessivamente com água, até que remova todas as impurezas. Apesar de eficiente, esse processo pode gerar emulsões, além de utilizar grande volume de água e gerar elevada quantidade de efluente, o que pode resultar em impactos ambientais e econômicos.

Uma rota alternativa para purificação do biodiesel utiliza a via de lavagem a seco, pela utilização de adsorventes, sejam eles sintéticos ou naturais. Segundo Squissato (2015), os adsorventes devem interagir com as moléculas polares, como metanol, etanol e glicerol, retendo-os e permitindo a passagem do biodiesel. Para atingir esses objetivos os processos preferencialmente devem usar adsorventes que tenham baixo custo, sejam eficientes, resistentes e que possam ser reutilizados (SANTOS, 2015).

A purificação a seco pode ser, também, realizada através da separação por membranas. Esse processo consiste em promover a passagem do fluido por uma membrana porosa de modo a restringir, de maneira seletiva, a passagem dos materiais não-desejáveis. Essa técnica tem sido usada para purificação de água e separação de gases. Para purificação de biodiesel, em contrapartida, o estudo dessa técnica ainda é recente. As membranas podem ser orgânicas ou inorgânicas, como as de cerâmica. No entanto, o uso de membranas requer métodos de filtração mais dispendiosos, como micro, ultra e nanofiltração (ATADASHI et al., 2015).

Visando desenvolver tecnologias mais limpas do ponto de vista ambiental e com custos reduzidos é interessante buscar materiais renováveis, biodegradáveis e de baixo custo, que possam contribuir no processo de purificação. Estudos realizados por Gomes (2015) mostraram que a celulose é eficiente em remover glicerina do biodiesel. Squissato et al. (2015) purificou biodiesel feito a partir do óleo de girassol, reduzindo as concentrações de glicerol livre, metanol e água. Um ano depois, o mesmo autor reportou que a celulose removeu metais pesados do biodiesel de forma eficiente.

O desenvolvimento de nanofibras a partir da celulose, segundo Macedo et al. (2015) é de grande interesse, uma vez que podem apresentar diversos usos, por suas propriedades únicas. Segundo Correia (2015), apresentam potencial de melhorar propriedades mecânicas, térmicas e ópticas e, por isso, têm sido empregadas como reforço para matrizes poliméricas.

Os resíduos agroindustriais são subprodutos ricos em celulose, que em muitos casos tem como destino a disposição final. São, portanto, de baixo custo, além de serem encontrados em alta disponibilidade na natureza, de serem renováveis e biodegradáveis. Segundo Soares (2009), apresentam, ainda, em sua composição, hemiceluloses e lignina. Os açúcares e a lignina também podem contribuir na retirada de acidez, glicerol e contaminantes do biodiesel.

Agregando esses resíduos a uma matriz de nanofibras de celulose é possível criar um compósito, que segundo Callister e Rethwisch (1999) é a união de dois ou mais componentes, formando um material multifásico, cujas características combinadas irão conferir uma propriedade melhorada. Pressupõe-se que devido aos vários componentes presentes nas fibras vegetais, os resíduos agroindustriais propiciarão uma boa interação com os componentes classificados como contaminantes no biodiesel bruto, resultando em um biodiesel filtrado com melhor padrão de qualidade.

Nesse contexto, esse projeto propõe, portanto, preparar compósitos filtrantes de baixo custo a partir de fibras vegetais e resíduos agroindustriais visando a purificação de biodiesel. Propõe-se, ainda, promover a filtração em sistema a vácuo, que no caso, exige baixa pressão, de no máximo 1 bar, diferentemente dos métodos convencionais nos quais são usadas filtrações em pressões muito mais elevadas. Considera-se, também, a possibilidade de remoção de contaminantes em um curto espaço de tempo e com elevada eficiência, o que eleva o potencial de aplicação tecnológica.

Dessa forma entende-se que esse projeto atenderá normas ambientais, oferecerá agregação de valor em produtos obtidos e contribuirá para a melhoria da qualidade do biodiesel visando atender as normas da ANP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de compósitos a partir de misturas de nanofibras de celulose de Eucalipto com resíduos agroindustriais, como a casca de soja e bagaço de cana, para formar compósitos visando a filtração e purificação de biodiesel.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover modificação nas fibras de bagaço de cana e casca de soja por regeneração;
- Promover modificação nas fibras de bagaço de cana e casca de soja por carboximetilação;
- Preparar misturas de particulados puros e modificados com nanofibras de celulose oriundas da indústria em diferentes proporções e produzir membranas para filtração;
- Fazer testes de filtração de biodiesel para avaliar a capacidade de remoção de contaminantes de cada um dos filtros produzidos;
- Avaliar o biodiesel bruto e filtrado de acordo com as normas de qualidade da ANP, pelas análises de índice de acidez, alcalinidade combinada, teor de glicerina livre e índice de refração;
- Caracterizar os filtros pelas técnicas de permeabilidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), ângulo de contato, ensaio mecânico de tração e deformação, e ensaio de área superficial e porosidade.

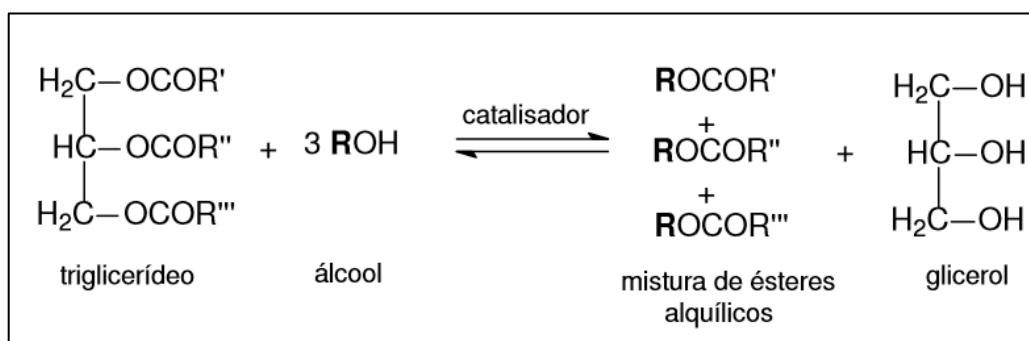
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais, cujo uso se relaciona a substituir combustíveis fósseis em motores do ciclo Diesel. Como a matéria-prima do biodiesel é biomassa renovável, seja diretamente nos óleos das plantas extraídos ou dos animais, que tem seu sustento da vegetação, é considerado um combustível renovável e pode reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. No entanto, esses óleos e gorduras não podem ser usados diretamente como combustíveis. Devem ser convertidos em cadeias de ésteres, através da reação com um álcool primário, na presença de um catalisador, sendo a glicerina o subproduto principal (RISTINEN; KRAUSHAAR, 2006).

O processo químico mais utilizado para conversão do triglicerídeo em biodiesel é o de transesterificação, que segundo Christoff (2010), é a reação de um lipídio e um álcool, seja ele metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico, resultando em ésteres, que são os produtos principais, e glicerol, que é um subproduto. Esse processo pode ser melhor compreendido através da figura 1, que apresenta a equação que representa a reação de transesterificação.

Figura 1 – Reação de transesterificação.



Fonte: Garcia (2006).

A utilização de catalisador ácido, segundo Pinto et al. (2005), resulta em alto rendimento, mas apresenta reação lenta e requer alta razão molar álcool/óleo. Já o uso de catalisador básico, segundo os mesmos autores, apresenta reação mais rápida, ainda com altos rendimentos, e são mais fáceis de manipular, por serem menos corrosivos. Nos processos industriais a catálise básica é, portanto, preferível.

Quanto à escolha do álcool primário, Gerpen (2004), indica que dependerá do custo de obtenção e disponibilidade em diferentes locais. No geral, a rota metílica é mais reativa, reduzindo o tempo de reação, mas apresenta a desvantagem de o metanol ser muito tóxico. Já o uso do etanol, resulta em dificuldades de separação da glicerina do meio reacional, mas não é tão tóxico quanto o metanol.

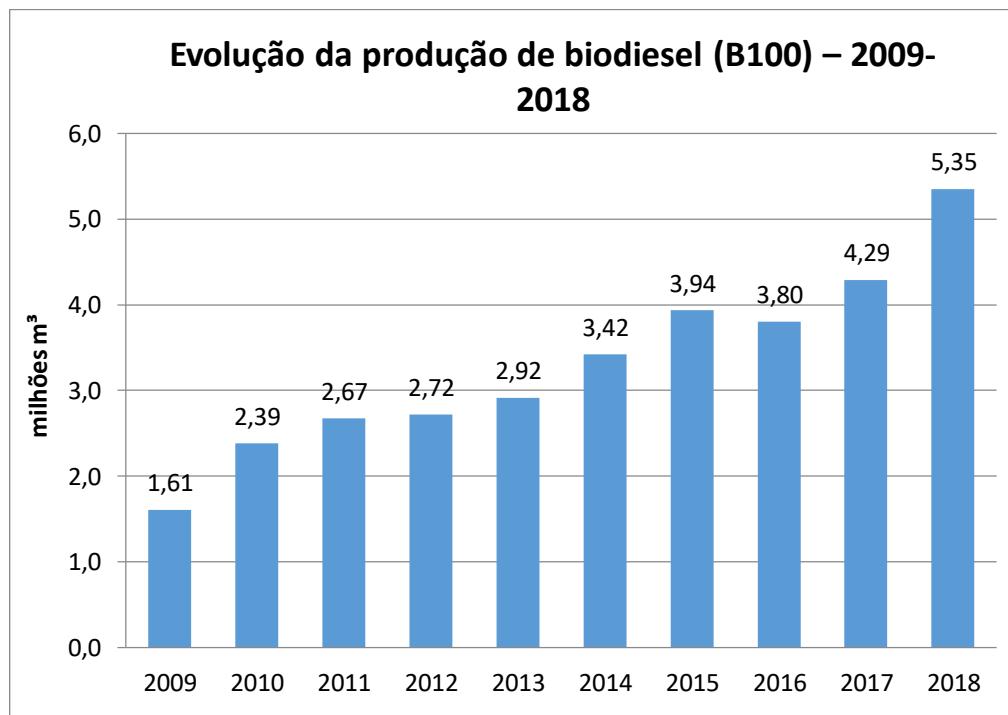
Ao final da reação, obtém-se uma massa constituída de duas fases que pode ser separada por decantação. A fração mais densa é composta de glicerina bruta, que pode ser purificada e comercializada como glicerina, que é constituída maioritariamente por glicerol. Já a fração superior, mais leve, é o biodiesel bruto, que deve ser também purificado para que seja comercializado dentro das normas de qualidade estipuladas no país.

O biodiesel, se comparado à sua matéria prima, o óleo de soja, apresenta menor densidade, menor viscosidade, menor ponto de fulgor, menor ponto de névoa, redução do resíduo de carbono, maior número cetano, dentre outros (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

Tapanes et al. (2013) destaca algumas vantagens de se utilizar biodiesel ao invés de diesel fóssil, além do fato de ser renovável. São elas: possui consumo equivalente ao diesel; dispensa qualquer tipo de conversão do motor; emite 1000 vezes menos óxidos de enxofre; emite 50% menos monóxido de carbono e particulados; emite 78% menos gases de efeito estufa; aumenta a vida útil do motor, por ter maior lubricidade; dentre outros.

A produção de biodiesel no Brasil é crescente nos últimos anos, como é possível verificar através do gráfico apresentado na figura 2, obtido no anuário estatístico da ANP, de 2019.

Figura 2 – Gráfico da evolução da produção de biodiesel (B100) de 2009 a 2018.



Fonte: ANP (2018).

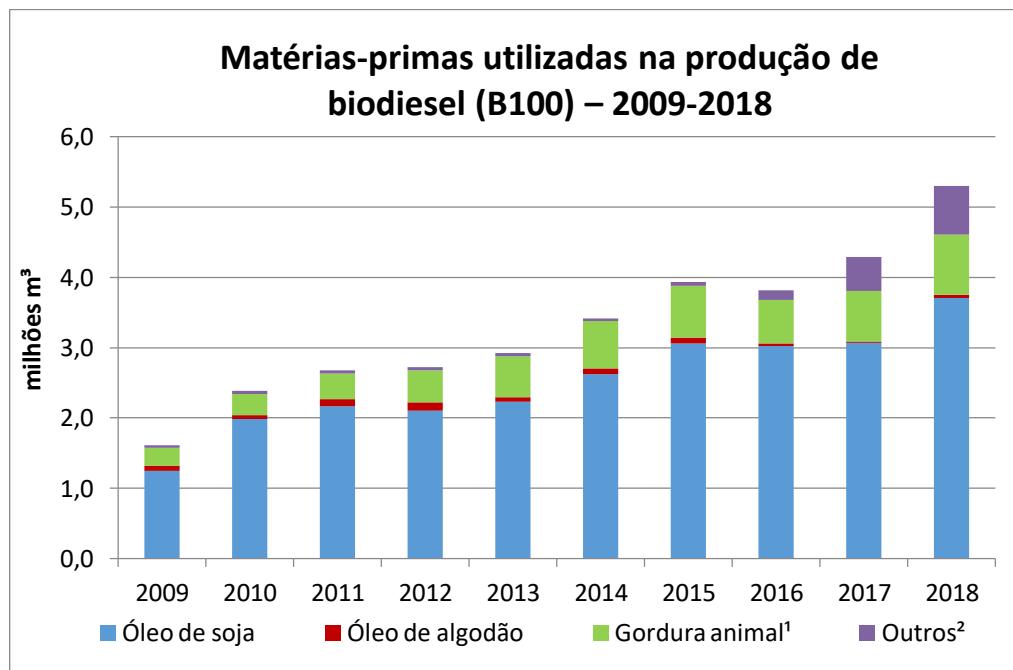
Segundo dados estatísticos da Statista (2019), o Brasil ficou em segundo lugar na produção de biodiesel em 2018, com uma produção de 5,4 milhões de m³ de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que produziram 6,9 milhões de m³ de biodiesel.

Em termos de consumo, o Ministério de Minas e Energia (MME) aponta que o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel em 2017, com um consumo de 4,3 milhões de m³, ficando, novamente, atrás somente dos Estados Unidos, que consumiram 7,4 milhões de m³ de biodiesel no mesmo ano (MME, 2018).

Os crescentes valores de produção e consumo desse biocombustível no Brasil se devem, possivelmente, ao Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que foi instituído em 2004 e introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, tornando obrigatória a adição de biodiesel ao diesel fóssil utilizado no país. Atualmente, o percentual de teor de biodiesel presente no diesel no Brasil é de 10%, desde março de 2018.

Em meio à diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, destaca-se o óleo de soja. Segundo dados do anuário estatístico de 2019 da ANP, o biodiesel proveniente do óleo de soja é o mais comum no Brasil e, em 2018, representou 69,8% do total, como é possível observar no gráfico apresentado na figura 3.

Figura 3 – Gráfico das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (b100) de 2009 a 2018.



Fonte: ANP (2018).

Notas:

¹Inclui gordura bovina, de frango e de porco.

²Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Em sua forma bruta, o biodiesel pode apresentar impurezas, como álcoois e catalisadores residuais, sais, glicerol, íons metálicos, dentre outros. Para que o mesmo seja comercializado, precisa atender a um padrão de qualidade que pode ser obtido através da sua purificação. A seguir, os principais parâmetros de qualidade serão apresentados.

3.2. PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

A ANP é o órgão no Brasil que regulamenta os padrões de qualidade para que o biodiesel seja comercializado para uso em motores a combustão interna, podendo substituir total ou parcialmente o diesel de origem fóssil. As diretrizes e parâmetros de qualidade, trazidas pela ANP, se encontram em sua resolução de nº 45, de 2014, trazendo em seus anexos, um Regulamento Técnico, de número 3, de 2014, que estabelece as especificações do biodiesel nacional ou importado. Dentre as características físicas e químicas que o produto deve apresentar, destacam-se o teor máximo de água, índice máximo de acidez e máximo teor de glicerol livre, cujos respectivos valores e unidades podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1– Especificação do Biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Teor de água, máx.	mg kg ⁻¹	200,00 (*)
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02

Fonte: Resolução ANP nº 45 (2014).

Notas:

(*) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg kg⁻¹ no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg kg⁻¹ para o distribuidor.

A qualidade do biodiesel está relacionada à qualidade do óleo usado como matéria prima. No Brasil, utiliza-se principalmente o óleo de soja e suas características serão apresentadas a seguir.

3.3. CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE SOJA

A soja chegou ao Brasil através dos japoneses, em 1908, primeiramente no estado de São Paulo, se espalhando posteriormente para outras regiões do país. É utilizada para diversos fins, como alimentação humana e animal, sendo rica em proteínas e lipídios e seu óleo pode ser usado tanto para consumo humano, quanto para produção de biodiesel (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

Embora a soja não seja a oleaginosa que contém maior teor de óleo, segundo dados da ABIOVE (2018), 70% da produção de biodiesel no Brasil foi a partir do óleo de soja, uma vez que é aquele mais amplamente produzido no país.

A qualidade do biodiesel está diretamente relacionada à qualidade do óleo de origem, que varia em grau de insaturação e na composição de ácidos graxos, com proporções que se mantêm após a reação de transesterificação. O óleo de soja comercial tem como principais ácidos graxos em sua composição, o linoléico, o oléico, o palmítico, o linolênico e o esteárico, como é possível visualizar na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

Nº de carbonos	Ácidos Graxos	Concentração (%)
C12:0	Láurico	0,1 (máx.)
C14:0	Mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	Palmítico	9,9 - 12,2
C16:1(9)	Palmitoléico	Traços - 0,2
C18:0	Esteárico	3 - 5,4
C18:1(9)	Oléico	17,7 - 26
C18:2(9,12)	Linoléico	49,7 - 56,9
C18:3 (9,12,15)	Linolênico	5,5 - 9,5
C20:0	Araquídico	0,2 - 0,5
C20:1 (5)	Gadoléico	0,1 - 0,3
C22:0	Behênico	0,3 - 0,7
C22:1	Erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	Lignocérico	0,4 (máx.)

Fonte: Neto (2000).

Ressalta-se que, independentemente da qualidade do óleo de partida, o biodiesel produzido precisa atender as normas de qualidade da ANP, para fins de comercialização, devendo passar por processo de purificação. Os principais métodos de purificação são descritos a seguir.

3.4. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Existem diversos métodos para se tratar um biodiesel bruto visando atender os padrões de qualidade para comercialização, seja por via úmida ou por via seca. Ambas as rotas apresentam vantagens e desvantagens, que serão brevemente mencionadas a seguir. O tratamento do biodiesel por via úmida é a lavagem do combustível com água.

Segundo Atadashi et al. (2015) esse processo é excelente para remover metanol e pode promover purificação de 99%, com redução dos níveis de sabão e glicerina abaixo do recomendado pela norma EN14214 após a conclusão do processo. Em contrapartida, o custo de processo é alto e o tempo necessário para se obter os parâmetros adequados são longos. Além de poder formar emulsões e sabões, gerando perda do produto, destaca-se como principal desvantagem o elevado gasto de água. Consequentemente à adição de água, gera-se um subproduto, a água resíduária, que necessita de tratamento adequado prévio à disposição, o que torna o processo ecologicamente inviável.

Alternativamente à via úmida existem diversos métodos encontrados em literatura de purificação via seca. Dentre elas, cita-se o uso de adsorventes, resinas que promovam trocas de íons, e membranas, sejam elas orgânicas ou cerâmicas. Cada um dos métodos por via seca apresenta vantagens e desvantagens, destacando-se que através de todos eles, elimina-se a

etapa de remoção de água do biodiesel e suprime-se a geração de grande quantidade de efluente.

Como foco do presente trabalho, o uso de membranas para purificação de biodiesel será analisado mais detalhadamente e as terminologias filtro e membrana serão empregadas ao longo do texto, sempre se referindo às membranas poliméricas filtrantes, produzidas pela presente pesquisa. Uma membrana é uma barreira semipermeável que permite uma passagem restrita de componentes da solução que está sendo filtrada (ALICIEO et al., 2002). Essa restrição é determinada de acordo com o tamanho das partículas e dos poros, como também pela interação existente entre a superfície da membrana e os componentes presentes na solução. Também é influenciada pela temperatura e pressão exercidas pelo sistema (LIN et al., 1997).

As membranas orgânicas podem ser compostas por diferentes polímeros. Como desvantagens de se usar membranas orgânicas para purificação de biodiesel, Atadashi et al. (2011) destaca a fragilidade da membrana, dependendo de sua composição, e a possibilidade de inchamento e alteração de porosidade quando submetida à filtração com solventes orgânicos. Quanto aos benefícios, além das vantagens ambientais, o mesmo autor destaca o grau de pureza que se pode obter, atendendo os padrões de qualidade, além da redução de consumos energéticos e dos custos.

O fluxo do líquido pela membrana pode se dar pela ação gravitacional, ou mais comumente pela criação de um cenário onde as condições de pressão sejam modificadas para favorecer o processo de filtração e para agilizar o processo. Pode-se aplicar uma pressão para aumentar a taxa de fluxo ou promover uma diferença de pressão no sistema ao conectá-lo a uma bomba de vácuo, que também contribuirá para a filtração.

Os diferentes métodos de se criar diferenças de pressão no sistema variam também em custo. Ao se aplicar pressão através da injeção de gases, deve-se considerar o custo de obtenção e armazenamento do gás, sendo geralmente mais onerosos. Pensando nesse aspecto, a escolha do sistema à vácuo envolvido na filtração do biodiesel representa um processo mais simples, com baixo custo envolvido.

A escolha do material que formará a membrana pode reduzir ainda mais os custos, como, por exemplo, o uso de resíduos agroindustriais como opção de matéria prima.

3.5. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS

Como citado no item 3.4, a escolha de resíduos agroindustriais é vantajosa pelo seu baixo custo. Outra vantagem que se deve destacar é o tributo ambiental que se confere a essa

escolha, uma vez que incorporá-los no processo é, dentre outras maneiras, uma forma de se oferecer uso aos resíduos, agregando-se valor aos mesmos, ao invés de simplesmente praticar a disposição final. Para o processo de purificação de biodiesel, os resíduos podem, ainda, representar grande papel na eficiência do processo, uma vez que podem apresentar afinidade por impurezas presentes no biodiesel.

Segundo boletim de acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar emitido pela CONAB em 2018, o Brasil é o maior produtor de cana de açúcar, produzindo na safra 2017/2018, 633,26 milhões de toneladas. Após o processamento da cana, um dos resíduos é o bagaço de cana, um material fibroso. Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), para cada tonelada de cana processada, produzem-se, em média, 280 kg de bagaço, constituindo-o como um dos principais subprodutos da indústria sucroalcooleira (ALCARDE, 2018). A composição química do bagaço de cana, segundo Lino (2015) varia, dependendo da variedade da cana e da região da plantação. No geral esses números indicam que de 41 a 44% do bagaço é celulose, 20 a 22% é lignina, 25 a 27% são hemiceluloses e o restante é composto por componentes minoritários, substâncias minerais e extrativos. Esse resíduo pode ser usado para diversos fins, como para alimentação animal, combustível de caldeira e como matéria prima de celulose, sendo essa última de alto valor agregado.

O Brasil é o segundo maior produtor de soja, atrás apenas dos Estados Unidos (USDA, 2018). Na safra de grãos brasileira de 2017/2018, foram produzidos 119,3 milhões de toneladas de soja, sendo, também, o grão com maior área semeada no país, representando 47% da área total plantada com grãos (CONAB, 2018). A casca da soja é uma película que encobre o grão e representa 8% de toda a semente, sendo um resíduo da indústria de processamento da soja (GNANASAMBANDAM, 1998). Sua composição química, encontrada na literatura, apresenta números variados. São encontrados valores que indicam que, aproximadamente, 42 a 55% é celulose, 12 a 20% hemiceluloses e 2 a 18% lignina, além de conter proteína, lipídios, pectina, amido e cinzas (FERRER; SALAS; ROJAS, 2016). Muitas vezes esse subproduto não é reaproveitado, sendo considerado como resíduo do processo de extração de óleo da soja. Pouco se lê na literatura sobre casca de soja sendo reutilizada para purificação de biodiesel, sendo o mais comum uso do resíduo para a alimentação animal.

Dessa forma, o aproveitamento dos resíduos para a produção de compósitos pode ser uma boa alternativa para desenvolver materiais com aplicações que agreguem valor aos resíduos celulósicos.

3.6. COMPÓSITOS

Ao se unir as nanofibras de celulose e os resíduos agroindustriais em uma única membrana, produz-se um compósito. O compósito é o resultado da adição de uma fase dispersa sobre uma matriz, visando promover combinação de propriedades e melhoria do sistema como um todo. Ambos devem ser distintos, imiscíveis e com compatibilidade química (CALLISTER; RETHWISCH, 1999). Ainda, existem diferentes tipos de compósitos, dependendo da proporção entre os constituintes, da interação entre eles, do tipo de matriz, seja ela metálica, cerâmica ou polimérica e do tipo de fase dispersa, por fibras ou partículas (GIBSON, 1994). Tem-se buscado por melhorias mecânicas, como o reforço, mas outras propriedades podem também ser almejadas ao se criar um compósito.

Filtros poliméricos produzidos para purificar biodiesel, a partir de nanofibras de celulose e resíduos agroindustriais, formam um compósito. A matriz é polimérica, representada pelas nanofibras de celulose, cujo papel principal é de reforço, embora possua potencial para remoção de compostos indesejados que estão presentes no biodiesel. Os resíduos agroindustriais, por sua vez, se aproximam mais das fibras no caso do bagaço de cana e das partículas, no caso da casca de soja, estando distribuídos aleatoriamente na matriz, com função de melhorar os aspectos de remoção de contaminantes do biodiesel.

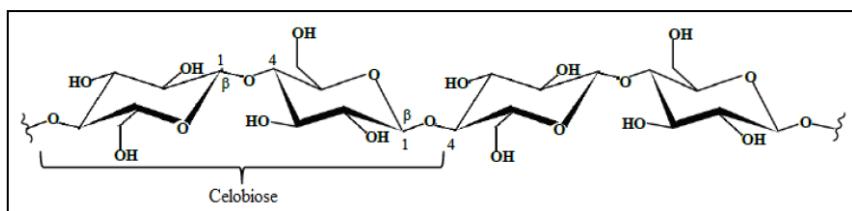
Se necessário, para acrescer ainda mais a capacidade do compósito em remover impurezas, é possível promover uma modificação química na estrutura dos seus componentes.

3.7. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIALIS

Visando-se maiores graus de purificação do biodiesel, uma das maneiras para se aumentar a interação química entre os filtros e os resíduos presentes no mesmo é modificar a superfície dos resíduos que são adicionados aos filtros. Essas modificações podem ser feitas de diversas formas e para o presente trabalho, optou-se por fazer modificações químicas por carboximetilação e por regeneração em meio ácido. A celulose pode ser modificada facilmente devido à alta presença de grupos hidroxilas disponíveis.

A celulose é um polissacarídeo, ou seja, um polímero de alta massa molecular. É composto por ligações lineares de glicose β -1,4, como mostrado na figura 4.

Figura 4 – Estrutura de uma cadeia de celulose.



Fonte: Lino (2015).

É o principal constituinte da parede celular vegetal e o polissacarídeo encontrado com maior abundância na natureza. Algumas regiões da celulose podem apresentar configuração ordenada e rígida (cristalinas) e outras podem apresentar regiões com estruturas mais flexíveis (amorfas), sendo formadas por estrutura fibrosa, que resulta em algumas características físicas, como insolubilidade na maioria dos solventes e altas resistências à tração. As hidroxilas presentes nas cadeias poliméricas podem realizar ligações intra, com hidroxilas de outras unidades de glicose da mesma molécula de celulose, e intermoleculares, com hidroxilas de outras moléculas de celulose (LINO, 2015).

A carboximetilação promove a substituição do hidrogênio da hidroxila presente nos resíduos agroindustriais pelo grupo carboximetila, podendo este grupo químico se apresentar na forma de um sal de sódio ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) ou na forma ácida ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) para promover alterações químicas a níveis estruturais, especialmente na celulose e visa aumentar a afinidade das fibras com moléculas polares (OLIVEIRA et al., 2017).

Morais e Campana Filho (1999) promoveram carboximetilação em polpas de bagaço de cana de açúcar e mostraram que a presença do grupo carboximetila aumenta a hidrofilicidade do composto, já que são mais ionizáveis que o grupo hidroxila. Dessa forma, esse grupo pode ser útil para remover água e outros componentes contaminantes do biodiesel. Essa reação de carboximetilação é amplamente discutida e estabelecida na literatura e ocorre em duas etapas, alcalinização e eterificação, promovendo substituição parcial dos grupos hidroxilas por grupos carboximetilas (CANDIDO, 2011).

A carboximetilação química usada nesse trabalho afeta a solubilidade das fibras de bagaço e cascas de soja, e dependendo da intensidade dessa modificação química maior será a solubilidade em água (MARTINEZ, 1996). Esse é um requisito importante nesse trabalho, limitar a quantidade total de grupos ácidos nas amostras para que não haja solubilidade das fibras e cascas de soja carboximetiladas que serão usadas para preparar os filtros compósitos.

A regeneração, por sua vez, consiste em fazer um tratamento com ácido forte, no caso específico com o ácido sulfúrico, visando promover a desestruturação das células vegetais ao

ponto de solubilizá-las para depois precipitá-las com água gelada. Essa regeneração ácida majoritária dos componentes celulose, lignina e polioses produz uma amostra diferente daquela de partida, que poderá contribuir melhor para remover contaminantes do biodiesel.

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1. COLETA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS E NANOFIBRAS DE CELULOSE

As nanofibras de celulose de eucalipto com 3% em massa foram cedidas pela empresa Suzano. Já os resíduos bagaço de cana e casca de soja foram cedidos, respectivamente, pelas empresas Usina Vale do Tijuco, em Uberaba, e Algar Agro S.A. de Uberlândia.

4.2. PREPARO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS

As nanofibras de celulose obtidas já se encontravam em dispersão em água com concentração de 3% em massa e não foi necessário nenhum preparo adicional para uso na pesquisa.

O bagaço de cana seco foi separado por granulometria com uso de peneiras com aberturas de 14, 16 e 28 e 35 mesh em mesa agitadora por 15 min na potência máxima.

A casca de soja, por sua vez, foi triturada no liquidificador em velocidade 2 por 2 min, promovendo pulsação e homogeneização. Uma vez triturada, foi passada nas peneiras da marca BERTEL com aberturas de 16, 28 e 35 mesh em mesa agitadora por 15 min na potência máxima.

Para ambos os resíduos foram selecionadas as porções granulométricas que passaram pela peneira de 28 mesh e aquelas que passaram pela peneira de 35 mesh, dando sequência aos demais processos de preparo.

Para a lavagem de cada porção granulométrica de ambos os resíduos agroindustriais, aqueceu-se água até aproximadamente 70 °C. Foi, então, adicionado o resíduo na água e com o auxílio de bastão de vidro foi promovida agitação por tempo inferior a 5 min para evitar intensa extração de componentes das fibras. Em seguida, foi descartada a parte líquida e a lavagem foi repetida por mais duas vezes. Depois os resíduos foram colocados em álcool anidro por 5 min para facilitar a secagem, sendo então descartada a parte líquida e, finalmente, foram levadas à estufa a 75 °C por 2 h. Após esse tempo, a temperatura foi elevada para 110 °C, deixando secar por 2 h. Os resíduos foram etiquetados e armazenados em sacos plásticos selados.

Foi realizado, ainda, um teste para avaliar a necessidade de adicional pré-tratamento dos resíduos agroindustriais. Esse teste consistiu em lavar os resíduos brutos com uma solução de ciclohexano e etanol, em um sistema de purificação que seguiu as indicações de Oliveira et al. (2017). Após lavados, os resíduos foram pesados e comparados com o peso anterior à purificação. A porcentagem de perda de massa pós purificação foi menor que 0,55%, ou seja, não foi representativa na remoção de contaminantes, evidenciando que apenas a lavagem com água foi suficiente para purificar as fibras de bagaço de cana e de casca de soja, sendo mantida como etapa única de pré-tratamento dos resíduos agroindustriais.

4.3. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIALIS

Para avaliar se tratamentos químicos nas fibras de bagaço e cascas de soja podem potencializar as remoções de contaminantes do biodiesel bruto, foram realizados a carboximetilação e a regeneração em meio ácido forte.

4.3.1. Regeneração

Inicialmente foi adicionado lentamente e sob agitação 125 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) em um bêquer com 125 mL de água destilada. Esperou a temperatura da solução diminuir para cerca de 45 °C para então transferi-la para um cilindro de inox. Este possui camisa para circulação de água e estava conectado a um banho termostatizado com temperatura controlada a 45 °C, acoplado a um sistema de agitador mecânico de alto torque na velocidade de 730 rpm. Adicionou-se, então, 5 g de fibras de bagaço de cana com granulometria de 28 mesh. Após 1 min e 30 s retirou-se o conteúdo do cilindro e transferiu-se para um bêquer grande com água e gelo na temperatura de 5 °C, agitando-se com bastão de vidro. Esse tempo foi escolhido por alguns testes prévios. Promoveu-se vários ciclos de lavagem com água em centrífuga até o pH se aproximar da neutralidade. Armazenou-se as fibras em dispersão aquosa, pois se a secagem das fibras for realizada, elas não dispersam em água depois. As fibras foram, então, propriamente identificadas e guardadas na geladeira. O mesmo procedimento se repetiu para as fibras de bagaço de cana de 35 mesh. No processo de regeneração de casca de soja de 28 e 35 mesh mudou-se apenas a velocidade de rotação, para 1000 rpm e o tempo de agitação, para 2 min.

Para determinação da massa seca, coletou-se 2 mL da dispersão sob agitação, em triplicata. As alíquotas de 2 mL foram secadas e pesadas. Mediu-se, então, o volume total de solução obtida, e, assim, foi possível calcular a quantidade de massa por volume. A partir da massa de celulose regenerada por mililitro de dispersão foi possível calcular o rendimento da regeneração, pelos valores iniciais e finais de massa seca.

4.3.2. Carboximetilação

Em um bêquer, foram solubilizados 8 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 25 mL de água destilada. Em um cilindro de inox com camisa para circulação de água com temperatura controlada, a 60 °C, acoplado a um sistema de agitação, a 660 rpm, colocou-se 250 mL de álcool isopropílico. Adicionou-se, então, a mistura de NaOH e água no reator e 5 g de fibra de bagaço de cana de 35 mesh, mantendo-se a agitação por 30 min. Dissolveu-se 3,5 g de ácido monocloroacético em 12,5 mL de água destilada e adicionou-se 50 mL de álcool isopropílico. Essa mistura foi neutralizada com carbonato de sódio e, após o tempo de agitação proposto, foi incorporada ao reator. Manteve-se a agitação por mais 1 h e 15 min, aumentando-se a rotação para 800 rpm. Depois foram promovidas sucessivas lavagens com uma mistura de álcool etílico e água de 90:10 (v/v) e levadas para secar na estufa na temperatura de 70 °C por 4 h e a 105 °C por mais 2 h. O mesmo procedimento se repetiu para as fibras de casca de soja, de 28 e de 35 mesh. Para as fibras de bagaço de cana de 28 mesh, devido a um erro de procedimento, as lavagens foram realizadas em proporção invertida, com o predomínio da água na mistura. Por fim, determinou-se o rendimento de reação a partir das diferenças de massas inicial e final para cada uma das amostras.

Após a modificação por carboximetilação ter sido concluída, determinou-se o conteúdo total de grupos ácidos de cada amostra carboximetilada através do método de titulação condutimétrica descrito por Fras et al. (2004). Para cada um dos resíduos carboximetilados, diluiu-se 0,5 g de amostra em 30 mL de água a 60 °C. Adicionou-se 500 mL de HCl 0,01 M e 100 mL de NaCl 0,001 M à amostra diluída e deixou-se a solução sob agitação constante por 30 min para garantir a conversão de (Resíduos Carboximetilados - Na^+) em (Resíduos Carboximetilados - H). Calibrou-se o condutivímetro, reduziu-se a agitação da solução e mediu-se o valor de condutividade da mesma. Foi realizado, então, a titulometria com NaOH 0,1 M. A cada 0,5 ou 1 mL de titulante adicionado foi realizada nova leitura de condutividade. Com os valores obtidos, produziu-se um gráfico de condutividade (mS / cm) *versus* volume OH⁻ (mL) adicionado na titulação. Esse gráfico constituiu-se de três fases, sendo a fase 1 de neutralização dos prótons liberados, a fase 2 de neutralização dos grupos carboximetílicos e a fase 3 de acumulação de NaOH em excesso. Considerou-se a tendência da condutividade de reduzir na fase 1, se manter estável na fase 2 e de aumentar na fase 3, e determinou-se o volume no ponto de interseção das linhas de tendência linear das fases 2 e 3. Calculou-se, por fim, através da Equação 1, o conteúdo total de grupos ácidos de cada uma das amostras carboximetiladas. As medições foram feitas em duplicita, tendo sido adotado o valor médio como resultado final, o que permitiu o cálculo de desvio padrão.

$$X = \frac{C_{OH} \times V_t}{m} \quad (1)$$

Onde:

X = conteúdo total de grupos ácidos ($mol\ g^{-1}$);

C_{OH} = concentração da solução de hidróxido de sódio ($mol\ L^{-1}$);

V_t = volume de hidróxido de sódio consumido no ponto de interseção entre fases 2 e 3 (L);

m = massa seca dos resíduos carboximetilados (g).

4.4. DESENVOLVIMENTO DOS FILTROS

4.4.1. Nanofibras de celulose

Foram, primeiramente, preparadas membranas filtrantes constituídas apenas de nanofibras de celulose, sem adição de resíduo agroindustrial. Para determinar a quantidade em massa de dispersão de celulose utilizada para produção de cada membrana, pesou um filtro de papel comercial para servir como referência. Visando obter 1,2 g de celulose em cada membrana, uma massa de 40 g de nanofibras de celulose 3% foi pesada e adicionada em um bêquer contendo 360 mL de água destilada. A dispersão foi centrifugada com homogeneizador e dispersor (Ultraturrax) por aproximadamente 10 min em velocidade de 7000 rpm. Separadamente, foi montado um sistema composto de um filtro de Buchner com diâmetro útil de 4,2 cm, apoiado em um kitassato conectado a uma bomba de vácuo. A seguir, na Figura 5, é possível visualizar uma imagem do sistema que foi utilizado.

Figura 5 – Sistema kitassato conectado a uma bomba de vácuo.



Fonte: A autora.

No interior do filtro foi adicionado um tecido cortado para cobrir a parte interna do funil de Buchner, para ser a base de apoio no desenvolvimento do filtro compósito. Depois de

concluída a agitação por 10 min, a dispersão de nanofibras de celulose em água foi despejada no interior do filtro de cerâmica. A bomba de vácuo foi ligada, e permaneceu em funcionamento até que todo o líquido foi drenado, o que levou, em média, cerca de 20 min. Com o auxílio de uma pinça a membrana foi separada do tecido e foi promovida a secagem da mesma. A secagem se deu colocando-se a membrana entre duas chapas lisas de cobre, cobrindo-se as chapas com papel toalha e levando para um sistema de prensagem térmica com controle de temperatura.

4.4.2. Filtros a base de bagaço de cana e casca de soja

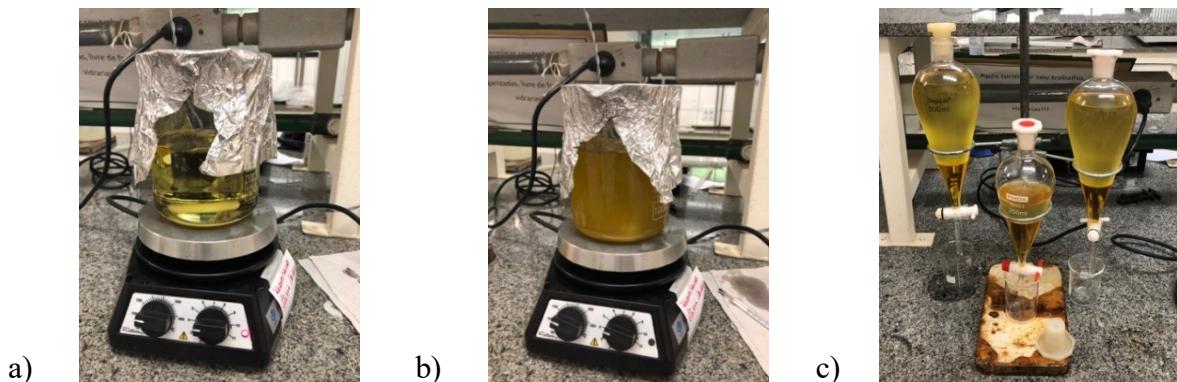
O mesmo processo de desenvolvimento das membranas de nanofibras de celulose foi realizado com a adição de diferentes quantidades de resíduos agroindustriais na etapa anterior à dispersão em Ultraturrax. As quantidades em massas de resíduos sobre as massas de CNF (matriz) adicionados foram de 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 20%, quando puros e de 5% e 20%, quando quimicamente modificados. Testes realizados com adições de 30% e 40% de fibras de resíduos produziram filtros quebradiços, e assim foram descartados.

4.5. SÍNTESE DE BIODIESEL

O processo foi realizado de acordo com o método de Gomes (2015) com modificações. A síntese de biodiesel foi feita por transesterificação por rota metílica em meio básico, utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, sendo o óleo de partida, o de soja comercial. Primeiramente colocou-se 460 g de óleo de soja refinado em chapa aquecedora com agitação constante até atingir temperatura de 60 °C. Adicionou-se 2,67 g de NaOH em 92,06 g de metanol e agitou-se até total homogeneização, obtendo-se o metóxido de sódio, que foi adicionado ao óleo. O sistema foi mantido em temperaturas de 60 °C ± 5 ° C, sob agitação, por 30 min, permitindo que a reação se efetivasse.

Após seu término, a mistura foi levada a um balão de decantação por 2 h para promover a separação de fases dos produtos biodiesel e glicerina. Removeu-se então a glicerina, reservando-se o biodiesel para ser usado em métodos experimentais de purificação.

Figura 6 – Processo de síntese de biodiesel. a) Óleo de soja em etapa de aquecimento; b) Óleo de soja, NaOH e metanol em processo de transesterificação; c) Processo de decantação.

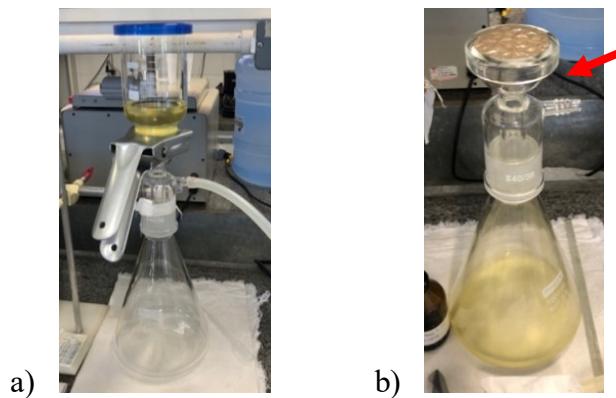


Fonte: A autora.

4.6. TESTES DE FILTRAÇÃO DE BIODIESEL

Para cada filtro, 100 mL de biodiesel bruto foram submetidos à filtração, através da permeação pelos compósitos filtrantes produzidos, em sistema kitasato conectado a uma bomba de vácuo. A seguir é possível visualizar uma imagem do sistema, onde os filtros inseridos foram cortados em círculos com diâmetros de 4,8 cm e estão indicados pela seta (Figura 7-b).

Figura 7 – a) Sistema kitasato conectado a uma bomba de vácuo; b) Posição da membrana no sistema de filtração.



Fonte: A autora.

Mediu-se o tempo gasto em cada filtração, para posterior cálculo de vazão e fluxo. O biodiesel filtrado por esse sistema foi posteriormente analisado.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS

4.7.1. Permeabilidade

Para se calcular a permeabilidade das membranas, selecionou-se 12 membranas que apresentaram bom rendimento de filtração e remoção de contaminantes. Foi montado um sistema similar ao de filtração, com adição de um manômetro para controle da pressão, como representado na Figura 8.

Figura 8 - Sistema kitasato conectado a uma bomba de vácuo com manômetro acoplado para controle de pressão na análise de permeabilidade dos filtros.



Fonte: A autora.

Nesse sistema foi, primeiramente fixada diferentes pressões transmembranas. Para a determinação da pressão transmembrana, somou-se a pressão manométrica à pressão atmosférica e subtraiu-se a pressão do permeado.

Na cidade de Uberaba, MG, a pressão atmosférica é medida através de uma estação automática localizada nas coordenadas de latitude -19.710028° e longitude -47.961889° , no campus Univerdecidade da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), onde a presente pesquisa foi realizada. Segundo dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), a pressão atmosférica é, em média, 0,92 atm, estando a estação a uma altitude de 778 metros (INMET, 2019).

Como o permeado, nessa análise, não foi pressurizado, a pressão atmosférica foi a pressão do permeado. Portanto, a pressão transmembrana resultante do sistema foi a própria pressão do manômetro.

A análise seguiu a Lei de Darcy que é realizada para determinação de permeabilidade hidráulica (TERRA et al., 2018). Uma vez que os filtros de estudo apresentam características hidrofílicas, o procedimento de análise foi o mesmo para a permeabilidade hidráulica, substituindo, porém, a água pelo etanol. A água ocasionou inchamento e obstrução dos poros e não foi possível filtrar. Fez-se então um teste preliminar com etanol P.A. e verificou-se que nas condições de filtração não houve remoção de componentes. Dessa forma o etanol foi o solvente empregado para determinação da permeabilidade hidráulica.

Os filtros, cortados em círculos de 4,8 cm de diâmetro foram imersos em álcool etílico por 20 min, para que ficassem encharcados e promovessem um fluxo constante com o tempo. Os filtros foram, então, inseridos no sistema para que o teste pudesse ser iniciado.

Foram realizadas cinco análises para cada amostra, fixando-se diferentes pressões manométricas de transmembrana e anotando-se o volume e o tempo gastos na filtração, para que se pudesse calcular a variação do fluxo do permeado, como apresentado na Equação 2.

$$\text{Fluxo permeado} = \frac{V}{T \times A} \quad (2)$$

Onde:

V = Volume do eluído (L);

T = Tempo de eluição (h);

A = Área do filtro (m^2);

A partir dos valores de fluxo permeado ($L\ h^{-1}\ m^{-2}$) e pressão transmembrana (bar) foram, então, produzidos gráficos de pressão *versus* fluxo, com os quatro valores que melhor se ajustaram à linha de tendência linear passando pela origem do gráfico. A permeabilidade da membrana pode ser, por fim, determinada pelo coeficiente angular reta, como apresentado pela Lei de Darcy, na Equação 3.

$$J = L_h \Delta P \quad (3)$$

Onde:

J = Fluxo ($Lh^{-1}m^{-2}$);

L_h = Coeficiente de permeabilidade da membrana ($Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$);

ΔP = Pressão transmembrana (bar);

4.7.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A visualização da superfície das membranas filtrantes foi realizada por análises efetuadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS MOD EVO MA10, em laboratórios multiusuários de química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Além da análise de superfície foi realizada, também, em alguns filtros, a análise da sua região de quebra. Para tal análise, foi promovida a quebra a frio das membranas com nitrogênio líquido, e dessa maneira foi possível observar o perfil dos filtros selecionadas. Através das imagens obtidas, foi possível observar a distribuição dos poros e analisar rugosidades superficiais das membranas, além de se poder avaliar como se deu a dispersão das fibras residuais em meio às nanofibras celulósicas, tanto na superfície quanto ao longo do perfil das membranas. As fibras de resíduos agroindustriais em suas formas brutas e quimicamente modificadas também foram analisadas, visando avaliar as mudanças visuais causadas pela modificação. As imagens foram registradas em magnitudes de 50x, 300x, 3000x e 20000x, mantendo a distância de trabalho em aproximadamente 11,5 mm.

4.7.3. Espectroscopia de infravermelho no modo ATR

Essa análise visou investigar os grupos químicos presentes nas superfícies das membranas filtrantes e nas fibras de resíduos agroindustriais brutos e modificados. Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos na região de 4000 e 400 cm^{-1} . O aparelho utilizado nesta análise foi o espectrofotômetro da marca PerkinElmer e modelo Spectrum Two, em modo ATR com 16 varreduras, situado na Faculdade de Engenharia Química da UFU. As medidas consistiram em colocar as amostras das membranas e resíduos sobre um cristal opticamente denso, com alto índice de refração. A radiação que atravessa o cristal é refletida e direcionada para um detector que coletou os dados de reflectância. Com os dados obtidos foi possível criar gráficos de transmitância (%) *versus* número de onda (cm^{-1}) para análise dos sinais que representam grupos químicos específicos.

4.7.4. Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

Essa análise foi realizada para determinar a composição elementar das membranas filtrantes. Foi usado o detector de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) da marca Oxford modelo 51-ADD0048 do equipamento ZEISS MOD EVO MA10, no laboratório multiusuário de microscopia eletrônica de varredura situado no departamento de química da UFU. Foram realizadas três medidas por amostra, com EHT de 20 kV e distância de trabalho fixa em 8,5 mm.

4.7.5. Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas na UFTM, no laboratório de Pesquisa da Química, com equipamento de ângulo de contato da Theta Lite Optical Tensiometer TL100 com CCD de 60 frames por segundo. O ângulo de contato foi usado com o objetivo de estudar a interação do biodiesel com a membrana e de avaliar a energia de superfície dos filtros produzidos. As medidas de ângulo de contato foram realizadas em duas partes.

Na primeira, gotejou-se os líquidos desejados em cima da superfície das amostras, permitindo-se que o software do equipamento fizesse a leitura entre o ângulo de contato formado pela gota líquida e superfície sólida. Os líquidos usados no processo foram água ultra pura, dimetilformamida e etileno-glicol. A água é ultra pura, tendo sido obtida por osmose reversa. O etileno-glicol P.A. e dimetilformamida P.A. são da marca Synth e foram destilados previamente. A Tabela 3 apresenta as informações de energias dispersiva (γ_{lp}) e polar (γ_{ld}) dos líquidos usados no ensaio.

Tabela 3 – Energia Dispersiva (γ_{lp}) e polar (γ_{ld}) dos líquidos usados para análise de ângulo de contato.

Líquidos	$\gamma_L \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_L^d \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_L^p \text{ mJ m}^{-2}$
Água ultra pura ^a	72,80	21,80	51,00
Etilenoglicol ^b	48,30	29,30	19,00
N-N dimetilformamida (DMF) ^c	37,30	32,40	4,90

Fonte: Mittal (2018)^{a,b}, Mantel e Wightman (1994)^c.

Com os dados dos ângulos médios obtidos pela análise e das energias dispersivas e polares dos líquidos foi possível calcular a energia dispersiva (γ_{lp}) e polar (γ_{ld}) dos filtros, através da Equação 4.

$$\frac{(1+\cos\theta)\times\gamma_L}{2\times\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad (4)$$

Onde:

θ = Ângulo da gota do líquido sobre a superfície sólida (graus);

γ_L = Energia total do líquido (mJ m^{-2});

γ_L^d = Energia dispersiva do líquido (mJ m^{-2});

γ_L^p = Energia polar do líquido (mJ m^{-2});

γ_s^d = Energia dispersiva do sólido (mJ m^{-2});

γ_s^p = Energia polar do sólido (mJ m^{-2}).

A segunda parte da análise de ângulo de contato foi realizada pingando-se glicerina, biodiesel bruto e biodiesel filtrado em cima dos filtros produzidos para avaliar a interação entre eles. O biodiesel bruto escolhido foi o de número 2, pois foi o que apresentou melhor rendimento e o biodiesel purificado selecionado foi o CNFSR 5-35, pois nele não foi detectado glicerina livre.

Todas as análises foram feitas em triplicata.

4.7.6. Ensaio Mecânico de Tração e Deformação

Essa análise foi realizada para analisar as propriedades mecânicas dos filtros, avaliando suas resistências à deformação quando submetidas à uma força de tração. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LabMat) da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando a máquina Instron modelo 5982, com célula de carga de 5kN e taxas de rampa de 2 mm min^{-1} . Para o preparo das amostras, cortou-se cada filtro em um retângulo de 1 cm de largura e 6 cm de comprimento. Desses 6 cm, 1,5 cm de cada extremidade ficou em contato com as garras do equipamento que promovem a força de tração, enquanto os 3 cm restantes representaram área útil para ensaio. Foram realizados 10 ensaios para cada amostra para se obter o valor médio e o desvio padrão.

4.7.7. Área Superficial e Porosidade

Essa análise foi realizada para identificar a presença de poros nas membranas, além de avaliá-los quanto às suas dimensões e distribuição. As análises foram realizadas em um aparelho da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras foram submetidas à análise da área superficial específica, volume e diâmetro de poros. Estas medidas foram obtidas pela adsorção e dessorção de nitrogênio a $-195,5^{\circ}\text{C}$. Porém, antes das medidas, as amostras foram desgaseificadas a 100°C sob vácuo, até obtenção de pressão de $10 \mu\text{mHg}$. A área superficial específica foi determinada pelo método BET a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,30, na qual p e p_0 são, respectivamente, pressão de equilíbrio e pressão de saturação do nitrogênio a $-195,5^{\circ}\text{C}$. O volume total de poro foi determinado pelo método BJH do ponto único, pela conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poro e da área superficial BET ($4 V_p/S_{\text{BET}}$).

4.8. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO E PURIFICADO

O biodiesel foi caracterizado tanto em sua fase bruta (pré-filtração), quanto na fase purificada (pós-filtração), permitindo análises comparativas de qualidade, avaliando-se os contaminantes pelas seguintes análises:

4.8.1. Índice de acidez

O índice de acidez (Ia) se relaciona a quantidade de ácidos graxos livres presentes no biodiesel, permitindo analisar o seu estado de conservação. Valores elevados de Ia são indesejáveis, uma vez que apontam para um processo imperfeito de síntese ou a uma deterioração do biodiesel, por oxidação, podendo causar danos ao motor (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009; GOMES, 2015). A resolução ANP nº45, de 2014, estabelece valor máximo para índice de acidez de 0,5 mg KOH⁻¹ de biodiesel. Segundo a norma EN 14104, o índice de acidez foi determinado por titulação com hidróxido de potássio (KOH), em triplicata. Observou-se o volume de KOH 0,1 mol L⁻¹ gasto para tornar rósea uma mistura de 5 g de biodiesel, 3 gotas de fenolftaleína 1% e 10 mL de álcool etílico neutralizado, e através da Equação 5, calculou-se o índice de acidez.

$$Ia = \frac{(V \times N \times 56,11 \times Fc)}{m} \quad (5)$$

Onde:

Ia = índice de acidez $\left(\frac{\text{mg de KOH}}{\text{g}} \right)$;

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

N = normalidade da solução KOH (mol L⁻¹);

Fc = Fator de correção da solução KOH;

m = massa da amostra de biodiesel (g).

4.8.2. Alcalinidade combinada

A determinação da alcalinidade combinada, embora não incluída na norma de qualidade nº 45 de 2014 da ANP, visa observar se a filtração foi capaz de reter com eficiência alguns contaminantes como os resíduos de catalisador e sabões, ambos podendo causar danos ao motor. Essa análise seguiu o método Cc 17-19 da AOCS com modificações sugeridas por Gomes (2015). O processo foi realizado em triplicata e consistiu em duas etapas, para determinar presença de catalisador, na primeira, e sabão, na segunda. A primeira etapa consistiu em determinar o volume de HCl 0,01 N gasto para titular uma solução de 5 g de biodiesel, 100 mL de acetona e 2 mL de fenolftaleína até que a cor rósea desapareceu. Para a

segunda etapa foi, então, adicionado 1 mL de azul de bromofenol 0,1% e a nova mistura foi mais uma vez titulada com HCl 0,01 N até que a coloração azul se tornou amarelada. O valor da alcalinidade combinada pôde ser então, calculado através da Equação 6.

$$\frac{\text{ppm Na}}{\text{g amostra}} = \frac{V \times C \times 22,9 \times 1000}{m} \quad (6)$$

Onde:

V = volume de HCl gasto na titulação (mL);

C = concentração da solução de HCl (mol L⁻¹);

m = massa da amostra de biodiesel (g).

4.8.3. Teor de glicerina livre

A glicerina é o principal resíduo no biodiesel bruto. É indesejável no motor, por causar problemas de entupimento de bicos injetores do motor e separação nos tanques de estocagem. Isso ocorre porque a glicerina é basicamente insolúvel no biodiesel, podendo causar separação de fases, quando presente, ou ser encontrada dispersa em gotículas. Contabilizá-la, portanto, faz-se indispensável para avaliar a eficiência do processo de transesterificação, da remoção de glicerina residual no processo de purificação e, consequentemente, o grau de interação entre os componentes da membrana filtrante e a glicerina (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

As especificações de qualidade da ANP estabelecem valor máximo de 0,02% em massa de glicerina livre presente no biodiesel comercializável e o método de análise recomendado pelo próprio órgão da ANP é o de cromatografia gasosa. Devido à recursos limitados e impossibilidade de realizar a análise por esse método, buscou-se outros procedimentos de análise não-cromatográfica encontrados e aceitos na literatura. O método empregado para a determinação dessa análise foi o da titulação, seguindo o que previamente foi realizado por Albuquerque (2006) e Gomes (2015). Pesou-se 3 g de biodiesel, em triplicata, colocou-se no funil de decantação e adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de ácido sulfúrico 1:4 v/v. Agitou-se a mistura e deixou-se decantar por 10 min. Coletou-se a fração inferior em um Erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g L⁻¹ e deixou-se em repouso por 10 min. Adicionou-se, então, 4 g de bicarbonato de sódio, 1,5 g de iodeto de potássio, agitou-se, e titulou-se com solução de arsenito de sódio 0,1 N até que a coloração marrom escura se tornou alaranjada. Adicionou-se, então, 3 gotas de solução de amido 1% e titulou-se novamente, até que a solução se tornou incolor. Anotou-se o valor total gasto do titulante. Por fim, fez-se uma determinação em branco, colocando-se 25 mL da solução de periodato de sódio em um Erlenmeyer, sem adição

de biodiesel e realizou-se novamente as etapas de se adicionar 4 g de bicarbonato de sódio, 1,5 g de iodeto de potássio, agitar e titular rapidamente com arsenito de sódio até coloração laranja, adicionando-se, então, 3 gotas de solução de amido 1% e titulando-se novamente, até a solução se tornar incolor. O valor de titulante gasto nessa última etapa foi o V_b , referente ao branco. Aplicou-se na Equação 7 os valores encontrados para se determinar a glicerina livre, em porcentagem.

$$\text{Glicerina livre (\%)} = \frac{(V_b - V_t) \times T \times N}{m} \times f \quad (7)$$

Onde:

m = massa da amostra de biodiesel;

V_b = volume gasto com a titulação do branco (mL);

V_t = volume gasto com a titulação da amostra de biodiesel (mL);

T = Título da solução de arsenito de sódio (mg de glicerina mL^{-1});

N = normalidade da solução de arsenito de sódio;

f = fator de diluição: se não houver diluição durante a análise, $f = 1$.

4.8.4. Índice de Refração

O índice de refração foi determinado com o uso de um refratômetro de Abbe de bancada, de modelo WYA. Esse índice é um parâmetro físico que mostra a relação que existe entre a velocidade da luz no ar e na amostra, que no caso é no estado líquido. Nesse caso o índice de refração foi usado com o objetivo de avaliar se há mudança no mesmo após o biodiesel bruto ser filtrado.

Conectou-se o refratômetro a um sistema com circulação de água oriundo de um banho termostatizado com temperatura controlada em 20 °C. Após calibração do aparelho com água destilada, seguindo instruções do manual, pingou-se uma gota do líquido de interesse e leu-se o valor de índice de refração fornecido diretamente pelo aparelho. Limpou-se a superfície onde as gotas são depositadas com uma solução de álcool etílico e éter (1:1) e depois novas leituras foram realizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS

5.1.1. Regeneração

Durante o processo de regeneração e de acordo com as condições que foram usadas ocorre a perda de massa. Nas condições ácidas em que os resíduos lignocelulósicos são submetidos, grande parte das regiões amorfas de celulose são degradadas, o que contribui para

aumentar a perda de massa (FENGEL; WEGENER, 1984). Dessa forma foi importante avaliar o rendimento do processo, e os dados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Rendimento do processo de modificação das fibras de bagaço de cana e casca de soja por regeneração.

Fibras Regeneradas	Rendimento
Bagaço de cana 28 mesh	68,1%
Bagaço de cana 35 mesh	30,2%
Casca de soja 28 mesh	44,0%
Casca de soja 35 mesh	44,4%

Fonte: A autora.

Analizando-se os dados da Tabela 4 observa-se que o bagaço de cana bruto se encontra majoritariamente na forma de fibras e a casca de soja, em particulados menores. Por conta disso, a casca de soja é, provavelmente, mais susceptível à desestruturação durante a regeneração, quando comparada ao bagaço de cana. No entanto, ao se usar uma fibra de bagaço de 35 mesh a perda de massa foi mais significativa do que para outras amostras.

5.1.2. Carboximetilação

Outro tratamento usado para modificar as fibras de bagaço e casca de soja foi a carboximetilação. Os dados de rendimento são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Rendimento do processo de modificação das fibras de bagaço de cana e casca de soja por carboximetilação.

Fibras Carboximetiladas	Rendimento
Bagaço de cana 28 mesh	35,4%
Bagaço de cana 35 mesh	114,5%
Casca de soja 28 mesh	135,3%
Casca de soja 35 mesh	136,1%

Fonte: A autora.

O valor encontrado para as fibras de bagaço de cana com granulometria de 28 mesh deve ser desconsiderado para métodos comparativos de rendimento, uma vez que a proporção de água e álcool usada na etapa de promover a purificação não foi a mesma usada para as outras amostras, devido a um erro de procedimento, o que acabou aumentando a perda em massa. No entanto, como a massa final obtida de bagaço carboximetilado foi suficiente para fabricar as

membranas e as mesmas apresentaram bons resultados de filtração, não foi necessário fazer nova carboximetilação do bagaço de cana 28 mesh.

Em todos os casos restantes em que se manteve as mesmas condições de precipitação, as massas obtidas de resíduos modificados foram maiores do que as massas de partida. Ressalta-se que na reação de carboximetilação, para cada grupo hidroxila (-OH), um átomo de hidrogênio é retirado e um grupo ($-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) é adicionado devido a pré-etapa de neutralização do ácido monocloro acético com o carbonato de sódio. No entanto, frações moleculares de menor massa e mais substituídas podem solubilizar durante a reação. Logo, ao mesmo tempo em que ocorre ganho de massa também ocorre perda, totalizando, nesse caso, um balanço positivo.

A casca de soja, assim como ocorrido no processo de regeneração, se mostrou mais suscetível à modificação, o que pode ser explicado pelo fato de se encontrarem em particulado e não em fibras, como no caso do bagaço de cana.

Quanto à determinação do conteúdo total de grupos ácidos obtido para cada amostra os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Conteúdo total de grupos ácidos média das amostras de bagaço de cana e casca de soja carboximetiladas com respectivos valores de desvio padrão.

Amostras	Conteúdo Total de Grupos Ácidos (mmol g ⁻¹)	Desvio Padrão (mmol g ⁻¹)
Bagaço de cana 28 mesh	861	34
Bagaço de cana 35 mesh	2089	221
Casca de soja 28 mesh	2172	253
Casca de soja 35 mesh	1845	77

Fonte: A autora.

O maior valor possível para grau de substituição em celulose é 3,0, pois há três grupos hidroxilas por anel de anidroglucose (ASL, MOUSAVI e LABBAFI, 2017). Mas como as fibras e cascas usadas na carboximetilação foram brutas, isso implica que a lignina e polioses também podem ter sofrido carboximetilação (REN, SUN e PENG, 2008; CARVALHO et al., 2011). Dessa forma, os valores para o conteúdo total de grupos ácidos encontrados são apresentados na Tabela 6 e expressam não somente os grupos carboximetilas, mas todos os grupos ácidos presentes nas amostras. A adição de grupos ácidos torna a interação entre filtros e contaminantes do biodiesel mais favorável, por serem polares, e espera-se que contribuam para melhorar a purificação do biodiesel.

A amostra do bagaço de cana de 28 mesh apresentou valor de quantidade total de grupos ácidos discrepante em relação às demais amostras devido ao procedimento de purificação que já foi comentado.

O bagaço de cana de 35 mesh foi, aproximadamente, 2,4 vezes mais carboximetilado que o bagaço de cana de 28 mesh. Já a casca de soja de 28 mesh foi 1,2 vezes mais carboximetilada que a casca de soja de 35 mesh. No entanto, observa-se que, com exceção do bagaço de cana de 28 mesh, os demais resíduos não apresentaram valores de grau de substituição estatisticamente distintos.

5.2. SÍNTESE DE BIODIESEL

O biodiesel foi produzido diversas vezes ao longo da pesquisa, segundo necessidade de quantidade para realização de filtrações e suas consequentes análises. O rendimento de cada síntese, em referência ao óleo vegetal de origem, está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7– Rendimento do processo de síntese de biodiesel.

Síntese de Biodiesel	Rendimento
1	86,2%
2	87,0%
3	83,0%

Fonte: A autora.

O biodiesel bruto 3 apresentou menor rendimento, quando comparado aos demais, que se aproximam dos valores encontrados por Gomes (2015), que utilizou a mesma rota de síntese e obteve rendimento de 87%. Como o método e a rota de síntese foram os mesmos para todos os três processos, o menor rendimento do biodiesel 3 pode ser explicado por pequenas variações na temperatura durante a síntese e por perdas de produto na etapa de separação da fase mais densa (glicerina) e do biodiesel. Quessada et al. (2010), Freitas et al. (2008) e Leite (2011), que também produziram biodiesel por transesterificação do óleo de soja, usando metanol e catalisador básico NaOH, embora em diferentes proporções, obtiveram, respectivamente, valores de rendimento de 94,5%, 75,0% e 95,1%.

5.3. FILTRAÇÃO DO BIODIESEL

Tendo em mãos o tempo gasto para cada filtração e lembrando que para cada amostra foram filtrados 100 mL de biodiesel, e que os filtros tinham 4,8 cm de diâmetro, foi possível

determinar os valores de vazão e fluxo, como apresentados nas Tabelas 8 e 9, a seguir. Os filtros que não permitiram eluição de biodiesel em até 30 min foram desconsiderados.

As filtrações indicadas na Tabela 8 foram realizadas a partir do biodiesel bruto 1.

Tabela 8 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 1 através do filtro comercial e membranas constituídas de CNF e bagaço de cana.

Amostra	Tempo	Vazão	Fluxo
	Filtragem		Permeado
	s	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²
FCP	35	10,29	21429
CNF	10	36,00	75000
CNFB 5-28	21	17,14	35714
CNFB 10-28	15	24,00	50000
CNFB 20-28	18	20,00	41667
CNFB 5-35	20	18,00	37500
CNFB 10-35	123	2,93	6098
CNFB 20-35	20	18,00	37500

Fonte: A autora.

A partir dos dados da Tabela 8 é possível inferir que o tempo de filtragem não variou muito entre os diferentes filtros citados acima, com exceção do filtro de CNF com adição de 10% de fibras de bagaço de cana 35 mesh (CNFB 10-35), que apresentou números discrepantes em relação aos demais. Para essa amostra não há inicialmente, o que justifique o elevado tempo de filtragem, uma vez que com 5% e 20% de fibras de bagaço os tempos de filtragem foram praticamente iguais.

As filtrações indicadas na Tabela 9 foram realizadas a partir do biodiesel bruto 2.

Tabela 9 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 2 através das membranas constituídas de CNF e casca de soja.

Amostra	Tempo		Fluxo Permeado
	Filtragem	Vazão	
	s	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²
CNFS 5-28	28	12,86	26786
CNFS 10-28	13	27,69	57692
CNFS 20-28	5	72,00	150000
CNFS 5-35	27	13,33	27778
CNFS 10-35	12	30,00	62500
CNFS 20-35	11	32,73	68182

Fonte: A autora.

É possível inferir que o tempo de filtragem não variou muito entre os diferentes filtros de CNF e soja. É possível, ainda, observar um padrão em que se observa que, quanto maior a adição em massa de resíduos agroindustriais no filtro, menor foi o tempo de filtragem. Possivelmente, o aumento nas quantidades de fibras de bagaço de cana e casca de soja nas matrizes de CNF faz com que aumente os poros nos filtros. Para confirmar essa hipótese, no entanto, são necessários experimentos adicionais, como a determinação de área superficial e porosidade com ensaios BET e por microscopia eletrônica na região de fratura a frio.

As filtrações indicadas na Tabela 10 foram realizadas a partir do biodiesel bruto 3.

Tabela 10 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 3 através das membranas constituídas de CNF e fibras de bagaço de cana e casca de soja, ambas regeneradas.

Amostra	Tempo		Vazão $L\ h^{-1}$	Fluxo $L\ h^{-1}\ m^{-2}$
	Filtragem	s		
CNFBR 5-28	239		1,51	3138
CNFBR 20-28	48		7,50	15625
CNFBR 5-35	Não filtrou		-	-
CNFBR 20-35	225		1,60	3333
CNFSR 5-28	630		0,57	1190
CNFSR 20-28	95		3,79	7895
CNFSR 5-35	630		0,57	1190
CNFSR 20-35	63		5,71	11905

Fonte: A autora.

Na filtragem feita com membranas constituídas de CNF e resíduos agroindustriais modificados por regeneração, nota-se que a adição de 5% de resíduos teve filtragem mais longa que quando adicionado 20%, seguindo as tendências já observadas anteriormente. Esse dado pode indicar que quando as nanofibras de celulose sedimentam para formar uma membrana e havendo maior quantidade de resíduos agroindustriais, a porosidade provavelmente aumenta, viabilizando o fluxo de biodiesel. Ressalta-se que a membrana CNFBR 5-35 não foi capaz de filtrar os 100 mL de biodiesel em 30 min, sendo, portanto, desconsiderada.

As filtrações indicadas na Tabela 11 a seguir foram realizadas a partir do biodiesel bruto 3.

Tabela 11 – Dados de tempo de filtragem, vazão e fluxo para filtração do biodiesel bruto 3 através das membranas constituídas de CNF e fibras carboximetiladas de bagaço de cana e casca de soja.

Amostra	Tempo Filtragem	Vazão	Fluxo
	S	L h ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²
CNFSC 5-28	Não filtrou	-	-
CNFSC 20-28	Não filtrou	-	-
CNFSC 5-35	Não filtrou	-	-
CNFSC 20-35	Não filtrou	-	-
CNFBC 5-28	1580	0,23	475
CNFBC 20-28	430	0,84	1744
CNFBC 5-35	Não filtrou	-	-
CNFBC 20-35	800	0,45	938

Fonte: A autora.

É possível observar na Tabela 11 que nenhum filtro constituído de soja carboximetilada e CNF foram capazes de promover fluxo do volume total de biodiesel em tempo hábil, assim como ocorreu com o filtro constituído de CNF e 5% de bagaço de cana de 35 mesh carboximetilado. Uma explicação para a não filtração de algumas membranas é um provável efeito de inchamento na presença de água, glicerol e outros componentes, que pode ter causado diminuição ou fechamento dos poros. Como apresentado no item 5.1, no processo de modificação por carboximetilação das fibras de bagaço de cana 28 mesh, a proporção de etanol e água usadas na etapa de precipitação foram invertidas, o que acarretou em menor quantidade total de grupos ácidos. Possivelmente esse menor conteúdo total de grupos ácidos de carboximetilação foi responsável por permitir a filtração de biodiesel no tempo estabelecido para as amostras contendo bagaço de cana carboximetilado de 28 mesh com conteúdo de grupos ácidos de 861 mmol g⁻¹. Esse parâmetro se torna uma referência e evidencia a necessidade de preparar amostras carboximetiladas com menor ou igual inserção de grupos ácidos visando o preparo de membranas filtrantes de biodiesel bruto.

Atadashi et al. (2011) obtiveram a melhor performance de fluxo em seus experimentos com uma membrana cerâmica de poros de 0,2 µm e pressão de 2 bar, obtendo valores de fluxo de 78,4 L h⁻¹ m⁻². Wang et al. (2009), por sua vez, determinaram fluxos de 360, 480 e 675 L h⁻¹ m⁻² pela filtração do biodiesel com membranas cerâmicas de poros de 0,1, 0,2 e 0,6 µm, respectivamente com pressão transmembrana de 1,5 bar. Em comparação a esses valores, os fluxos determinados pela presente pesquisa são, no geral, muito superiores.

Um fato importante a se destacar é que mesmo com baixos tempos de contato entre membrana e biodiesel bruto, os parâmetros de biodiesel filtrado estão de acordo com o que exige a ANP, cujos resultados serão vistos posteriormente. O que evidencia a valoração do uso desses resíduos agroindustriais.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS

5.4.1. Permeabilidade

A análise de permeabilidade é, geralmente realizada com água pura, mantendo o fluxo constante com o tempo. Para os filtros em estudo, a água promoveu inchamento das fibras e entupimento das membranas. Portanto, foi necessário escolher outro fluido puro para realizar a análise. O fluido selecionado foi o etanol.

A permeabilidade foi calculada seguindo a lei de Darcy, pela determinação do coeficiente angular da reta que passa pela origem do gráfico de fluxo permeado *versus* pressão. Antes de expor os valores de permeabilidade encontrados, ressalta-se que a pressão transmembrana do sistema de filtração foi a leitura do manômetro da bomba de vácuo, como indicado em 4.7.1. A pressão verificada em todas as análises não passou de 1 bar, caracterizando o processo como sendo de microfiltração, pela classificação da membrana quanto à força motriz, que segue a classificação representada pela Tabela 12 a seguir.

Tabela 12 – Classificação do processo de separação por membranas quanto à força motriz e diâmetro de poros das membranas.

Processo de filtração	Força Motriz
Microfiltração (MF)	0,5 – 2 bar
Ultrafiltração (UF)	1 – 7 bar
Nanofiltração (NF)	5– 25 bar
Osmose Inversa (OI)	15 – 80 bar

Fonte: CARVALHO (2005).

Os valores de permeabilidade obtidos pela análise estão apresentados na Tabela 13, a seguir e os gráficos de gráfico de fluxo permeado *versus* pressão são mostrados no ANEXO I.

Tabela 13 – Permeabilidade dos filtros.

Filtro	Permeabilidade ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)
FCP	42249,00
CNF	4018,30
CNFB 20-28	81619,00
CNFBR 20-28	87282,00
CNFS 5-28	15209,00
CNFSR 5-28	25955,00
CNFS 5-35	37011,00
CNFSR 5-35	14859,00
CNFB 5-28	43601,00
CNFBC 5-28	940,22
CNFS 20-35	44276,00
CNFSR 20-35	52402,00

Fonte: A autora.

É possível observar que o filtro constituído apenas de nanofibras de celulose apresentou permeabilidade em álcool etílico bem menor que os demais, com exceção do único filtro testado que continha fibras de resíduos modificados por carboximetilação, que apresentou permeabilidade ainda mais baixa. Nota-se, ainda, que quanto maior a adição de um mesmo tipo de resíduo agroindustrial, maior é a permeabilidade, como é o caso das membranas CNFB 20-28 e CNFSR 20-35 cujos valores de permeabilidade são 1,9 e 3,5 vezes maiores, respectivamente, que os filtros de CNFB 5-28 e CNFSR 5-35.

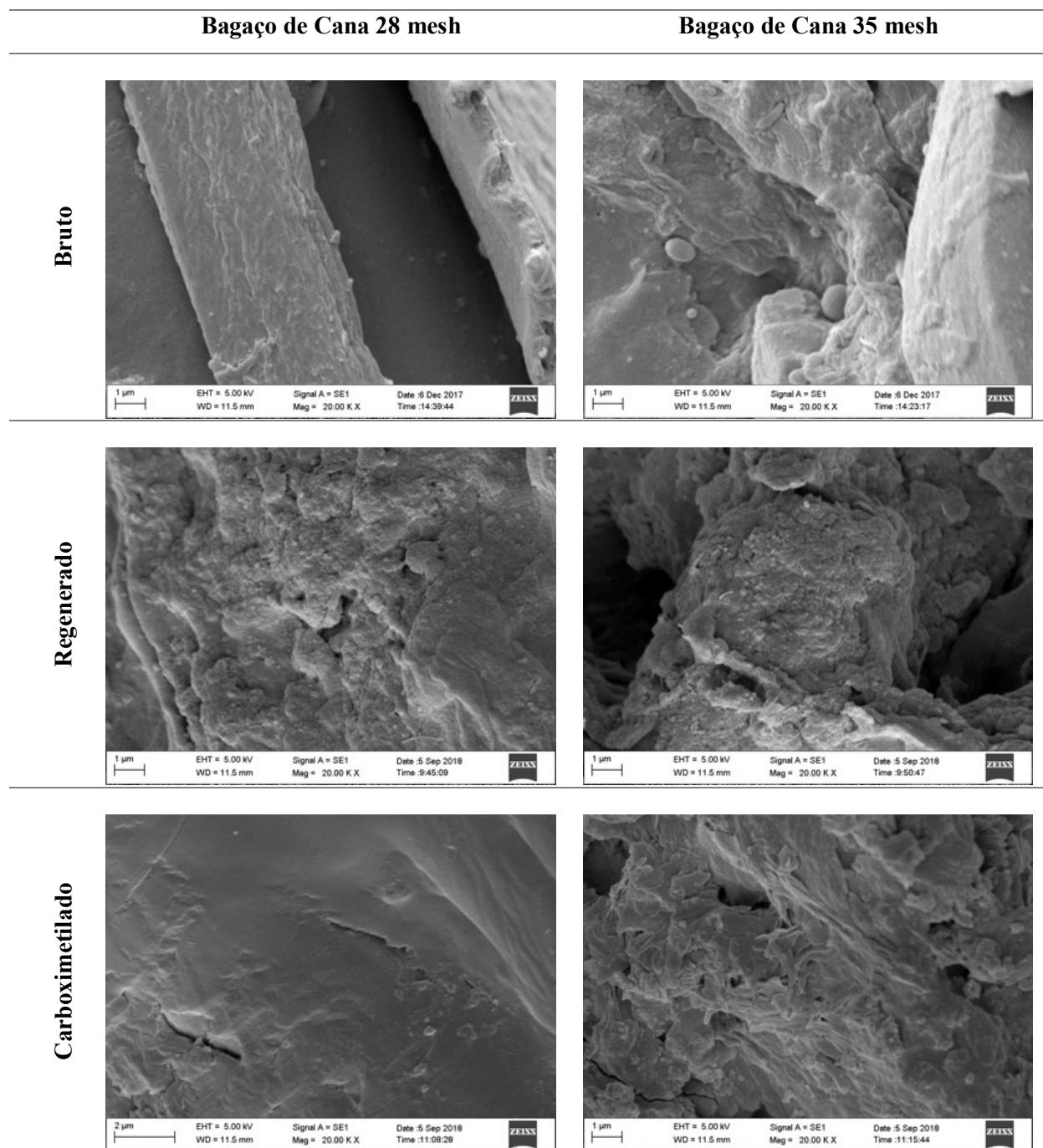
A regeneração, no geral, aumentou a permeabilidade dos filtros, com exceção do filtro composto de nanofibras de celulose e 5% de casca de soja de 35 mesh, que decresceu o valor de permeabilidade com a modificação de regeneração. A carboximetilação, por sua vez, reduziu drasticamente a permeabilidade do filtro, como mencionado acima.

Comparando os valores obtidos pela permeabilidade em etanol com aqueles encontrados em literatura para permeabilidade hidráulica, Alves et al. (2013) obteve valores de fluxo permeado de $123,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e $609,1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para microfiltração através de membranas com aberturas de poros de $0,22$ e $0,30 \mu\text{m}$, respectivamente, sob pressão de 1 bar. O maior valor de fluxo obtido por Gomes et al. (2011) foi de $83,6 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ através de um sistema de microfiltração com membranas cerâmicas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sob pressão de 2 bar e temperatura de 60°C . Os valores de fluxos obtidos na presente pesquisa, em sua maioria, são bem elevados quando comparado aos valores de fluxos encontrados em literatura, com um sistema de filtração simples e de baixo custo.

5.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

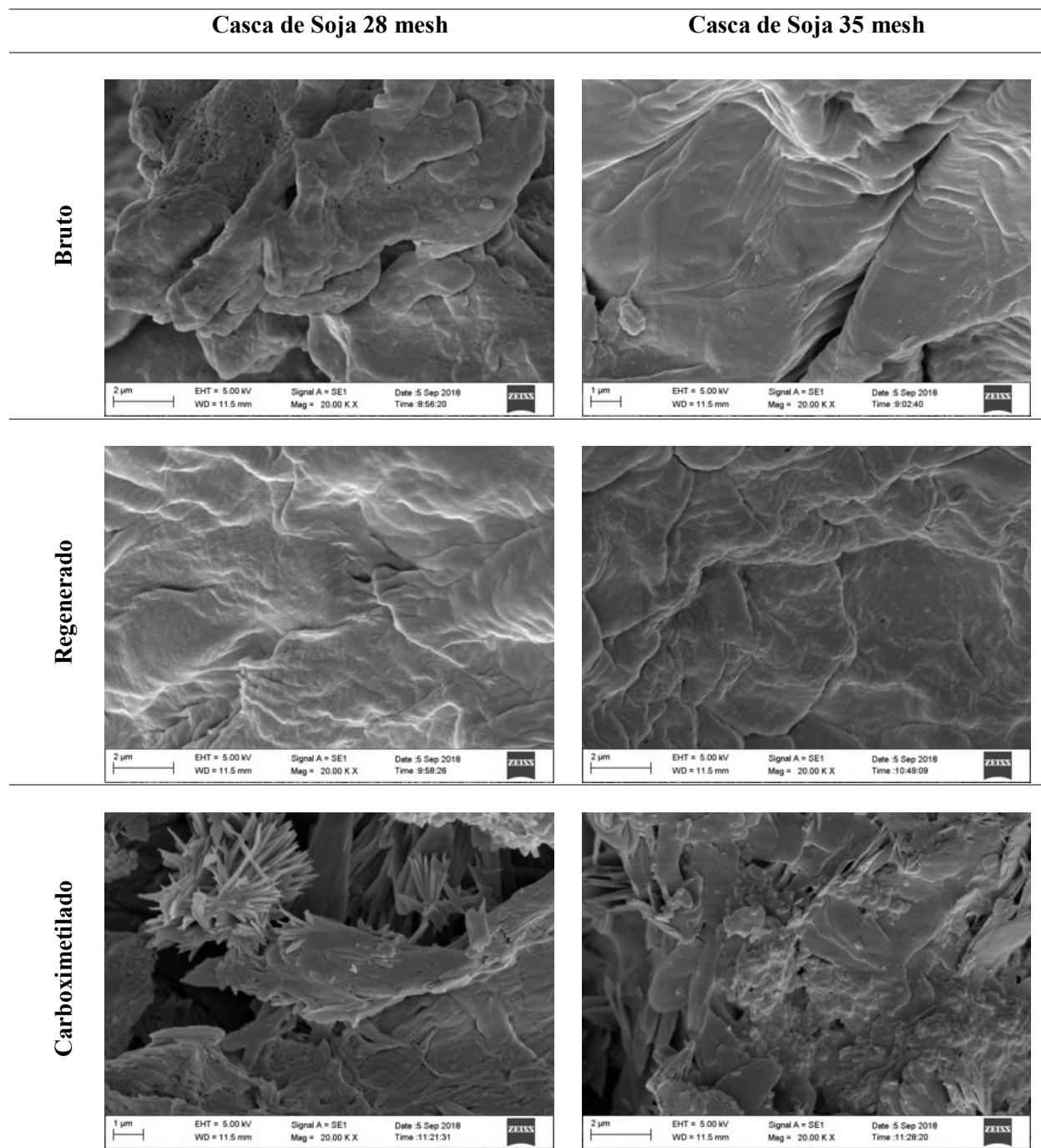
As fibras de bagaço de cana e de casca de soja foram analisadas por MEV tanto em sua forma bruta quanto em sua forma quimicamente modificada, sendo essas modificações por regeneração e carboximetilação. A seguir as Figuras 9 e 10 mostram imagens de MEV para amostras brutas, regeneradas e carboximetiladas. Todas as imagens exibidas apresentam o mesmo valor de aproximação, tornando possível o estudo comparativo.

Figura 9 – Quadro comparativo de imagens de MEV das fibras de bagaço de cana em suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



Fonte: A autora.

Figura 10 – Quadro comparativo de imagens de MEV das fibras de casca de soja em suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



Fonte: A autora.

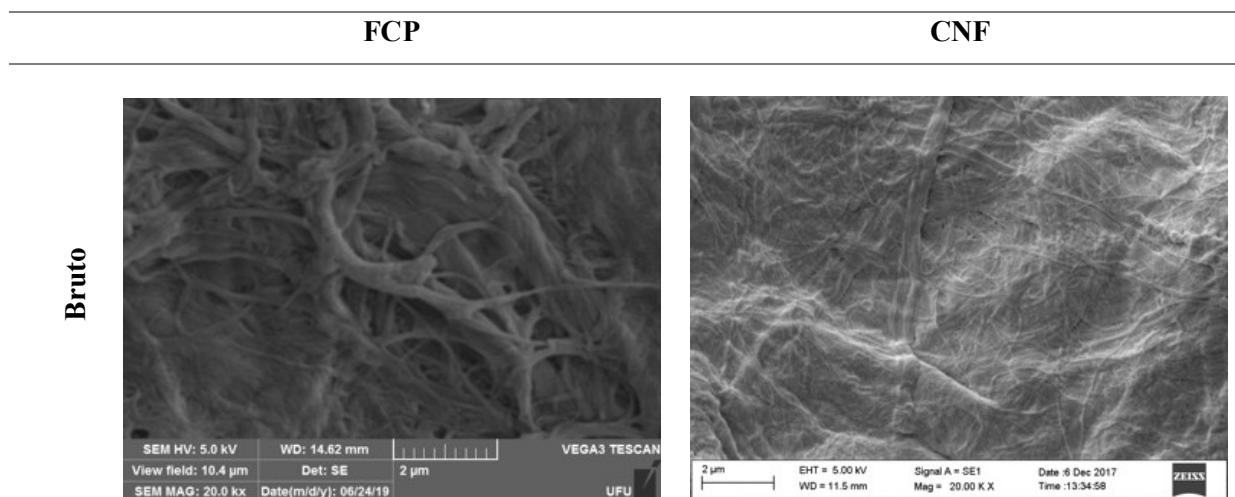
É possível perceber pelas imagens apresentadas nas Figuras 9 e 10 que as amostras regeneradas e carboximetiladas apresentam mudança visual nas superfícies das mesmas, mostrando que modificação química nos resíduos ocorreu. Nas fibras brutas é possível observar um padrão de organização, que tem a tendência de se perder com as modificações. A modificação por regeneração foi mais perceptível para as fibras de bagaço de cana do que para as cascas de soja. Ressalta-se que devido ao método empregado para se fazer a

regeneração, inicialmente ocorre solubilização parcial da amostra com posterior precipitação em água gelada.

As fibras de casca de soja carboximetiladas, diferentemente das demais, formaram estruturas pontiagudas, possivelmente devido ao método de carboximetilação ter ocasionado desestruturação dos agregados de fibras, tornando-as mais expostas. A carboximetilação, por sua vez, ocasiona inchamento das fibras e inserção do grupo carboximetila, que contribui para o afastamento entre as cadeias e, com isso, diminui a organização inicial em que se encontravam as fibras vegetais.

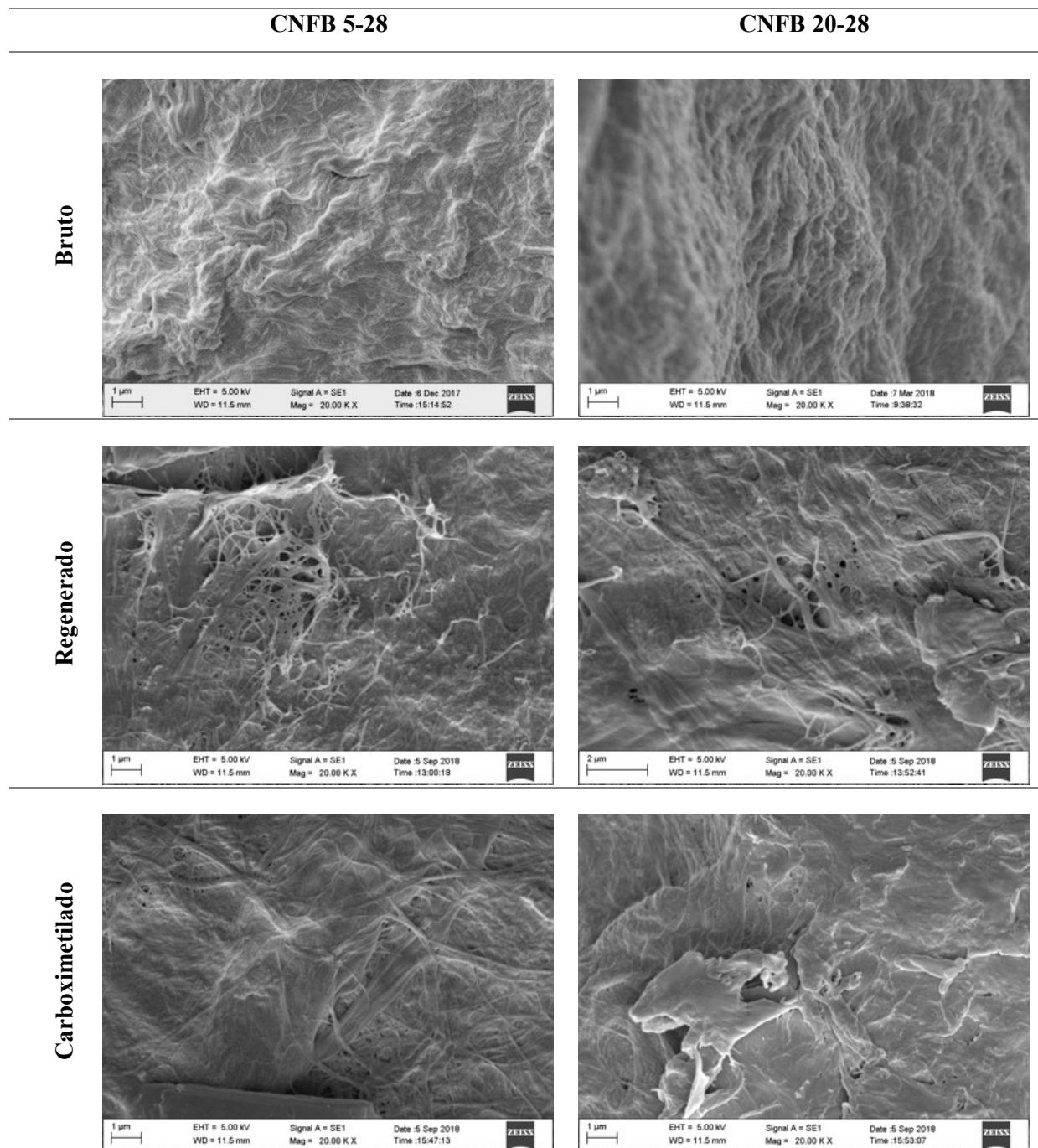
Foram analisados por MEV, também, todos os filtros produzidos com nanofibras de celulose e com adição de resíduos agroindustriais. As imagens são apresentadas nas Figuras de 11 a 15, apresentadas a seguir.

Figura 11 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros de papel comercial e filtro de CNF em magnitude de 20.000x.



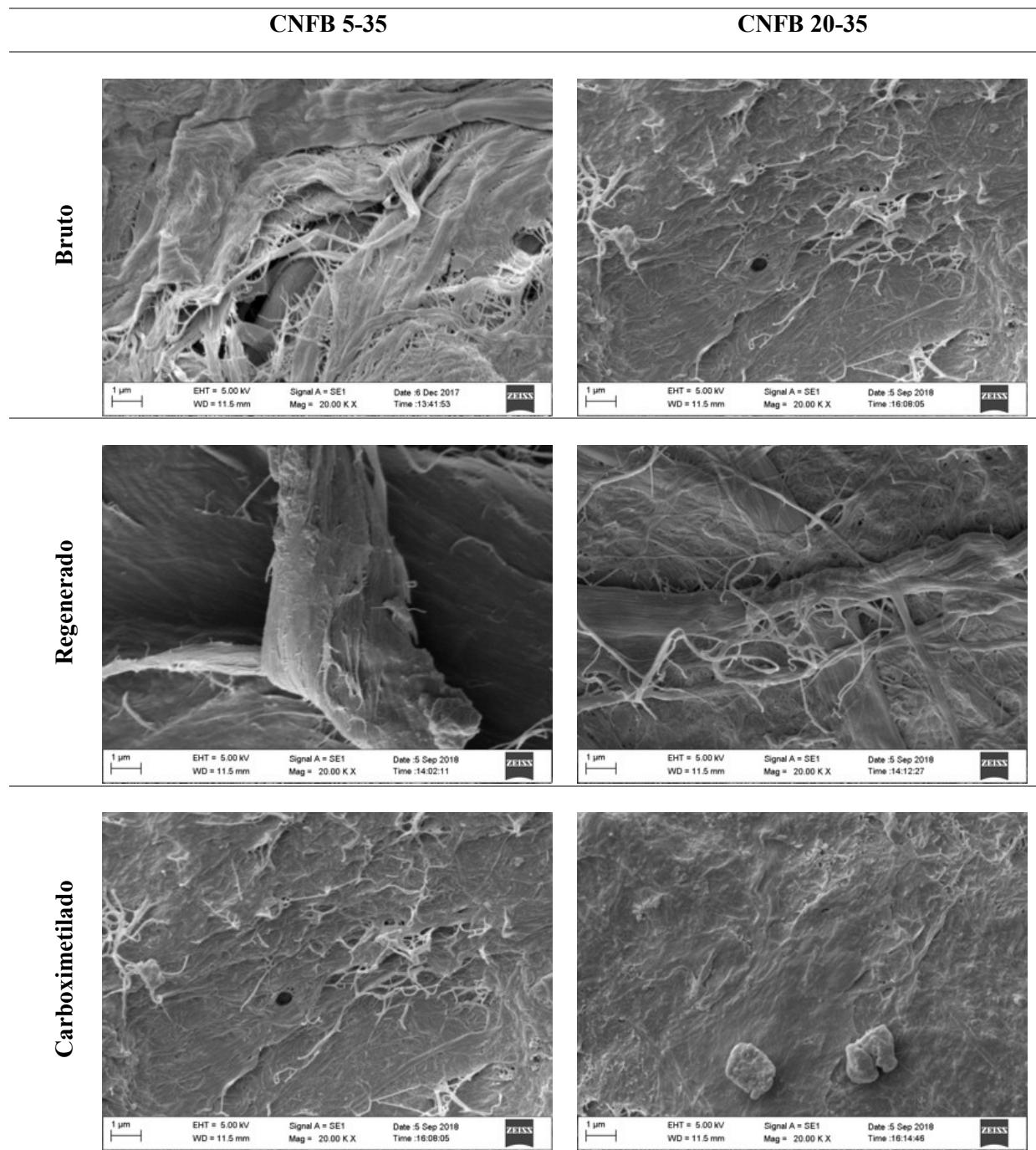
Fonte: A autora.

Figura 12 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



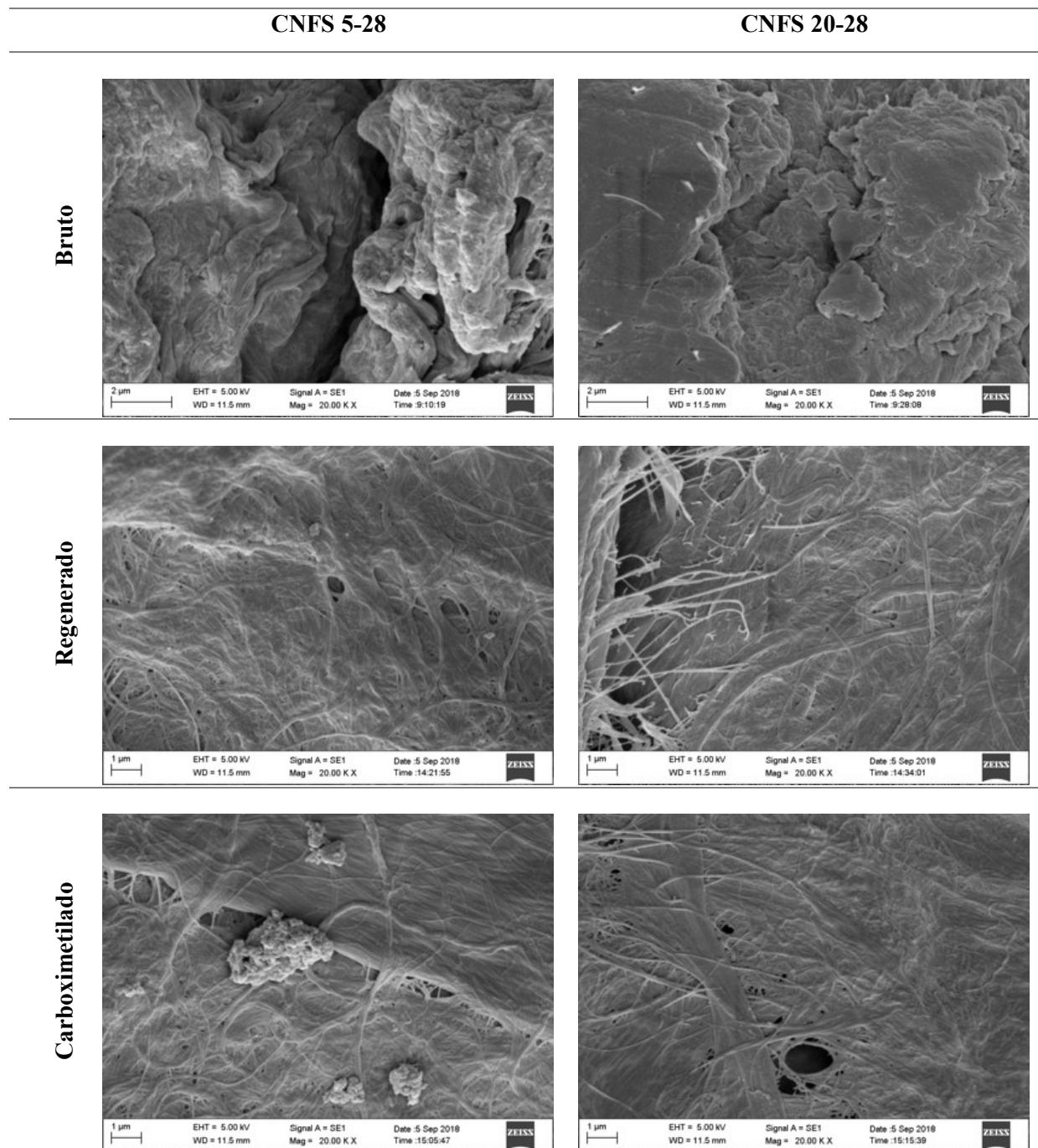
Fonte: A autora.

Figura 13 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



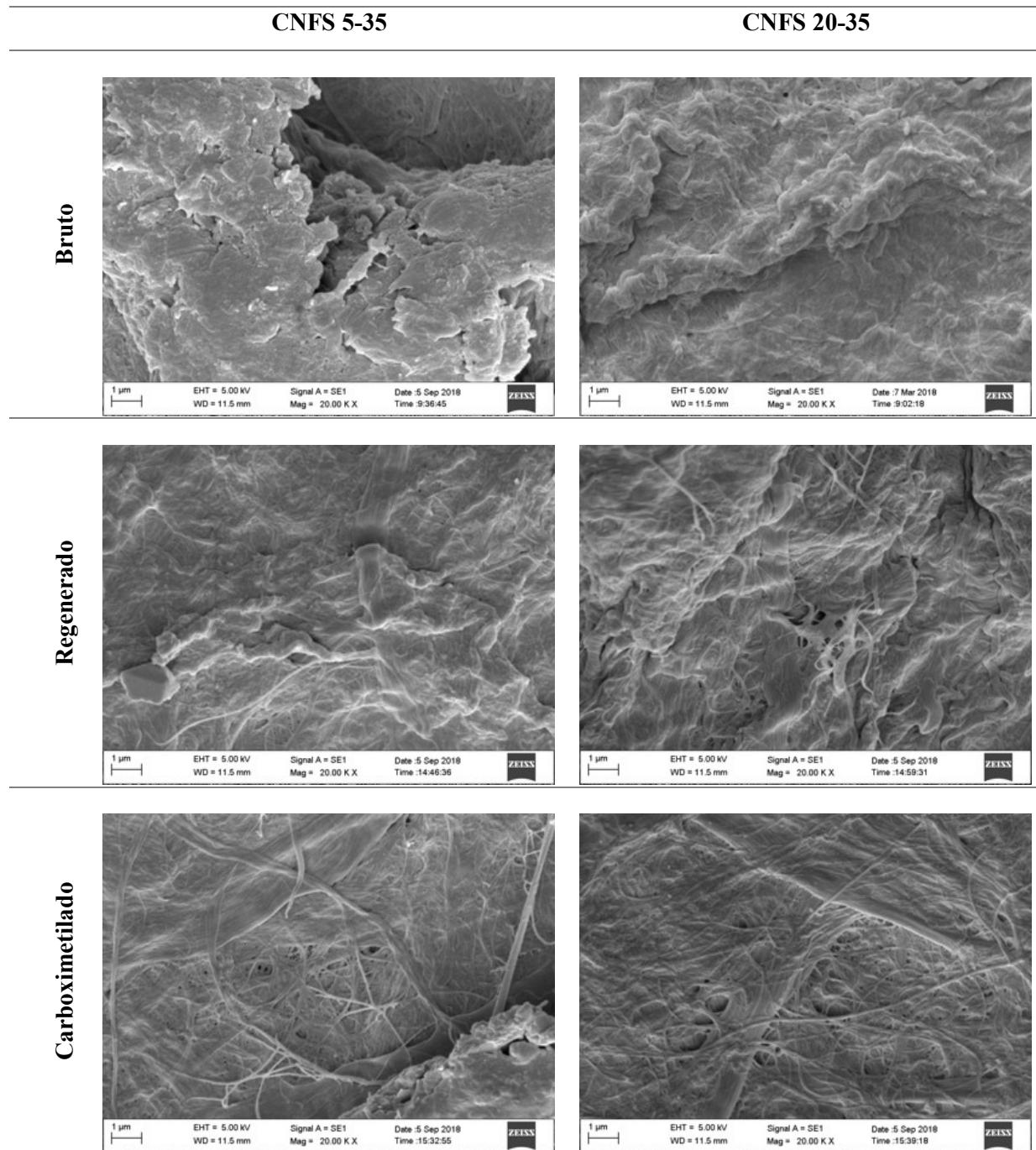
Fonte: A autora.

Figura 14 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



Fonte: A autora.

Figura 15 – Quadro comparativo de imagens de MEV da superfície dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 20.000x.



Fonte: A autora.

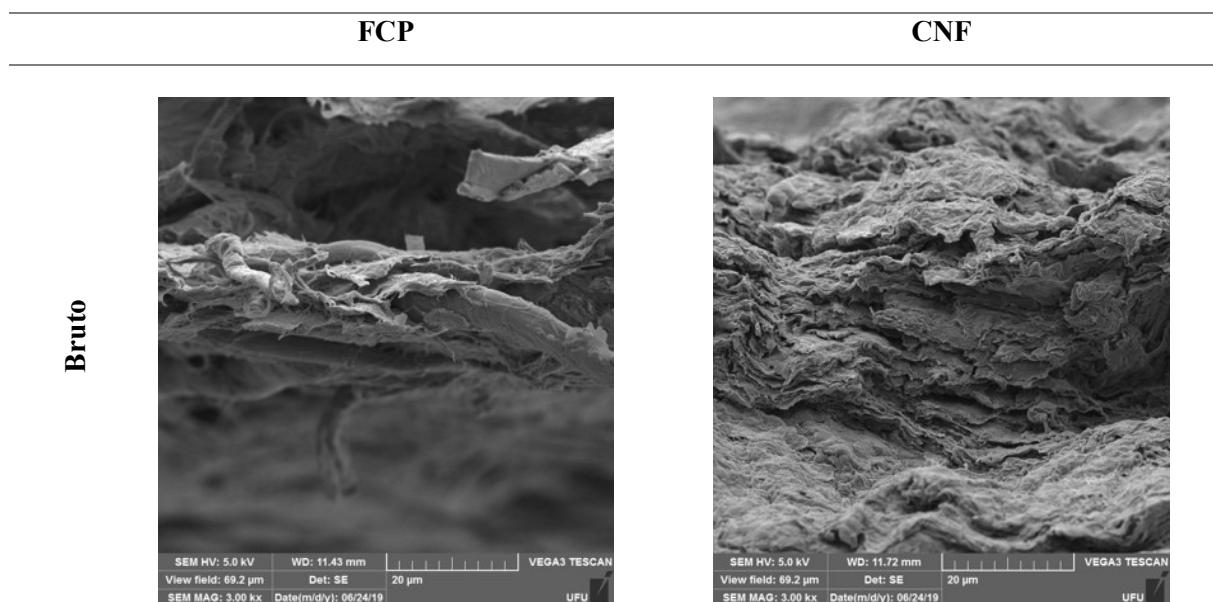
Primeiramente, comparando as imagens superficiais da membrana de filtro comercial com as demais amostras com fibras, fica evidente que as fibras de celulose no FCP, possuem maiores diâmetros quando comparados com os diâmetros oriundos das outras amostras.

É possível visualizar, também, que as modificações químicas mudam a morfologia superficial e percebe-se também uma alteração na organização das superfícies das membranas

produzidas. As ocorrências de mudanças superficiais nas membranas eram esperadas, uma vez que a carboximetilação insere grupos carboximetilas nas superfícies dos filtros, que poderão proporcionar uma melhor interação com as impurezas presentes no biodiesel bruto. Também, da mesma forma, se espera que a regeneração em meio ácido forte promova mudanças químicas e físicas que serão essenciais para melhorar a purificação do biodiesel.

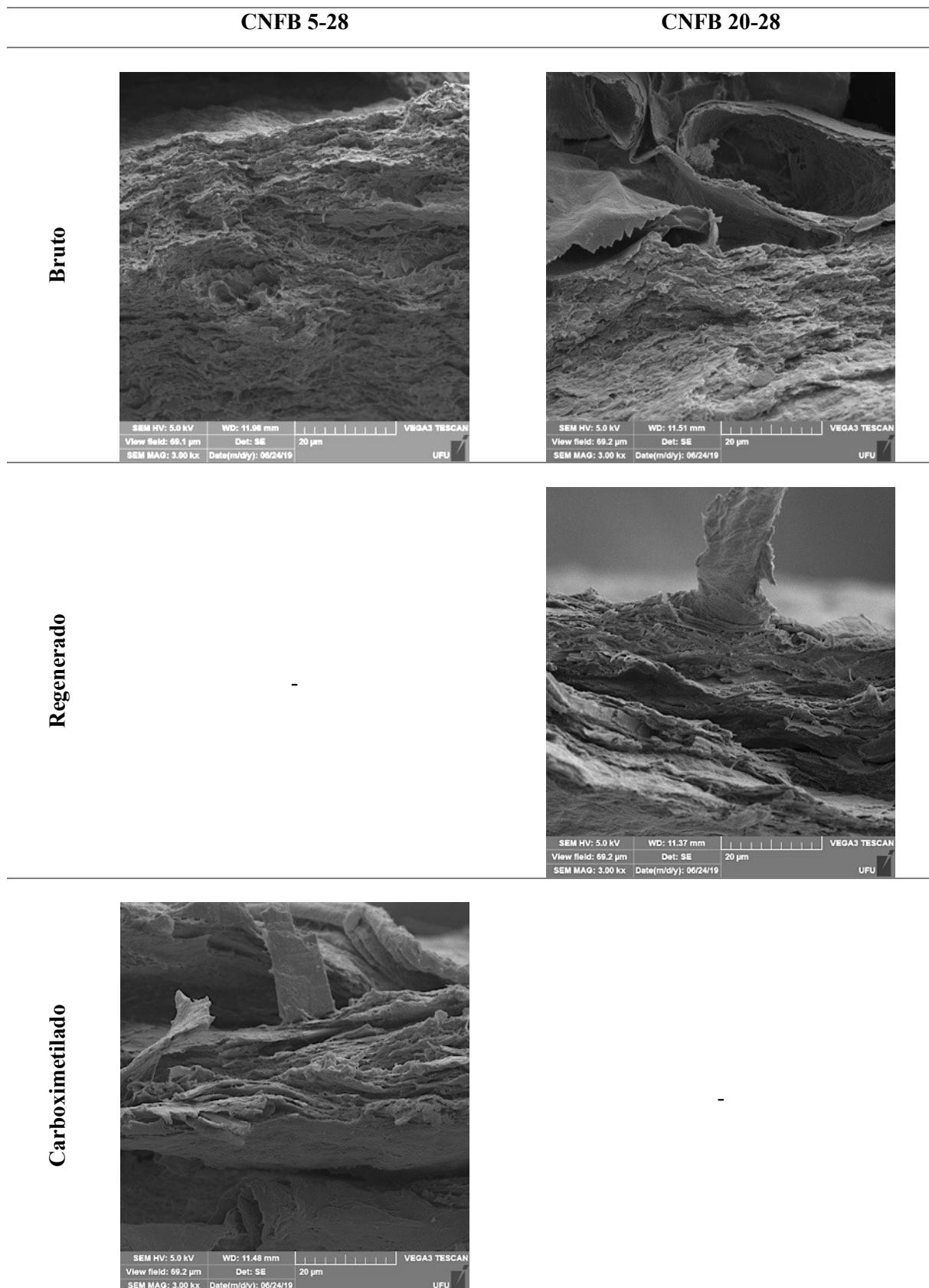
Por fim, para a análise de microscopia eletrônica de varredura, foram selecionados alguns filtros que obtiveram bom desempenho de filtração e remoção de contaminantes para se analisar os seus perfis, na região de fratura à frio. As imagens obtidas por essa análise, em aproximação de 3.000x estão apresentadas a seguir nas figuras 16 a 19.

Figura 16 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros de papel comercial e filtro de CNF em magnitude de 3.000x.



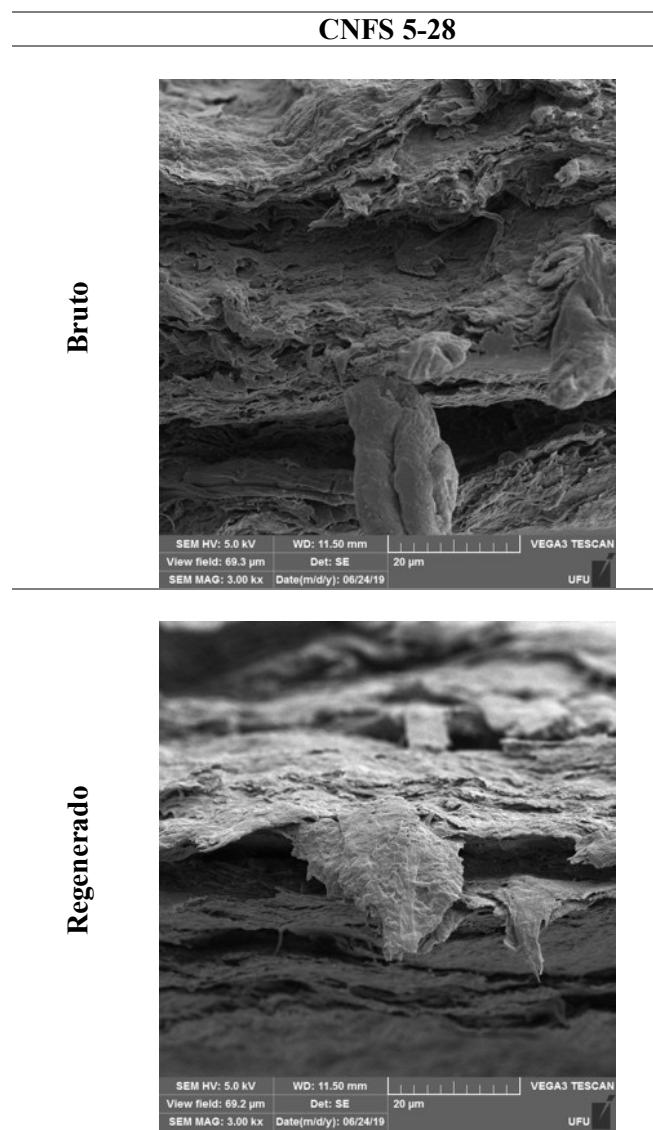
Fonte: A autora.

Figura 17 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e bagaço de cana de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e modificadas em magnitude de 3.000x.



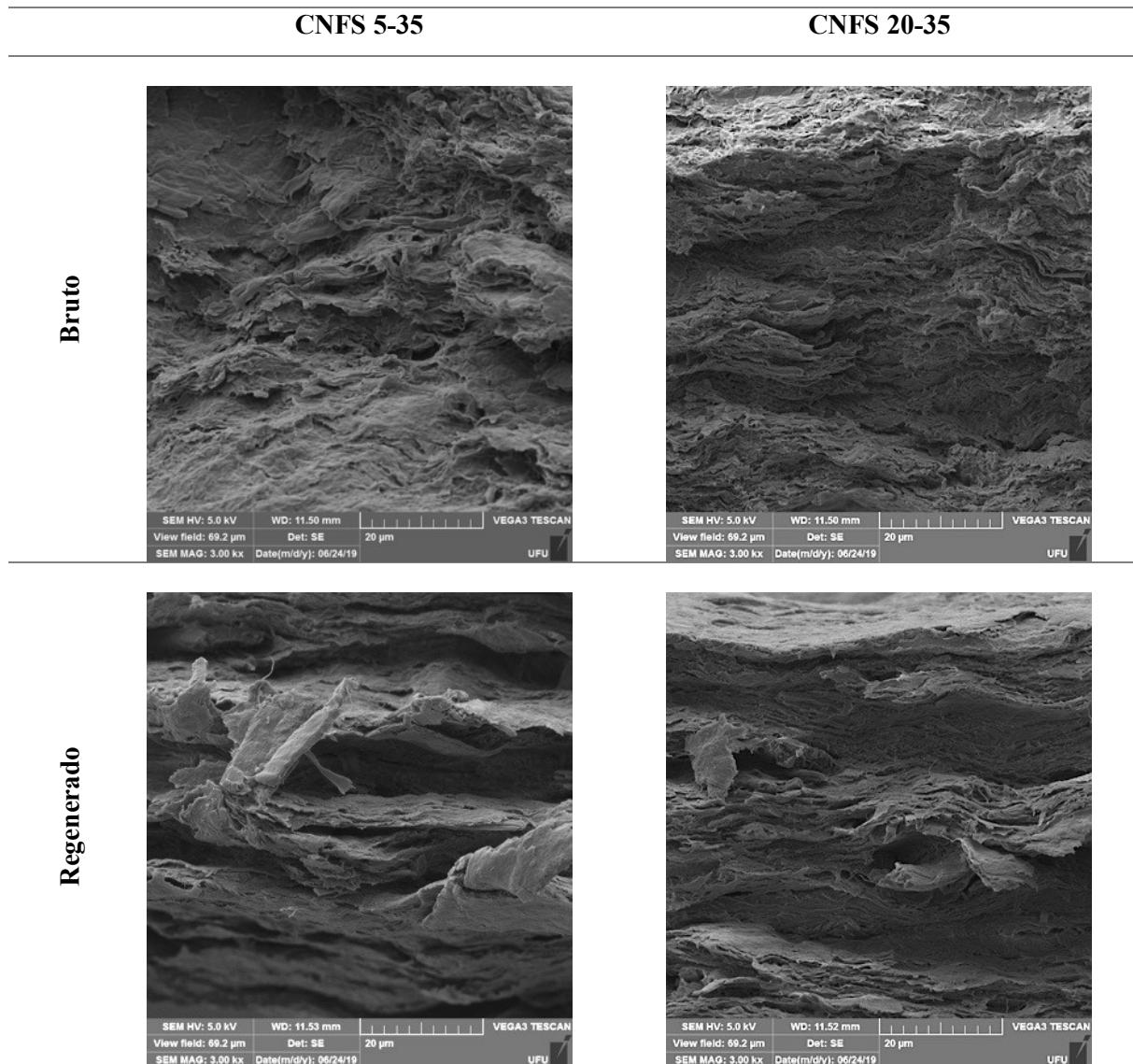
Fonte: A autora.

Figura 18 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e 55% de casca de soja de 28 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e regeneradas em magnitude de 3.000x.



Fonte: A autora.

Figura 19 – Quadro comparativo de imagens de MEV do perfil dos filtros compósitos constituídos de CNF e casca de soja de 35 mesh em diferentes proporções nas suas formas brutas e regeneradas em magnitude de 3.000x.



Fonte: A autora.

É possível inferir através da observação das imagens transversais das membranas que aquelas constituídas de bagaço, em sua forma bruta, apresentam um perfil com homogeneidade de distribuição. Enquanto que as membranas de FCP, CNF, soja bruta e aquelas que foram modificadas quimicamente, apresentam uma deposição em camadas. Ainda, é possível observar que os espaçamentos entre as camadas dos filtros que contém resíduos agroindustriais modificados por regeneração e carboximetilação, é ligeiramente maior que os demais.

Quando se compara diferentes porcentagens de adição do mesmo resíduo, como em CNFS 5-35 e CNFS 20-35, observa-se que a maior adição de resíduos gera um perfil mais compacto, com camadas mais próximas uma da outra.

Quanto à distribuição de porosidade, em todas as imagens, é possível visualizar vazios ao longo do perfil, sejam eles maiores ou menores. A discussão de porosidade por essas imagens, no entanto, é limitada, e será estudada em mais detalhes pela análise de BET.

5.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

Análises de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) foram realizadas para as fibras de bagaço de cana e casca de soja quimicamente modificadas por regeneração e carboximetilação e a porcentagem média, em massa, de determinados elementos presentes nas amostras são apresentadas na Tabela 14, a seguir.

Tabela 14 – Valores obtidos pela análise de EDS, em porcentagem em massa, das fibras de bagaço de cana e casca de soja modificadas quimicamente por regeneração e carboximetilação.

Fibras	C	O	S	Na
Fibra bagaço 28 mesh regenerada	$43,33 \pm 1,31$	$28,64 \pm 1,19$	$0,22 \pm 0,20$	-
Fibra bagaço 35 mesh regenerada	$40,33 \pm 0,74$	$32,17 \pm 0,68$	$0,38 \pm 0,01$	-
Fibra soja 28 mesh regenerada	$42,45 \pm 0,25$	$40,21 \pm 1,32$	$0,20 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,14$
Fibra soja 35 mesh regenerada	$46,53 \pm 1,00$	$28,21 \pm 5,16$	$0,54 \pm 0,15$	-
Fibra bagaço 28 mesh carboximetilada	$38,16 \pm 3,90$	$30,58 \pm 4,10$	-	$2,89 \pm 1,53$
Fibra bagaço 35 mesh carboximetilada	$28,37 \pm 1,14$	$35,88 \pm 2,38$	-	$10,05 \pm 0,58$
Fibra soja 28 mesh carboximetilada	$24,32 \pm 0,92$	$40,42 \pm 2,02$	-	$18,05 \pm 0,68$
Fibra soja 35 mesh carboximetilada	$22,17 \pm 1,60$	$39,24 \pm 1,50$	-	$18,44 \pm 1,27$

Fonte: A autora.

Além dos elementos químicos apresentados na Tabela 14, todas as amostras apresentaram pequenas porcentagens de outros elementos diversos e representativa quantidade de ouro (Au). Essa presença pode ser explicada pelo processo de metalização com ouro que é realizado como parte do processo de preparo das amostras para análise de MEV.

Observando a Tabela 14 é possível notar, além da presença majoritária de elementos carbono (C) e oxigênio (O), a presença do elemento enxofre (S) nas fibras regeneradas e do

elemento sódio (Na) nas fibras carboximetiladas. Como citado anteriormente, no item 4.3.1., no processo de regeneração é usado ácido sulfúrico (H_2SO_4) que apresenta potencial para modificar quimicamente as amostras nas condições em que o ácido foi empregado. No final do processo de regeneração, a fibra é lavada sucessivamente, removendo grande parte desse elemento. Os valores de enxofre encontrados na análise de EDS podem ser provenientes de resíduos da lavagem ou pode indicar uma possível sulfonação da lignina, que deve ser averiguada pela análise de FTIR-ATR (INWOOD, 2014).

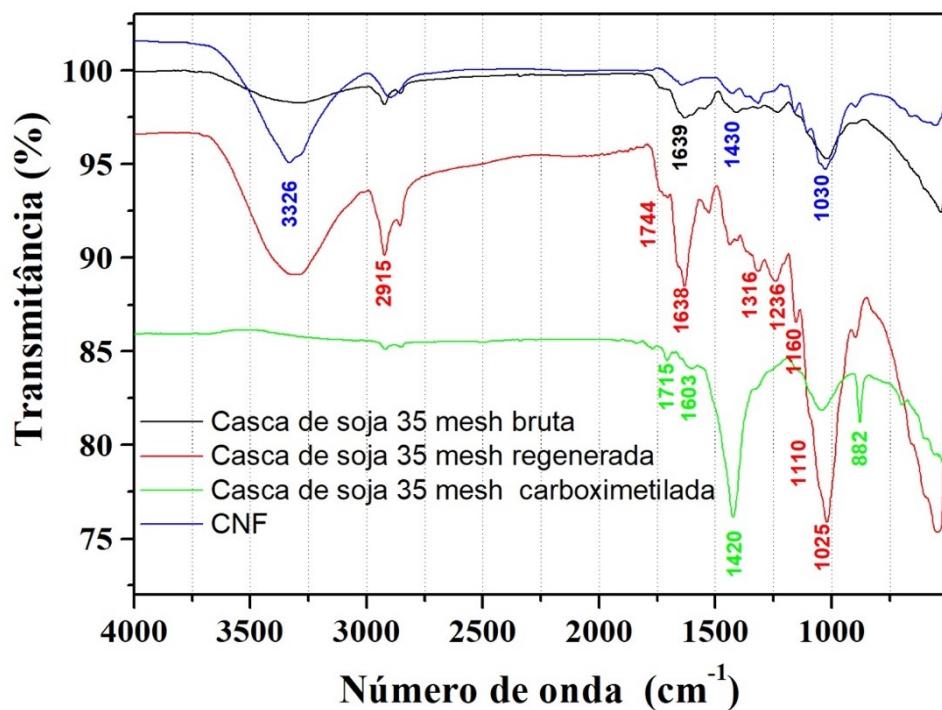
Já no processo de carboximetilação, enunciado no item 4.3.2., um hidrogênio da hidroxila é substituído pelo grupo (-CH₂COO⁻Na⁺), que é o responsável pela presença do elemento sódio nas fibras modificadas. Machado (2000) encontrou 20,1% de presença do elemento sódio em amostras de celulose carboximetiladas obtidas a partir do bagaço de cana de açúcar, indicando que houve inserção do grupo carboximetila na celulose.

O objetivo da análise para a presente pesquisa não foi de quantificar os elementos nas amostras e, sim, de constatar a presença de elementos que sugerem ocorimento das modificações químicas realizadas.

5.4.4. Espectroscopia de infravermelho no modo ATR

Primeiramente, foi promovida a análise de infravermelho das nanofibras de celulose e dos resíduos agroindustriais em suas formas brutas e quimicamente modificadas. A partir dos resultados obtidos, foram gerados gráficos comparando nanofibras de celulose com as fibras brutas, regeneradas e carboximetiladas dos resíduos de casca de soja e bagaço de cana, em diferentes granulometrias.. A seguir, o gráfico comparativo de CNF com as partículas de casca de soja de 35 mesh, em sua forma bruta, carboximetilada e regenerada é apresentado. Os demais são apresentados no ANEXO II

Figura 20 - Gráfico de infravermelho das amostras de CNF e de casca de soja 35 mesh bruta e modificada por regeneração e carboximetilação.



Fonte: A autora.

Além das bandas já citadas anteriormente, em maioria referente à celulose, é possível observar bandas referentes à modificação química por regeneração e carboximetilação e à presença de lignina.

A presença de lignina pode ser inferida nos picos 1316 cm^{-1} , devido ao estiramento e flexão de unidade de siringila e CH_2 , e 1638 cm^{-1} , decorrente do estiramento conjugado de C=O em anéis aromáticos (ALVES, 2011).

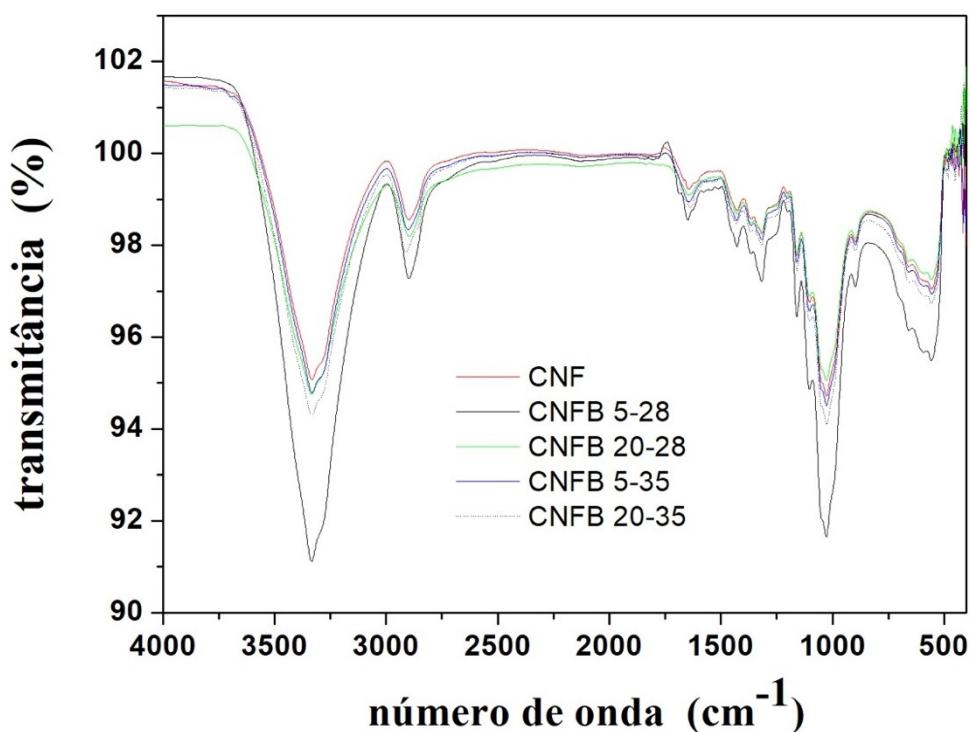
Bandas vibracionais relacionadas aos trechos de carboxilatos (COO^-) assimétricos são observadas em 1603 cm^{-1} , assim como presença de grupos carboxila (COOH) em 1715 cm^{-1} (PARANHOS et al., 2019).

Como sugerido em 5.4.3., ao identificar presença de enxofre nas amostras regeneradas, buscou-se confirmar a hipótese de sulfonação da lignina, analisando o infravermelho. O pico em 1110 cm^{-1} , que se une ao pico de estiramento de C-O , em 1030 cm^{-1} é uma indicação da ocorrência de sulfonação, uma vez que é característico do grupo SO_3 (INWOOD, 2014).

Foram, ainda, realizadas análises de FTIR-ATR nos filtros produzidos com a CNF e os resíduos agroindustriais brutos e quimicamente modificados analisados anteriormente.

A [mostra o espectro de FTIR-ATR do filtro constituído de nanofibras de celulose e dos filtros nos quais foi adicionado bagaço de cana, em diferentes quantidades e granulometrias.

Figura 21 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana bruto em diferentes quantidades e granulometrias.



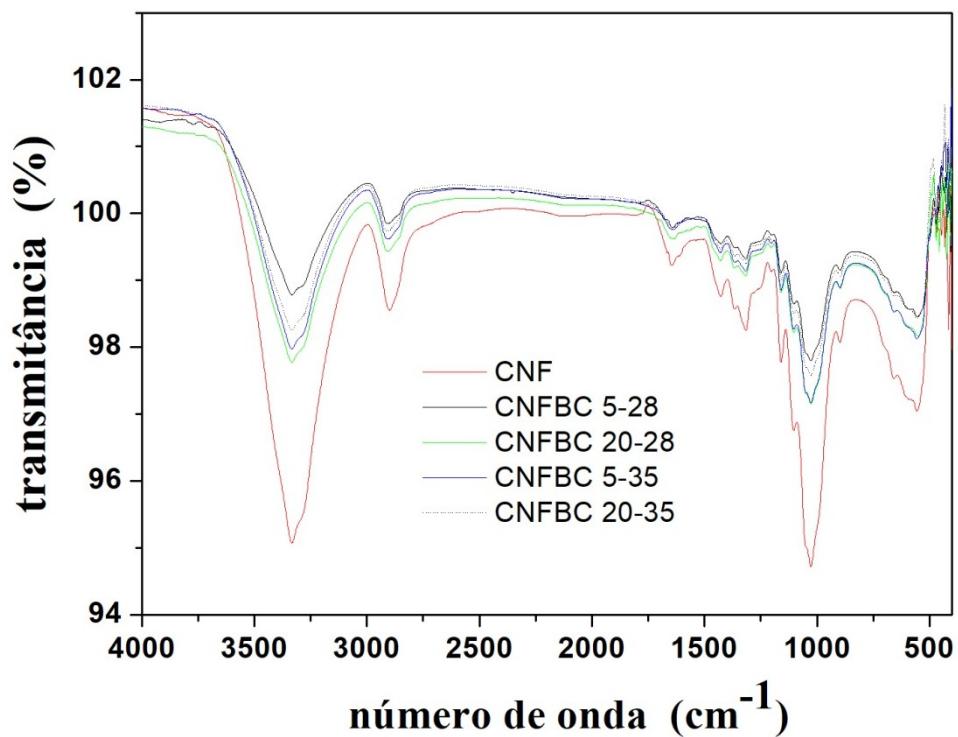
Fonte: A autora.

Analizando o valor do número de onda (cm^{-1}) onde ocorrem os picos e comparando-os com os dados de espectro de infravermelho característicos de materiais lignocelulósicos apresentados por Perrone (2015), é possível avaliar a presença de grupos químicos que são destacados a seguir. O primeiro pico, com número de onda de 3334 cm^{-1} se aproxima do valor encontrado na literatura no intervalo de 3200 a 3500 cm^{-1} , que indica presença de ligação O-H em estiramento nas estruturas centrais de celulose, lignina e hemiceluloses. Outro pico de destaque é o de número de onda 2900 cm^{-1} , atribuído à ligação C-H em estiramento, também presentes nas estruturas centrais de celulose, lignina e hemiceluloses. Destacam-se, ainda, o pico de 1316 cm^{-1} , referente ao estiramento de $-\text{CH}_2$ em celulose, lignina e hemiceluloses e o de 1028 cm^{-1} , referente ao estiramento de C-O em celulose, lignina e hemiceluloses. Por fim, observam-se os picos de 1158 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , sendo ambos atribuídos ao estiramento em C-O-C de ligações β – glicosídicas $\beta(1-4)$. Conclui-se, portanto, que o perfil obtido é típico de materiais lignocelulósicos.

Comparando-se o perfil gerado pelo filtro que contém apenas celulose com os filtros que contém bagaço de cana, não é possível verificar diferenças significativas entre eles, estando os mesmos picos representados em todas as curvas. Possivelmente isso se deve ao fato de que a quantidade de amostra dispersa na matriz na região que foi usada para análise pode ter sido não significativa. Observa-se, ainda, que seria esperado a presença de sinais referentes especificamente a regiões pertencentes a grupos presentes na lignina que, segundo o mesmo autor, estariam localizados em 1426 cm^{-1} , representando a vibração do esqueleto de fenilpropano, e nos picos 1440 , 1510 e 1600 cm^{-1} , que representam a vibração no anel aromático da lignina. Foi possível observar um pico discreto em 1426 cm^{-1} , mas os picos de vibração no anel aromático não foram tão visíveis. No entanto, não se pode afirmar a ausência de lignina, uma vez que esses picos podem estar sobrepostos, dificultando sua visualização.

O mesmo se repetiu para todas as amostras analisadas e seus gráficos estão disponíveis nos anexos.

Figura 22 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana carboximetilados em diferentes quantidades e granulometrias.



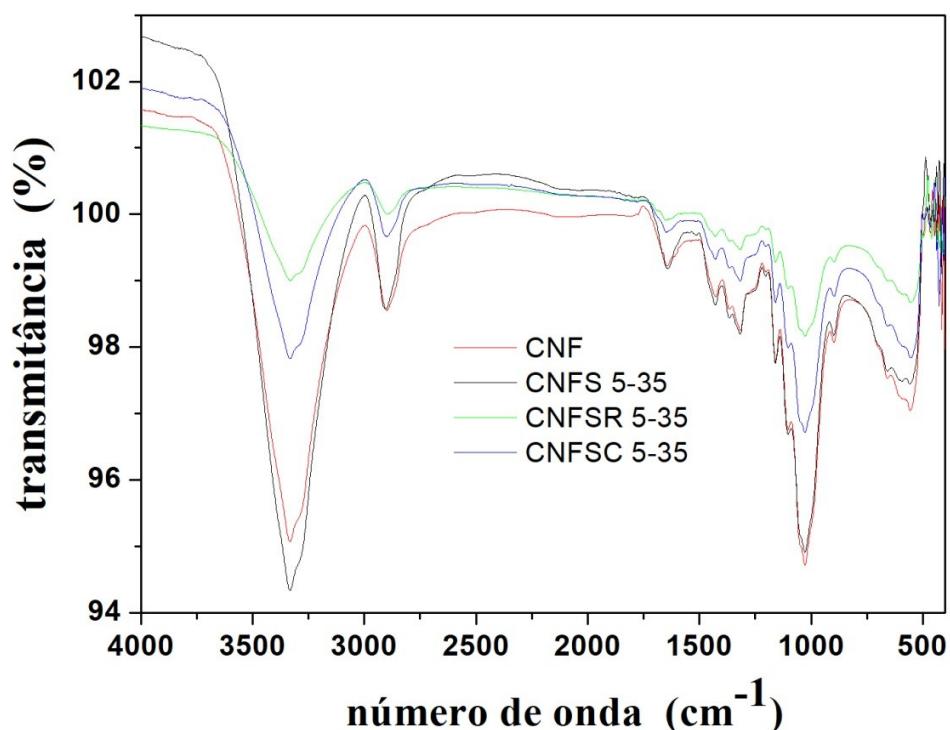
Fonte: A autora.

Assim como ocorreu com as fibras brutas, os filtros constituídos de fibras modificadas não apresentaram espectro com picos significativamente diferentes daqueles obtidos pela curva do filtro constituído apenas de nanofibras de celulose. Com a carboximetilação, é

inserido um grupo $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ na estrutura da celulose. Inserida nesse grupo está a ligação carbonila ($\text{C}=\text{O}$), que apresenta pico no infravermelho na faixa de 1650 a 1550 cm^{-1} . Não foi possível, no entanto, visualizar esse pico nas amostras carboximetiladas apresentadas no gráfico acima. Isso se justifica, possivelmente, devido ao grau de modificação via carboximetilação que foi feita em condições reacionais para fazer uma modificação superficial, evitando, assim, a solubilidade das fibras.

Os filtros foram produzidos com um diâmetro de 4,2 cm e para as análises de infravermelho foi coletada uma amostra de cada filtro com área de diâmetro de 0,4 cm. Como os filtros produzidos não apresentam distribuição de seus constituintes de forma uniforme e homogênea pode haver variação nas quantidades e proporções de CNF e resíduos em cada amostra coletada para análise. O infravermelho é uma análise que gera resultados proporcionais à massa presente. Então pode acontecer de ter amostras abrangendo partes da membrana que são mais espessas ou mais finas, gerando maior absorção ou o oposto. Para fazer uma análise que independa da concentração, divide-se os valores de transmitância de diferentes picos dentro do mesmo espectro, como mostrado a seguir.

Figura 23 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e 5% de casca de soja 35 mesh bruta e modificada por regeneração e carboximetilação.



Fonte: A autora.

Utilizou-se o pico de estiramento da ligação C-H, em 2900 cm^{-1} , e da ligação C-C em estiramento assimétrico, em 1158 cm^{-1} , para obter a relação entre as bandas independente da concentração. As relações entre os picos de CNF, CNFS 5-35, CNFSR 5-35 e CNFSC 5-35 foram, respectivamente, de 1,008, 1,009, 1,007, 1,010. Utilizou-se, ainda, o pico de estiramento da hidroxila, em 3332 cm^{-1} , e da ligação carbonila, 1600 cm^{-1} , para obter uma segunda relação independente de concentração. As relações entre os picos de CNF, CNFS 5-35, CNFSR 5-35 e CNFSC 5-35 dessa vez foram, respectivamente, de 0,956, 0,950, 0,990, 0,980. Nesse caso, os filtros compostos com fibras quimicamente modificadas apresentam relação levemente mais elevada que os filtros constituídos de fibras brutas e de apenas CNF. No entanto, todos os valores são próximos à unidade (1,0), com pequenas diferenças que não são suficientes para serem consideradas a nível de discussão. Isso indica que, independentemente da concentração, não foi possível analisar diferença entre eles.

É importante ressaltar que, teoricamente, o filtro CNF possui apenas celulose, enquanto a adição de resíduos agroindustriais traz a presença de celulose e de outros componentes, como lignina, hemiceluloses, grupos advindos das modificações, dentre outros.

Ressalta-se, ainda, que na composição dos filtros a adição máxima de resíduos é de apenas 20%, ou seja, de 0,24 g de resíduo em 1,2 g de celulose, sendo essa predominância de celulose a provável responsável pelo perfil obtido nessa análise, não permitindo a visualização de componentes presentes em menor quantidade. Portanto, a análise de infravermelho das membranas foi importante para comprovar a presença da celulose, mas não foi eficiente em mostrar as adições de grupos químicos com a presença dos resíduos brutos e modificados.

No ANEXO II encontram-se os gráficos restantes de FTIR.

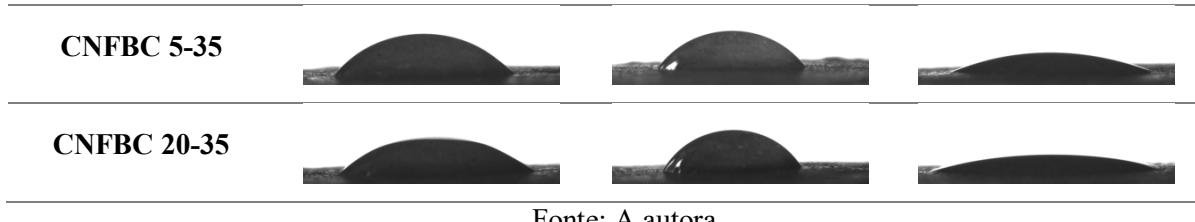
5.4.5. Ângulo de contato

Na primeira etapa da análise de ângulo de contato, os filtros contendo CNF e amostras de resíduos agroindustriais quimicamente modificados foram submetidos à análise de ângulo de contato com os líquidos água ultrapura, dimetilformamida e etileno-glicol. As imagens registradas nessa mesma análise são apresentadas na Figura 24. Os valores obtidos e seus respectivos valores de desvio padrão são apresentados na Tabela 15.

Figura 24 – Quadro comparativo de imagens obtidas pela análise de ângulo de contato através do molhamento de membranas constituídas de CNF e diferentes quantidades e granulometrias de bagaço de cana e casca de soja, ambos modificados por carboximetilação e regeneração, pelos líquidos água ultra pura, dimetilformamida e etilenoglicol.

Filtro	Água ultra pura	Etileno-Glicol	Dimetilformamida
CNF			
CNFBR 5-28			
CNFBR 20-28			
CNFBR 5-35			
CNFBR 20-35			
CNFSR 5-28			
CNFSR 20-28			
CNFSR 5-35			
CNFSR 20-35			
CNFSC 5-28			
CNFSC 20-28			
CNFSC 5-35			
CNFSC 20-35			
CNFBC 5-28			
CNFBC 20-28			

Figura 24 (continuação) – Quadro comparativo de imagens obtidas pela análise de ângulo de contato através do molhamento de membranas constituídas de CNF e diferentes quantidades e granulometrias de bagaço de cana e casca de soja, ambos modificados por carboximetilação e regeneração, pelos líquidos água ultra pura, dimetilformamida e etilenoglicol.



Fonte: A autora.

Tabela 15– Dados de ângulos de contato médios com seus respectivos desvios padrão obtidos para os líquidos água ultra pura, dimetilformamida e etileno glicol.

Filtro	Água ultra pura		Etileno-Glicol		Dimetilformamida	
	Ângulo Médio	Desvio Padrão	Ângulo Médio	Desvio Padrão	Ângulo Médio	Desvio Padrão
CNF	57,00	0,71	42,14	0,14	17,36	0,66
CNFBR 5-28	42,26	1,16	53,91	3,00	18,12	2,32
CNFBR 20-28	42,91	1,38	55,47	3,40	15,56	2,08
CNFBR 5-35	43,17	1,48	52,77	3,20	18,58	2,79
CNFBR 20-35	49,30	1,11	57,24	0,80	21,83	1,76
CNFSR 5-28	56,40	1,00	58,44	5,29	20,78	0,31
CNFSR 20-28	75,53	1,11	61,17	4,71	16,84	1,42
CNFSR 5-35	74,08	2,72	59,35	2,14	22,91	0,40
CNFSR 20-35	66,65	0,99	62,45	1,35	13,53	0,10
CNFSC 5-28	48,82	0,78	58,00	0,88	15,40	0,82
CNFSC 20-28	36,57	2,08	54,45	1,92	14,61	0,38
CNFSC 5-35	35,17	1,69	57,25	0,66	14,77	2,15
CNFSC 20-35	40,86	1,39	61,43	0,48	12,13	0,65
CNFBC 5-28	40,01	0,64	58,43	3,02	13,93	1,29
CNFBC 20-28	50,79	1,16	53,43	3,53	15,45	0,43
CNFBC 5-35	48,26	1,86	55,71	0,77	23,19	3,49
CNFBC 20-35	53,01	1,59	62,28	3,63	19,14	6,12

Fonte: A autora.

Primeiramente é possível caracterizar o perfil de molhabilidade dos filtros observando o comportamento da gota de água ultrapura. Segundo a Tabela 3, a componente de tensão superficial polar da água (~70%) é maior que a componente dispersiva (~30%), o que deve proporcionar menores ângulos de gota de água sobre superfícies mais hidrofílicas. Isso ocorre já que se há afinidade de interação entre gota e superfície é porque as forças de adesão são maiores do que as de coesão e, assim, o líquido espalha sobre a superfície visando diminuir a tensão superficial, isto é, sua energia de superfície. Uma forma mais simples de perceber isso é que quanto menor for o angulo de contato entre a água e a superfície da membrana, maior será a interação entre eles e maior a polaridade ou hidrofilicidade da superfície da membrana. No entanto, para as membranas compósitos, a dispersão de fibras ligno-celulósicas de bagaço e de casca de soja não são totalmente homogêneas e não possuem superfícies regulares e idênticas, parâmetros esses que podem afetar nos ângulos das gotas com as superfícies sólidas dos compósitos promovendo às vezes uma falta de tendência ao esperado.

A dimetilformamida, por sua vez, segundo a Tabela 3, apresenta características apolares (~87% de sua contribuição é dispersiva). Portanto, quanto menor for o angulo de contato entre a dimetilformamida e a membrana, maior a interação entre eles e maior é a apolaridade ou hidrofobicidade da membrana. Observando as imagens da Figura 24 é possível perceber que há uma maior afinidade das membranas com o líquido dimetilformamida em relação à água ultra pura, indicando que as superfícies das membranas tem maior tendência a serem apolares. É importante ressaltar que, segundo Sampaio (2013) a superfície só é considerada hidrofóbica, se o ângulo de contato for $\geq 90^\circ$.

As membranas são constituídas, majoritariamente de celulose, que são hidrofílicas. Portanto, a adição de resíduos brutos e modificados é a provável responsável por conferir esse caráter com tendência à hidrofobicidade.

É possível, ainda, inferir que os filtros contendo fibras de soja com modificação por regeneração apresentam menor afinidade com a água do que os demais filtros. As análises de EDS (no item 5.4.3) e FTIR (no item 5.4.4) indicaram a possibilidade de ter ocorrido sulfonação durante o processo de regeneração em meio ácido. O esperado, nesse caso, seria que o valor do ângulo de contato fosse menor, já que, segundo Mariano, Kissi e Dufresene (2014), a sulfonação aumenta a hidrofilicidade da superfície da membrana. Uma possível explicação para o comportamento inesperado das fibras de soja na análise de ângulo de contato é que as partículas de casca da soja apresentem teor mais elevado de óleos, que podem ser de sua própria composição ou resíduos provenientes do processamento do grão. No entanto, não se pode afirmar essa hipótese, uma vez que as partículas não foram usadas em

sua forma bruta, e sim quimicamente modificadas. Deve-se levar em consideração, ainda, que o processo de regeneração em meio ácido forte é, de certa forma, agressivo para as fibras de bagaço e cascas de soja, pois chega a solubilizá-las para depois, em água gelada, precipitá-las. Essa reestruturação de tecidos vegetais (fibras e cascas) apresenta uma organização de componentes diferentes daquelas que estava nas matérias primas de partida e ainda não se conhece todas as alterações morfológicas e químicas que a regeneração em meio ácido forte ocasionou nas amostras.

A partir dos ângulos médios encontrados para cada filtro nos diferentes líquidos foi possível calcular a tensão superficial polar ($\gamma_s^p \text{ mJ m}^{-2}$), dispersiva ($\gamma_s^d \text{ mJ m}^{-2}$) e total ($\gamma_s \text{ mJ m}^{-2}$) de cada um dos filtros.

Tabela 16– Dados de energia livre de superfície dos filtros.

Filtro	$\gamma_s^p \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_s^d \text{ mJ m}^{-2}$	$\gamma_s \text{ mJ m}^{-2}$
CNF	27,5	11,3	38,8
CNFBR 5-28	46,3	4,6	50,9
CNFBR 20-28	45,2	4,9	50,1
CNFBR 5-35	45,1	5,0	50,1
CNFBR 20-35	38,8	5,9	44,7
CNFSR 5-28	30,1	8,3	38,4
CNFSR 20-28	10,2	18,4	28,6
CNFSR 5-35	11,9	16,9	28,8
CNFSR 20-35	18,3	12,6	30,9
CNFSC 5-28	38,5	5,9	44,4
CNFSC 20-28	52,3	3,6	55,9
CNFSC 5-35	54,2	3,1	57,3
CNFSC 20-35	48,0	3,8	51,8
CNFBC 5-28	48,8	3,9	52,7
CNFBC 20-28	35,6	7,2	42,8
CNFBC 5-35	40,2	5,6	45,8
CNFBC 20-35	34,3	6,7	41,0

Fonte: A autora.

No ANEXO III encontram-se os gráficos obtidos por análise de ângulo de contato usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida. A partir da Tabela 16 observa-se que para os filtros que contém bagaço regenerado em sua composição, a energia livre de superfície não se altera entre si, porém, há uma pequena diminuição somente quando

se usa 20% de fibras regeneradas de 35 mesh. Nesse caso pode ser visto que para essa amostra houve uma diminuição na componente polar e um pequeno aumento na componente dispersiva, em relação às demais amostras. Comparando-se esse grupo de filtros de bagaço regenerado com o filtro CNF (sem adição de resíduos agroindustriais), nota-se que houve aumento da energia livre de superfície polar e diminuição da componente dispersiva. A energia livre de superfície total aumentou, o que pode favorecer a possibilidade de promover melhores interações entre biodiesel bruto com as superfícies das membranas filtrantes.

De forma similar, os filtros constituídos de casca de soja regenerada evidenciam que o tamanho da granulometria das fibras afeta o processo de regeneração e consequentemente os valores de energia livre de superfície. Em comparação com os bagaços regenerados, as cascas de soja apresentam menor energia livre de superfície, evidenciando que a componente dispersiva aumentou bem mais do que a polar. Uma hipótese explicativa, como já mencionado anteriormente, é a possível presença de óleo na casca de soja, uma substância hidrofóbica.

Para o grupo de filtros de casca de soja carboximetiladas, a modificação química aumentou a energia livre de superfície, em relação ao filtro de CNF. A amostra com 5% de fibras de 28 mesh, no entanto, apresentou menor valor de energia livre de superfície total do que as outras do mesmo grupo. Isso pode ser em consequência da inserção de grupos carboximetilatos de sódio. E também, evidencia-se novamente que as condições reacionais são afetadas pela granulometria das fibras, já que na medida em que se diminui o tamanho das fibras, a lignina e polioses ficam mais expostas e também podem ser carboximetiladas.

Os filtros de bagaço de cana carboximetilados, por sua vez, mostram que houve um aumento da energia livre de superfície total em relação ao filtro de CNF. A amostra CNFBC 5-28 mostrou uma discreta redução da componente apolar da energia livre de superfície, em relação aos outros filtros do mesmo grupo.

Gassan (2000) apresenta os valores de tensão superficial da celulose, da lignina e de alguns açúcares da hemicelulose, estimando, individualmente, suas características de molhabilidade. Segundo o autor, a celulose apresentou energia de superfície total de 35,5 mJ m⁻², a lignina de 37,0 mJ m⁻² e os açúcares, entre 33,0 e 36,5 mJ m⁻².

A membrana de CNF e compósitos de CNF e casca de soja regeneradas apresentaram valores de energia de superfície total próximos ao dos polímeros isolados, tendo os demais filtros apresentado valores superiores. Isso indica que a presença de casca de soja regenerada não contribui para melhorar a interação entre membrana e líquidos mais polares.

Para a segunda parte da análise foi gotejada glicerina pura, biodiesel bruto 2 e biodiesel purificado por CNFSR 5-35 nas membranas, visando observar a interação entre os

filtros e os líquidos citados. A seguir, na Figura 25 e na Tabela 17, são apresentadas as imagens das gotas nas superfícies das membranas e seus valores de ângulo de contato obtidos.

Figura 25 –Imagens obtidas pela análise de ângulo de contato das gotas dos líquidos glicerina, biodiesel bruto 2 e biodiesel purificado com as superfícies das membranas de CNF e compósitas a partir de bagaço de cana e casca de soja, ambos modificados por carboximetilação e regeneração.

Filtro	Glicerina	Biodiesel Bruto	Biodiesel Purificado
FCP			
CNF			
CNFB 20-28			
CNFBR 20-28			
CNFS 5-28			
CNFSR 5-28			
CNFS 5-35			
CNFSR 5-35			
CNFB 5-28			
CNFBC 5-28			
CNFS 20-35			
CNFSR 20-35			

Fonte: A autora.

Tabela 17– Dados de ângulo médio e desvio padrão obtidos pela análise de ângulo de contato para os líquidos glicerina pura, biodiesel bruto 2 e biodiesel purificado.

Filtros	Glicerina pura		Biodiesel Bruto		Biodiesel Purificado	
	Ângulo Médio	Desvio Padrão	Ângulo Médio	Desvio Padrão	Ângulo Médio	Desvio Padrão
FCP	99,14	3,44	31,83	1,64	36,30	0,17
CNF	104,09	2,11	38,59	0,98	27,12	1,12
CNFB 20-28	99,45	1,71	33,99	3,28	36,03	2,68
CNFBR 20-28	107,51	2,20	41,26	2,01	36,95	2,48
CNFS 5-28	108,64	3,35	35,29	3,14	32,88	1,34
CNFSR 5-28	107,51	0,83	40,35	3,29	32,34	1,32
CNFS 5-35	109,18	3,43	36,43	2,49	32,25	2,72
CNFSR 5-35	107,33	3,80	37,23	0,76	36,26	1,64
CNFB 5-28	104,19	4,36	34,64	2,99	34,29	4,32
CNFBC 5-28	107,11	4,54	39,28	1,43	35,89	3,90
CNFS 20-35	113,18	2,49	38,26	0,69	37,71	5,31
CNFSR 20-35	109,20	1,44	42,81	3,80	34,63	2,86

Fonte: A autora.

Pelas imagens e valores de ângulo de contato apresentadas é possível observar que a glicerina apresentou valores elevados de ângulos médios de contato. É interessante lembrar que a glicerina é um líquido que possui maior viscosidade do que o biodiesel, e isso interfere na dinâmica de espalhamento do líquido no filtro. Mas observa-se que a variação de $\sim 14^\circ$ entre CNFB 20-28 e CNFS 20-35 evidencia que as superfícies das membranas interagem diferentemente com o glicerol. A energia dispersiva e polar do glicerol são, respectivamente, 34 mJ m^{-2} e 30 mJ m^{-2} (MANTEL e WIGHTMAN, 1994), indicando que esse líquido interage bem tanto com membranas com tendência de hidrofilicidade quanto de hidrofobicidade.

Exceto para dois filtros (FCP e CNFB 20-28), o biodiesel bruto apresentou maiores valores médios de ângulo de contato quando comparado aos valores médios para o biodiesel purificado. Por ter maior teor de glicerina, água e outros componentes pode se inferir que esses componentes elevam a hidrofilicidade da mistura e assim, como o glicerol, proporcionou maiores valores de ângulos de contato. Isto é reforçado ao observar que para o biodiesel purificado, a ausência ou a extrema diminuição das impurezas fez com que os ângulos de contato diminuíssem. Esses resultados demonstram que os filtros apresentam, em geral, superfícies mais hidrofóbicas.

Os filtros quimicamente modificados apresentaram valores médios de ângulo de contato levemente maior que os demais independentemente da natureza da gota líquida, o que

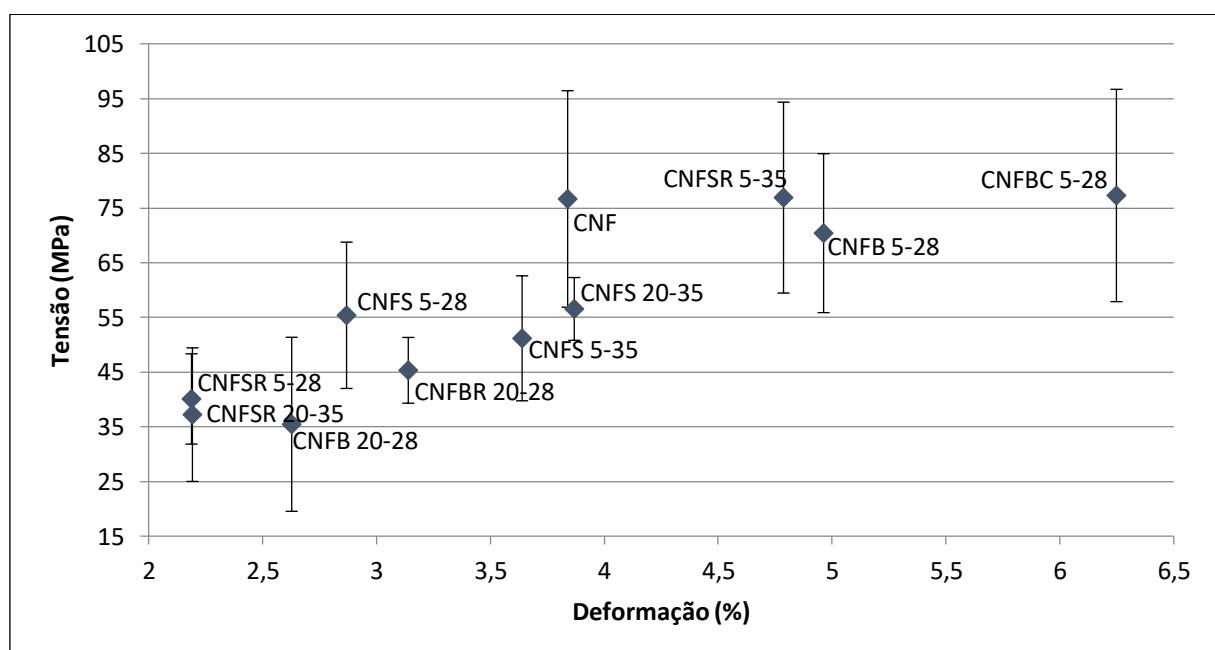
indica uma menor interação com o filtro. Não foi possível identificar diferença evidente entre os filtros constituídos com bagaço de cana e casca de soja brutos.

Outra variável que os filtros precisam apresentar é uma boa resistência mecânica, e para avaliar isso ensaios de tração e deformação foram realizados.

5.4.6. Ensaio Mecânico de Tração e Deformação

As nanofibras de celulose são reconhecidas por suas excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, altas resistências à tração (CORREIA, 2015). Nos filtros produzidos pela presente pesquisa, foram produzidos compósitos, nos quais se adicionou resíduos agroindustriais às matrizes de nanofibras de celulose. Visando avaliar se essa adição de resíduos poderia prejudicar a resistência mecânica dos filtros, foram avaliadas as resistências à deformação, quando submetidos a um esforço de tração, dos filtros constituídos de CNF puro e filtros que receberam adição de resíduos. Os resultados obtidos pelo ensaio são mostrados na Figura 26 a seguir e representam os valores médios de deformação apresentados pelas amostras sob tensão máxima.

Figura 26 – Gráfico de tração (MPa) x deformação (%) máxima gerados pelos valores médios com seus respectivos desvios padrões considerados para 10 análises para cada amostra ensaiada. As amostras foram filtros de CNF e os compósitos de CNF e resíduos agrícolas com e sem modificação química.



Fonte: A autora.

Analizando a Figura 26 é possível observar que as amostras não apresentaram variação significante entre os valores, uma vez que o rompimento dos filtros se deu em média em deformação menor que 0,65 mm/mm. Observa-se, também, que o esforço requerido para causar o rompimento das amostras, em média, é alto, acima de 35 MPa.

Destaca-se os filtros de CNF com adição de 5% de casca de soja de 35 mesh regenerada, 5% de bagaço de cana 28 mesh carboximetilado e 5% de bagaço de cana 28 mesh bruto, que tiveram desempenho muito próximo ao filtro de CNF puro.

Porém, ao se avaliar os desvios padrão nota-se que não há diferença estatística entre as amostras. Isso evidencia que do ponto de vista de resistência mecânica à tração as amostras são consideradas similares, o que implica que a adição dos resíduos agroindustriais não reduziu a resistência mecânica entre os filtros compósitos e destes em relação ao filtro de CNF puro.

Brandão (2013) produziu membranas de acetato de celulose e essas apresentaram valores de resistência à tração e alongamento na ruptura de $46,1 \pm 5$ MPa e $40,5 \pm 15\%$, respectivamente. Cardoso et al. (2012) obteve valores de tensão máxima de $79,62 \pm 13$ MPa e alongamento de $9,11 \pm 2\%$ na ruptura para membrana de quitosana.

Observando esses valores da literatura, então, podemos destacar que os filtros CNF, CNFSR 5-35, CNFB 5-28 e CNFBC 5-28 apresentaram valores de tensão média na ruptura próxima a 77 MPa, refletindo que os filtros compósitos possuem excelentes propriedades mecânicas.

5.4.7. Área Superficial e Porosidade

A área superficial é uma medida que avalia a relação entre a área superficial acessível por unidade de massa do material, enquanto o volume de poros avalia a relação entre o volume acessível dos poros e peso da amostra. O diâmetro médio dos poros vai indicar se a membrana apresenta macroporos, mesoporos ou microporos. Essa classificação é estabelecida pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), que segue as seguintes diretrizes.

Tabela 18 – Classificação de porosidades por diâmetro médio pela IUPAC.

Classificação	d_p
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2 nm – 50 nm
Macroporos	> 50 nm

Fonte: IUPAC (1944).

Os valores de área superficial foram determinados pelo método BET e a técnica BJH foi a responsável por fornecer as informações dos poros do material, sendo elas o volume e o diâmetro dos mesmos. Esses respectivos valores já são reportados pelo software do equipamento após conclusão dos ensaios. Os resultados são mostrados na Tabela 19 e contém os valores obtidos pelo analisador de poros e de área superficial (ASAP).

Tabela 19 – Caracterização morfológica obtida por ASAP.

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	d_p (nm)
CNF	0,1257	0,003014	95,9243
CNFB 5-28	8,9633	0,007837	3,4975
CNFBC 5-28	6,7109	0,005631	3,3562
CNFB 20-28	-	0,000220	-
CNFBR 20-28	0,0546	0,000794	58,2074
CNFS 5-28	0,0214	0,000471	87,9499
CNFSR 5-28	0,1504	0,000170	4,5258
CNFS 5-35	6,7929	0,007492	4,4116
CNFSR 5-35	11,5802	0,010342	3,5722
CNFS 20-35	3,5430	0,004050	4,5726
CNFSR 20-35	5,3895	0,006405	4,7538

Fonte: Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Primeiramente é possível observar que as porosidades das membranas de CNF, CNFBR 20-28 e CNFS 5-28 são classificadas como macro porosidades, enquanto todos os outros poros são classificados como mesoporos, mediante categorização da IUPAC. Para o filtro CNFB 20-28 não foi possível detectar porosidade.

Importante observar que com a adição de resíduos agroindustriais, sejam eles brutos ou modificados, o valor do diâmetro médio dos poros dos filtros reduziu, quando comparado à membrana de CNF pura.

A adição de 5% de casca de soja regenerada a 35 mesh (filtro CNFSR 5-35) resultou num aumento de ~92 vezes em área superficial em relação ao filtro de CNF pura. Aumentou cerca de 3,4 vezes o volume de poros e fez com que a amostra saísse de uma condição de macroporosa para mesoporosa.

É possível, ainda, notar que os filtros com menor área superficial demonstraram uma tendência a ter maiores diâmetros dos poros, com volume de poro levemente menor que os demais. Essa relação pode indicar que nesses casos as membranas apresentam poros maiores, porém, em menor quantidade. Também, ressalta-se que os resíduos regenerados produziram membranas com poros de menores diâmetros, em maior quantidade, representando maior volume, o que pode estar vinculado ao bom desempenho dos mesmos na filtração e remoção de contaminantes. Essa relação pode ser justificada pela maior área disponível para interação do biodiesel com os filtros, quando se tem poros menores em grandes quantidades e distribuição.

Pereira et al. (2016) produziu membranas para filtração de água contaminada com *Microcystis aeruginosa* a partir de acetato de celulose com adição de 1 e 5 % de AgNPs. As membranas de acetato de celulose (MAC) apresentaram diâmetro de 16,25 nm. A adição de 1 e 5 % de AgNPs a essas membranas produziram poros de 15,16 e 13, 97 nm, respectivamente. O volume de poros também reduziu com o incremento de AgNPs, enquanto a área superficial aumentou, de $88,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $91,82$ e $93,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A análise de permeabilidade realizada pelo mesmo autor foi inversamente proporcional ao diâmetro dos poros, ou seja, maiores diâmetros de poros representaram menores valores de permeabilidade.

Morandi (2011), por sua vez, obteve em seu estudo uma relação diretamente proporcional entre o tamanho dos poros e a permeabilidade em água. O estudo visou avaliar a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais por filtração com membranas poliméricas. O autor obteve maior remoção de bisfenol A (BPA) da água para menores diâmetros médios de poros.

Para as amostras do presente estudo não foi possível observar uma tendência de proporcionalidade entre os valores de análise de BET e de permeabilidade em etanol. O filtro de CNF foi o que apresentou o segundo menor valor de permeabilidade e o maior tamanho de poros. CNFBC 5-28 foi o filtro que apresentou menor diâmetro de poros e

também foi o menor desempenho de permeabilidade. As membranas CNFSR 5-35 e CNFS 5-28 representaram, respectivamente, a maior e a menor área superficial, com valores de permeabilidade muito semelhantes entre elas, levando em consideração o discrepante valor entre os diâmetros de poros.

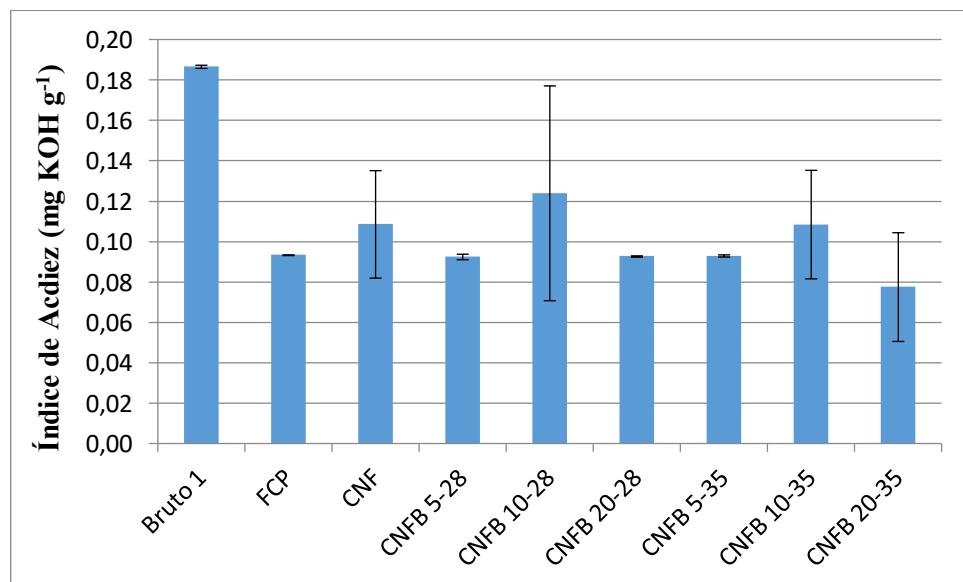
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO E PURIFICADO

5.5.1. Índice de acidez

Inicialmente é necessário comentar que os primeiros filtros testados foram desenvolvidos apenas com misturas físicas entre os componentes, isto é, não foram feitas modificações químicas por regeneração e carboximetilação.

Os gráficos que representam os valores médios de índice de acidez obtidos através das análises em triplicata e seus respectivos valores de desvio padrão são apresentados na Figura 27 a seguir.

Figura 27 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruto em diferentes granulometrias e proporções.



Fonte: A autora.

É possível inferir pela Figura 27, que o biodiesel bruto, sem necessitar de nenhuma purificação fornece valores de índice de acidez que se enquadram nos padrões de qualidade da ANP, que exige valores menores que $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Observa-se, ainda, que após a filtração, o índice de acidez foi ainda mais reduzido, tanto para o filtro de papel, quanto no filtro de CNF. Um fato interessante é que o filtro de papel propiciou um desvio padrão muito baixo

quando comparado ao desvio padrão oriundo do filtro de CNF. O filtro de papel é basicamente constituído de fibras vegetais branqueadas, ou seja, numa dimensão macroscópica quando comparada com as nanofibras de celulose que estão presentes no filtro de CNF.

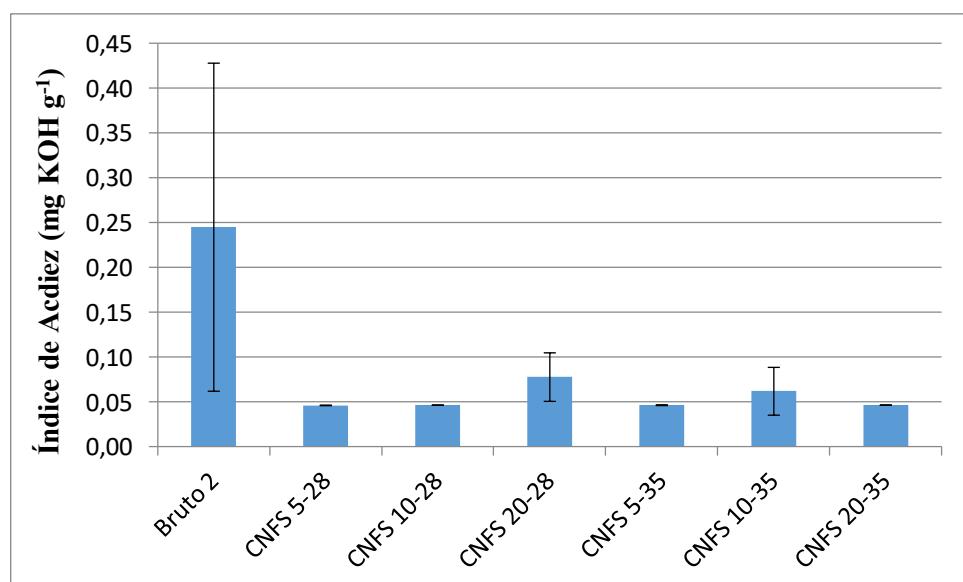
Observa-se, também que, embora o biodiesel bruto já atenda às especificações de comercialização do biodiesel, ainda assim houve redução dos valores de índice de acidez em todas as filtrações, o que mostra que os filtros de nanofibras de celulose e bagaço de cana são eficientes em reduzir a acidez durante a purificação, o que é vantajoso, já que aumenta a qualidade do biodiesel.

Não houve diferenças representativas na eficiência em reduzir acidez quando comparados diferentes granulometrias do resíduo agroindustrial ou distintas porcentagens de adição do mesmo.

Não houve uma relação direta entre tempo de filtração e diminuição de acidez. Foram gastos 15 s para purificar o biodiesel bruto 1 pelo filtro CNFB 10-28, que apresentou maior diminuição de acidez. Já a membrana que menos contribui para a remoção de acidez purificou o biodiesel em 20 s.

O filtro constituído de CNF e 20% de bagaço de cana 28 mesh apresentou valor de permeabilidade de quase 2 vezes maior que quando a adição do resíduo foi de 5%. No entanto, ambos apresentaram comportamentos semelhantes na redução do índice de acidez.

Figura 28 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 2 pelas membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções.

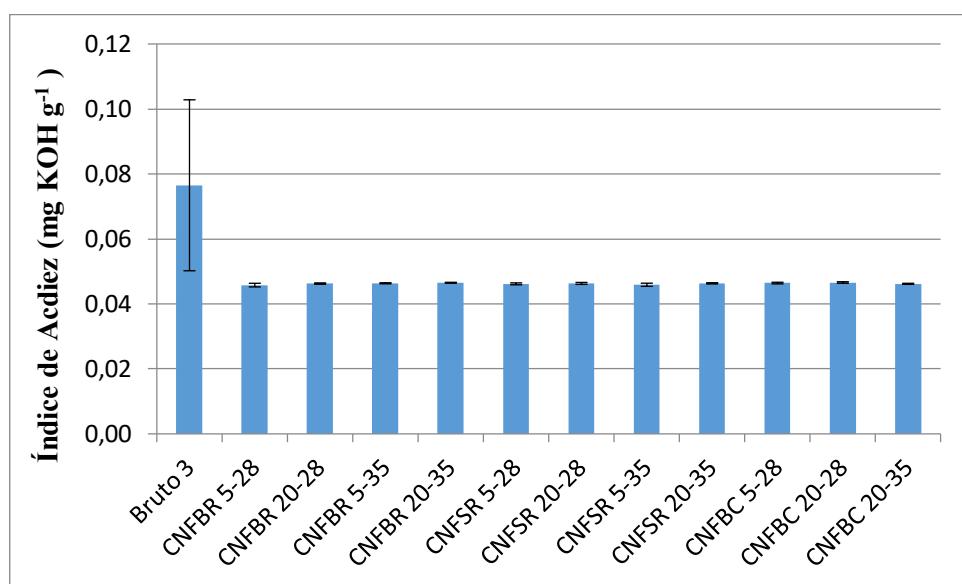


Fonte: A autora.

Como no caso dos filtros constituídos de CNF e bagaço de cana, os filtros de CNF e soja reduziram a acidez do biodiesel. Da mesma maneira, não houve diferenças notáveis dessa redução quando comparados diferentes granulometrias do resíduo agroindustrial nem a porcentagem de adição do mesmo.

A purificação do biodiesel pelo filtro CNFS 20-28 se deu apenas em 5 s, o menor tempo dentre os apresentados na Figura 28 e, ainda assim, foi o filtro que mais reduziu o índice de acidez. No geral pode-se dizer que, para os filtros constituídos de CNF e casca de soja bruta, quanto menor o tempo de contato entre o biodiesel e o filtro, maior foi a redução do índice de acidez. Essa análise pode indicar que a casca de soja pode estar contribuindo, de alguma forma, para um pequeno aumento do índice de acidez.

Figura 29 – Valores de índice de acidez das amostras de biodiesel filtradas a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.



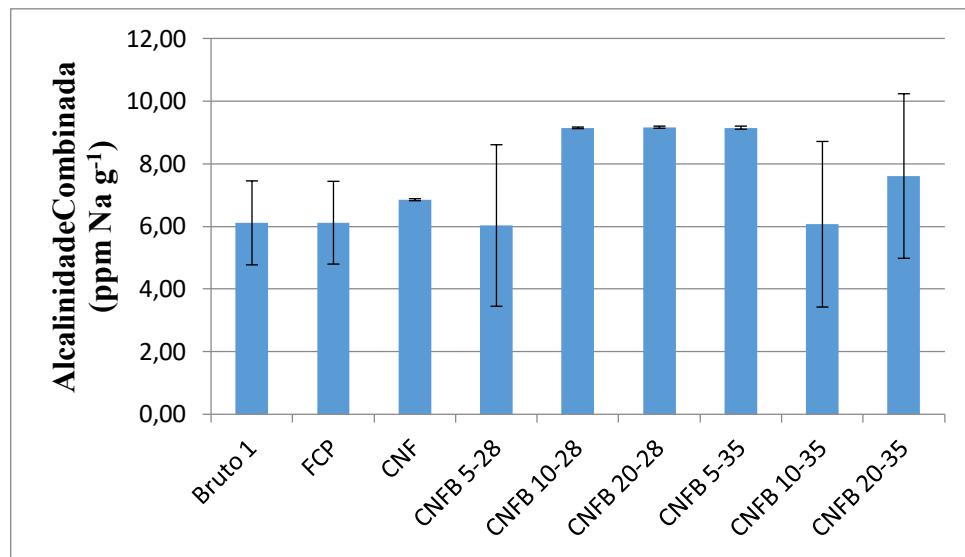
Fonte: A autora.

Da mesma maneira que ocorreu com os filtros de CNF e resíduos brutos, os resíduos modificados e CNF reduziram a acidez do biodiesel, que nesse caso devido aos intervalos de desvios padrões, os filtros e biodiesel bruto podem ser tratados como tendo valores de índice de acidez diferentes. Novamente é possível observar que independentemente da quantidade adicionada nas misturas, do tipo de modificação química e das diferentes características dos filtros, os valores de índice de acidez não variaram consideravelmente.

5.5.2. Alcalinidade combinada

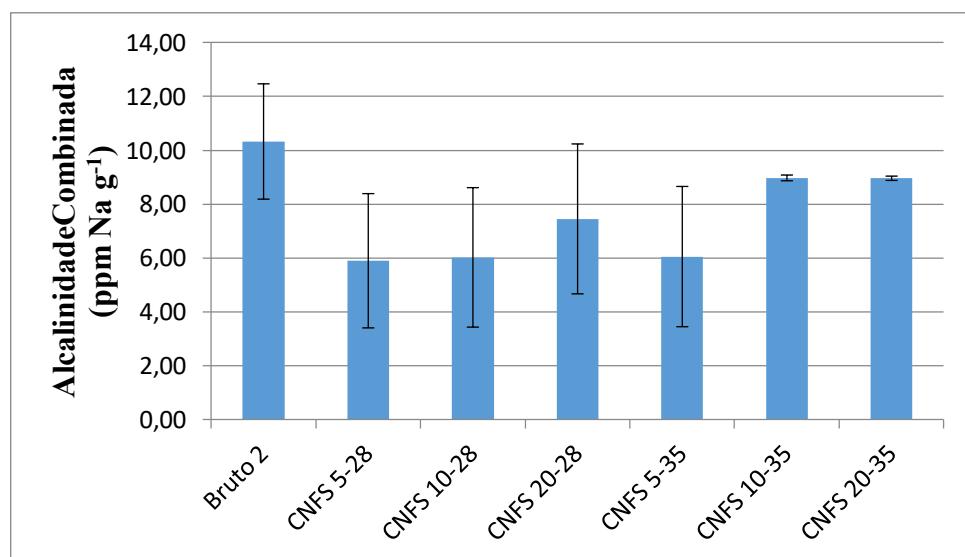
O teor de alcalinidade não é um parâmetro exigido nos padrões de qualidade da ANP. No entanto, é útil analisá-lo para verificar presença de sabões e resíduos de catalisadores, podendo, dessa maneira, monitorar o processo de produção do biodiesel. Nas Figuras 30, 31 e 32 a seguir, são mostrados os valores encontrados para essa análise.

Figura 30 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruta em diferentes granulometrias e proporções.



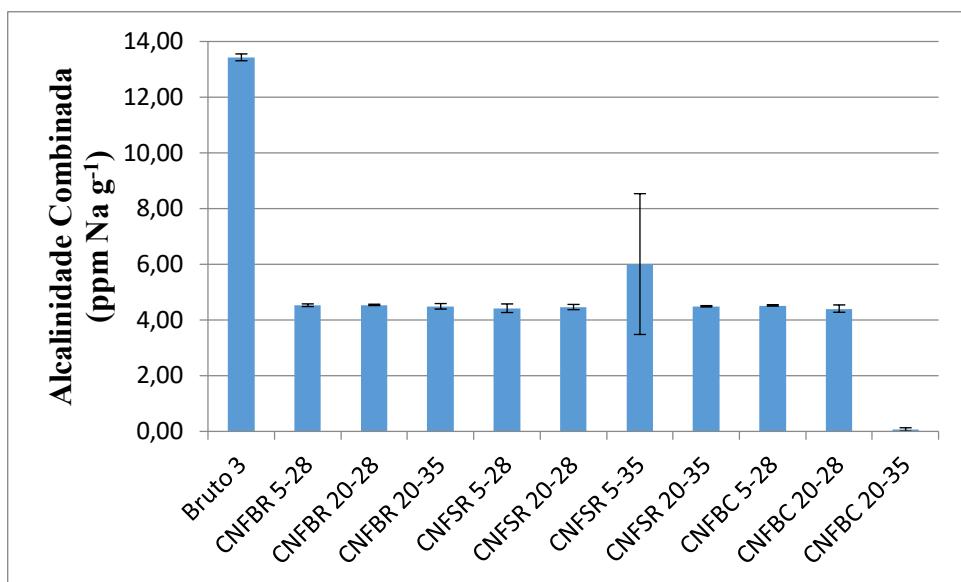
Fonte: A autora.

Figura 31 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieseis filtrados a partir do biodiesel bruto 2 por membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções.



Fonte: A autora.

Figura 32 – Valores de alcalinidade combinada dos biodieselos filtrados a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.



Fonte: A autora.

É desejável que o processo de purificação reduza o índice de alcalinidade, indicando que foi possível remover resíduos de catalisador e sabões durante o processo. No entanto os filtros CNF, FCP e a maioria dos filtros contendo bagaço de cana brutos não atenderam a expectativa. As membranas com casca de soja bruta em sua composição reduziram ligeiramente o valor do índice de alcalinidade e os filtros contendo resíduos modificados quimicamente ofereceram melhores desempenhos.

No geral, os filtros quimicamente modificados interagiram com o biodiesel por maior período de tempo, o que proporciona maior tempo de contato entre amostra e filtro, o que pode ter contribuído para esse melhor desempenho na redução do índice de alcalinidade.

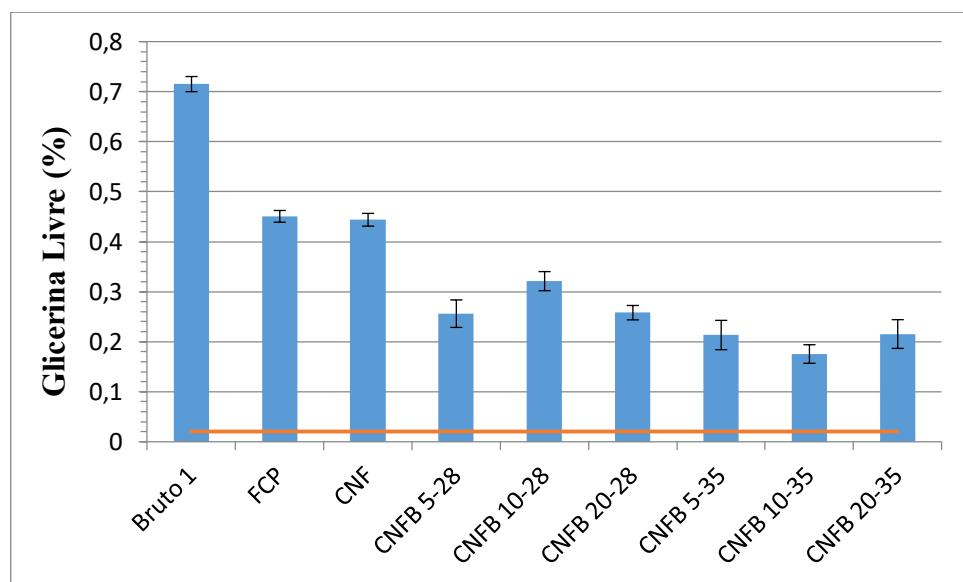
Comparando o comportamento dos filtros que sofreram modificação química, uma maior adição de grupos ácidos no bagaço de 35 mesh resultou em melhor eficiência em reduzir o índice de alcalinidade combinada, quando comparado ao de carboximetilação mais leve.

5.5.3. Teor de glicerina livre

Para que o biodiesel purificado possa ser comercializado, exige-se que ele apresente teor de glicerina livre, em porcentagem, menor que 0,02%. Os valores obtidos das análises de teor de glicerina livre, por titulometria, para os diferentes filtros utilizados estão listados nas

tabelas que seguem. Para todos os gráficos dessa análise, a linha laranja representa o valor de glicerina livre mínimo estipulado pelas normas de qualidade da ANP.

Figura 33 – Valores de glicerina livre dos biodieselos filtrados a partir do biodiesel bruto 1 pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e bagaço de cana bruto em diferentes granulometrias e proporções. Barra vermelha indica valor requerido pela ANP.

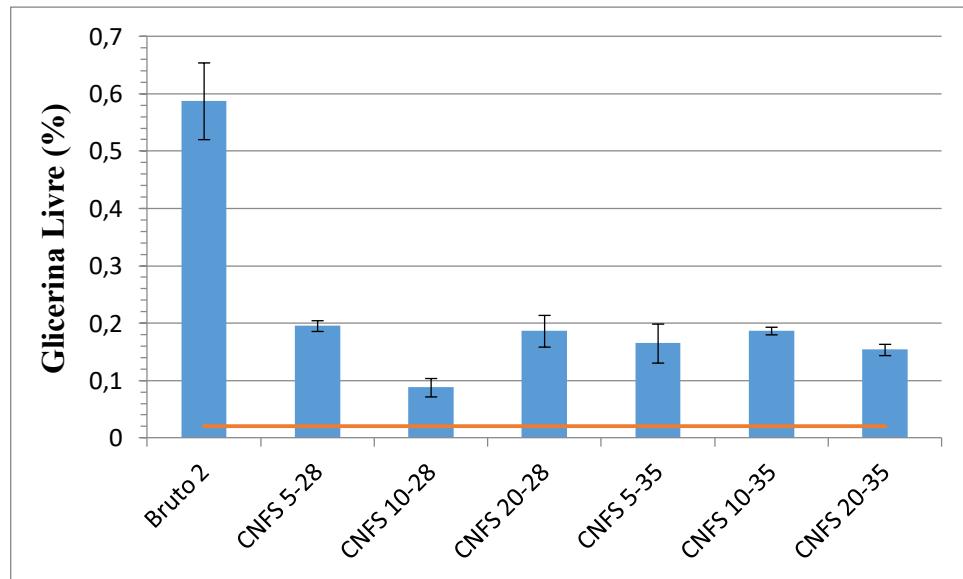


Fonte: A autora.

É possível inferir que o biodiesel bruto não atende à especificação da ANP para comercialização do mesmo. No entanto, a purificação com os filtros de papel e CNF puro, embora tenham reduzido esses valores, não foram capazes, em uma única filtração, de promover a purificação necessária.

Quando purificado com filtros contendo bagaço de cana, novamente houve redução do teor de glicerina livre em todas as análises, sem atingir, no entanto, os valores de qualidade exigidos pela ANP. Não houve diferenças representativas na eficiência em reduzir o teor de glicerina livre quando comparados diferentes granulometrias do resíduo agroindustrial ou distintas percentagens de adição do mesmo.

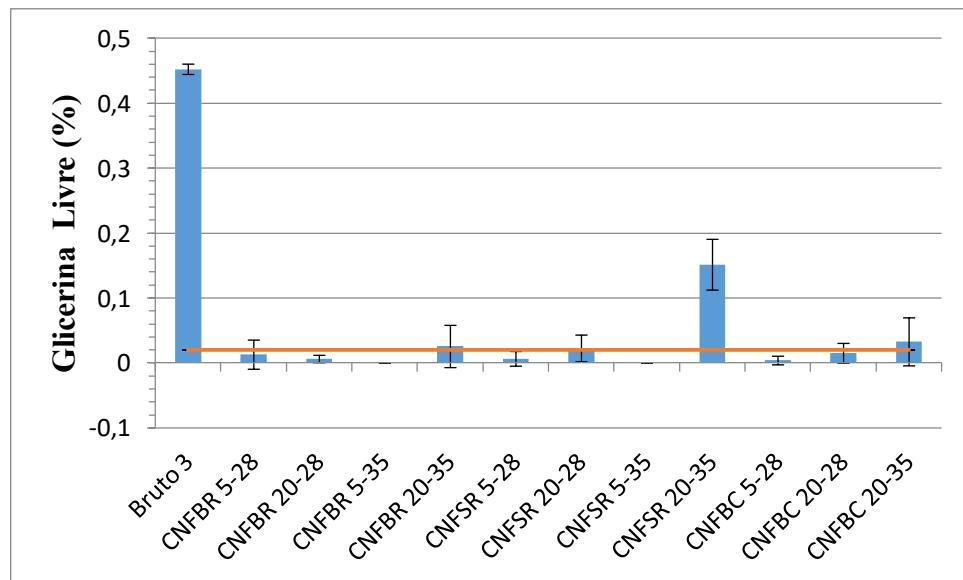
Figura 34 – Valores de glicerina livre dos biodieselos filtrados a partir do biodiesel bruto 2 pelas membranas de CNF e casca de soja bruta em diferentes granulometrias e proporções.



Fonte: A autora.

De modo similar aos filtros contendo bagaço de cana, os filtros contendo casca de soja foram capazes de reduzir o teor de glicerina livre em todas as análises, sem atingir, no entanto, os valores de qualidade exigidos pela ANP. Mais uma vez, não houve diferenças representativas na eficiência em reduzir o teor de glicerina livre quando comparados diferentes granulometrias ou distintas percentagens de adição do resíduo agroindustrial.

Figura 35 – Valores de glicerina livre dos biodieselos filtrados a partir do biodiesel bruto 3 pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais, em diferentes granulometrias e proporções, quimicamente modificados por regeneração e carboximetilação.



Fonte: A autora.

A modificação das fibras por regeneração foi capaz de conferir aos filtros maior eficiência na remoção de glicerina, atingindo, até mesmo, graus de purificação que atende as normas de qualidade da ANP. São os casos das membranas filtrantes CNFBR 20-28, CNFBR 5-35, CNFSR 5-28 e CNFSR 5-35. Para o biodiesel filtrado pela membrana CNFSR 5-35, não foi detectada presença de glicerina livre. É possível observar, ainda, que a adição de 5% de resíduos gerou melhor resultado do que a adição de 20%.

Os valores de desvio padrão que foram maiores do que a média de glicerina livre, indicam que houve grande variação nos dados de glicerina livre calculados em triplicata.

Quanto aos filtros constituídos de CNF e resíduos agroindustriais carboximetilados, é possível observar que o biodiesel purificado pelo filtro CNFBC 5-28 foi o único capaz de promover remoção de glicerina a níveis aceitáveis para comercialização. O diâmetro médio de seus poros foi de aproximadamente 3 nm, enquanto o diâmetro médio dos poros do filtro CNFBC 20-28, que não atendeu o grau de purificação exigido, foi bem maior, de aproximadamente 58 nm. No geral foi possível observar a tendência de melhor remoção de glicerina livre para poros de menor diâmetro.

Ainda comparando o desempenho das amostras que sofreram modificação química por carboximetilação, é possível observar que as fibras de bagaço que receberam maior quantidade de grupos ácidos, as de 35 mesh, tiveram desempenho inferior às fibras 28 mesh carboximetiladas e que apresentaram menor quantidade de grupos ácidos.

Igreja, et al. (2014) obtiveram valores que atendem a norma de qualidade para glicerina livre mas que ficaram elevados para índice de acidez através de ultrafiltração com membranas cerâmicas (α -Al₂O₃/TiO₂). Faccini (2008) purificou biodiesel de soja com adsorvente 2% Sílica e foi capaz de promover purificação que atende os padrões de qualidade para índice de acidez, mas não atendeu para glicerina livre.

5.5.4. Índice de Refração

Para o índice de refração analisou-se o óleo de soja que deu origem ao biodiesel, como também as amostras de biodiesel bruto e as purificadas. Os valores de índice de refração lidos pelo refratômetro de ABBE foram os mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores de índice de refração da água destilada, óleo de soja e das amostras de biodiesel brutos e filtrados pelo filtro de papel comercial e pelas membranas de CNF e resíduos agroindustriais brutos e modificados por regeneração e carboximetilação, em diferentes granulometrias e proporções.

Amostra	Índice de Refração
Água Destilada	1,3330
Óleo de Soja	1,4740
Bruto 1	1,4562
FCP	1,4560
CNF	1,4558
CNFB 5-28	1,4561
CNFB 20-28	1,4557
CNFB 5-35	1,4551
CNFB 20-35	1,4555
Bruto 2	1,4549
CNFS 5-28	1,4559
CNFS 20-28	1,4546
CNFS 5-35	1,4552
CNFS 20-35	1,4550
Bruto 3	1,4555
CNFBR 5-28	1,4563
CNFBR 20-28	1,4561
CNFBR 5-35	1,4563
CNFBR 20-35	1,4560
CNFSR 5-28	1,4565
CNFSR 20-28	1,4561
CNFSR 5-35	1,4564
CNFSR 20-35	1,4561
CNFBC 5-28	1,4564
CNFBC 20-28	1,4561
CNFBC 5-35	1,4569
CNFBC 20-35	1,4565

Fonte: A autora

A leitura do índice de refração da água ultra pura é o padrão para as demais, pois ela é usada na calibração do aparelho, de acordo com as orientações do fabricante. É possível visualizar pela Tabela 20, que o óleo de soja apresentou valor de índice de refração bem

diferente das amostras de biodiesel, sejam elas brutas ou purificadas. O óleo de partida é formado por cadeias de triglicerídeos, enquanto o biodiesel, por ter passado por reação de transesterificação, é formado por cadeias de ésteres livres. Essa mudança da estrutura química é evidenciada pela diferença dos valores entre índice de refração das amostras de óleo de partida e biodiesel. Azevedo et al. (2012) obteve valor de índice de refração de 1,474 para óleo de soja à 25°C, comprovando que o valor condiz com o que se encontra na referida literatura.

Paula et al. (2011) obteve valor de índice de refração de 1,4562, à 25°C para biodiesel metílico de soja bruto, condizente com o valor de biodiesel bruto 2 encontrado no presente trabalho.

Para verificar se a presença de glicerina está atuando para alterar os valores de índice de refração, um teste foi realizado criando duas soluções de amostra purificada com diferentes quantidades de glicerina para avaliar a mudança no comportamento das amostras. O biodiesel purificado selecionado foi o filtrado pela membrana composta de CNF e 5% de casca de soja de 28 mesh regenerada. Na primeira situação, adicionou-se 0,01g e na segunda, 0,03g de glicerina, lembrando que o valor máximo de glicerina encontrado no biodiesel bruto foi aproximadamente 0,6%, pela análise de titulação.

Os valores das duas análises são mostrados na Tabela a seguir.

Tabela 21 – Teste de variação dos valores de índice de refração pela adição de diferentes quantidades de glicerina (0,01g e 0,03g) de uma amostra de biodiesel filtrado pela membrana CNFSR 5-28.

Amostra	Índice de Refração
CNFSR 5-28 + 0,01g de glicerina	1,4565
CNFSR 5-28 + 0,03g de glicerina	1,4565

Fonte: A autora.

Foi possível inferir por esse teste que mesmo com excesso em 1% e 3% de glicerina, o índice de refração não foi alterado, indicando que outras moléculas presentes no biodiesel que são responsáveis pelas alterações no índice.

6. CONCLUSÕES

A purificação do biodiesel por via seca, utilizando membranas poliméricas, é uma tecnologia que está em constante desenvolvimento e crescente uso. Produzir filtros compósitos se mostrou uma estratégia eficaz para garantir não somente resistência mecânica, mas também para aprimorar a capacidade das membranas de remover contaminantes.

As modificações químicas por regeneração e carboximetilação foram realizadas com bons valores de rendimento e a amostra com menor conteúdo de grupos ácidos totais, apresentou o melhor valor de permeabilidade. Os demais filtros compósitos com contendo maior teor total de grupos ácidos, produziram filtros que não foram capazes de filtrar o volume necessário de biodiesel bruto no tempo estabelecido.

Os filtros compósitos por fibras regeneradas demonstraram bom desempenho na filtração e purificação do biodiesel.

As membranas foram caracterizadas por diversas análises, tendo o MEV indicado mudança visual na superfície dos filtros, mediante as modificações químicas, comprovando sua ocorrência e permitindo visualizar a distribuição das fibras na superfície dos filtros e seus perfis, pela análise na região de fratura à frio.

A análise de EDS indicou presença de enxofre (S) nos resíduos regenerados, que levou a suspeita de ocorrência de sulfonação da lignina, que foi embasada pela análise de infravermelho. A presença de sódio (Na) nos resíduos carboximetilados, como esperado, comprovou a ocorrência da modificação química das fibras e partículas.

Por infravermelho no modo ATR pôde-se constatar que ambas metodologias empregadas, isto é, carboximetilação e regeneração em meio ácido forte, modificaram quimicamente as fibras e cascas de soja. No entanto, quando realizada nas membranas compósitos, não ofereceu resultados conclusivos.

Os valores de ângulo de contato indicaram que a componente dispersiva de tensão superficial só é maior que a polar nos filtros CNFSR 20-28, CNFSR 5-35 e CNFSR 20-35. Indicaram, ainda, que os filtros são hidrofilicos. Também foi evidenciado que os valores de energias livres de superfícies são afetados pela modificação química e tamanho de partículas. Por fim, essa análise mostrou que existe interação favorável entre o biodiesel e os filtros.

Os filtros se mostraram bem resistentes, quando submetidos à uma força de tração, requerendo esforços acima de 35 MPa para causar rompimento das membranas. O filtro de CNF puro apresentou uma das maiores resistências, confirmando o seu papel de reforço nos compósitos produzidos.

Por fim, para caracterização dos filtros, foi realizada análise de porosimetria pela técnica BET, que indicou que a maioria dos filtros são compostos por mesoporos, enquanto a membrana de CNF, de CNFBR 20-28 e CNFSR 5-28 é constituída de macroporos. Os filtros contendo resíduos agroindustriais regenerados apresentaram maior quantidade de poros, em menores dimensões, o que pode ter favorecido nos bons resultados de remoção de contaminantes, uma vez que a maior distribuição de poros aumenta a área de contato dos grupos químicos com os contaminantes presentes no biodiesel.

As amostras de biodiesel filtrados pelas membranas, assim como o biodiesel bruto de partida, também foram analisados qualitativamente. A análise de índice de acidez dos biodieséis, ainda brutos, já estavam dentro do limite máximo exigido para comercialização. Ainda assim, ficou provado que as membranas filtrantes foram capazes de reduzir ainda mais esse índice, se mostrando eficientes em reduzir acidez;

Os filtros contendo resíduos agroindustriais modificados quimicamente foram os mais eficientes em reduzir o valor do índice de alcalinidade combinada. As membranas CNFBR 20-28, CNFBR 5-35, CNFSR 5-28, CNFSR 5-35 e CNFBC 5-28 foram as únicas capazes de promover purificação do biodiesel para atender as normas de qualidade da ANP em termos de teor de glicerina livre. Para o biodiesel filtrado pela membrana CNFSR 5-35, não foi detectada presença de glicerina livre. Esses valores apontam para a regeneração em meio ácido forte como sendo mais indicada para se fazer em resíduos agroindustriais que serão usados na filtração. Ressalta-se, porém, que o filtro CNFBR 5-35 não teve fluxo satisfatório na filtração e deve, portanto, ser desconsiderado na escolha das melhores membranas purificadoras de biodiesel. Por fim, os testes de índice de refração indicaram que a glicerina não é a responsável por influenciar os valores de índice de refração.

Finalmente, o presente estudo demonstrou que é possível produzir filtros compósitos a partir de biopolímeros, reaproveitamento resíduos agroindustriais, com baixo custo, que apresentam boa permeabilidade são eficientes em purificar biodiesel de soja, segundo as normas estabelecidas pela ANP.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quanto ao cumprimento da legislação para comercialização do biodiesel, a glicerina foi a análise determinante para a seleção das melhores membranas purificadoras. Nesse critério, aquelas compostas por CNF e resíduos agroindustriais regenerados são as mais eficientes. As demais membranas, mesmo não tendo atendido à todas especificações da norma, podem ser usados como etapa inicial, com a sugestão de se testar uma alteração do sistema de filtração, promovendo a passagem do biodiesel bruto por mais de uma membrana, antes de ser coletado. Sugere-se, ainda, testar o poder de reuso das membranas, para avaliar sua vida útil. Também, recomenda-se realizar a análise por métodos cromatográficos, como estipulado pela norma, para maior segurança dos resultados.

Em termos de purificação, ficou provado que todos os filtros foram capazes de promover remoção de contaminantes, ao mesmo tempo em que agregaram valor aos resíduos agroindustriais em um processo de baixo custo, utilizando pressões menores que 1 bar, com elevados valores de permeabilidade. Ainda, através da presente pesquisa, expôs-se um novo método de purificação de biodiesel que evita a lavagem do mesmo, conferindo-se elevada importância ambiental.

Portanto, ainda que mais testes e aprimoramentos sejam necessários, a pesquisa se revelou bem-sucedida quanto aos objetivos propostos e promissora no cenário de produção de combustíveis financeira e ambientalmente favoráveis.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística**. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE>>, Acesso em: 24 jan. 2018.

ALBUQUERQUE, G. A.; **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (Brassica napus)**. 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

ALCARDE, A. R.; **Árvore do conhecimento: Cana de açúcar**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html>. Acesso em: 07, dez. 2018.

ALICIEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; MOTTA LIMA, O. C.; Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, v.148, p.99-102, abr. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00660-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00660-4)

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, R. E.; **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico de 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018#Seção%204>>. Acesso em: 10, set. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Página Institucional**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>>, Acesso em: 19 jan. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 45**, de 25.08.2014. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranc-45-2014>>, Acesso em: 13 set. 2018.

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

ATADASHI, I.M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R. SULAIMAN, N.M.N.; Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.9, p.5051-5062, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.051>

ATADASHI, I. M.; Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. **Alexandria Engineering Journal**, v.54, n.4, p.1265-1272, ago. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>

AZEVEDO, A. R.; JALES, K. A.; SILVA, A. J. L.; LOPES, S. A.; PASSOS, A. A. C.; Avaliação físico-química de óleos com diferentes graus de insaturação submetidos à fritura de mandioca de palito. In: Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. 7, 2012, Palmas. **Anais...** Palmas, 2015.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P.; Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e desvantagens para produção de biodiesel. 1º ed. Campina Grande, PB:**Embrapa Algodão**, 2008.

BP – British Petroleum. **BP Statistical Review of World Energy 2017**. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp-country/de_ch/PDF/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>, Acesso em: 19 jan. 2018.

BRANDÃO, L. R.; **Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose/polissiloxano e de nanocompósitos all celulose**. 2013. 112f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed. USA: John Wiley & Sons Inc., 2009.

CANDIDO, R. G.; **Utilização de celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado**. 2011. 140f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2011.

CARDOSO, M. J. B.; BARBOSA, R. C.; RIES, A.; FIDELIS, T.; FOOK, M. V. L.; Ensaios físico-químicos e mecânicos de membranas de quitosana com cobre, zinco e magnésio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, n.1, p.1-6. 2012.

CHAN, W. N.; **Quantificação e redução de emissões de gases de efeito estufa em uma refinaria de petróleo**. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

CHRISTOFF, P.; **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, PR, 2006.

CNT – Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **Conab**, Brasília, v.4 Safra 2016/2017, p.1-161, jun. 2017.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **Conab**, Brasília, v.5 Safra 2017/2018, p.1-148, set. 2018.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana de açúcar. **Conab**, Brasília, v.4 Safra 2017/2018, p.1-73, abr. 2018.

CORREIA, C. A.; **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. 2015. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2015.

FACCINI, C. S.; **Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja.** 68f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; **Wood: Chemistry, Ultrastructure, reactions.** Berlim: Walter de Gruyter, 1989.

FERRER, A. SALAS, C.; ROJAS, O. J.; Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, v.84, p.337-343, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.014>

FERRERO, G.O.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M.; Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. **Fuel Processing Technology**, v.121, p.114-118, jan. 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.020>

FRAS, L.; LAINE, J.; STENIUS, P.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; DOLECEK, V.; Determination of dissociable groups in natural and regenerated cellulose fibers by different titration methods. **Wiley Periodicals: Journal of Applied Polymer Science**, v.92, p.3186-3195, 2004. <https://doi.org/10.1002/app.20294>
FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; CONCEIÇÃO, R. C. C.; COUCEIRO, P. R. C.; Avaliação da transesterificação de três amostras de óleos vegetais para obtenção do biodiesel. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 32. 2008, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

GARCIA, C. M.; **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNICAMP. Campinas-SP, 2006.

GAZZONI, D. L.; **Balanço de emissões de CO₂ por biocombustíveis no Brasil:** histórico e perspectivas. 2. ed. Londrina: Embrapa soja, 2014.

GERIS,R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S. CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.; Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, out. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Production Technology.** National Renewable Energy Laboratory Report, Golden, Colorado, jul, 2004.

GIBSON, R. F.; **Principles of composite material mechanics.** 1ed. New York, MC Graw Hill, 1994.

GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A.; Preparation of soy hull pectin. **Food Chemistry**, v. 65, p.461-467, set. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00197-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00197-6)

GOMES, M. C. S.; FERREIRA, M. Z.; TONELLI, V. P.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina. **Acta Scientiarum. Technology**, v.33, n.4, p.415-419. 2011.
<https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v33i4.8252>

GOMES, M. G.; **Purificação do biodiesel utilizando adsorventes naturais**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.; **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180p.

IGREJA, G. MEDEIROS, J. F.; MOREIRA, W. M.; GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; Purificação de biodiesel etílico de óleo de soja utilizando ultrafiltração com membranas cerâmicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 20, 2014, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0327-25988-181301>

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Estações Automáticas. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>>, Acesso em: 02, jan. 2019.

INWOOD, J. P. W.; Sulfonation of kraft lignin to water soluble value added products. 2014. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Lakehead University of Thunder Bay, Thunder Bay, Canada, 2014.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. **IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Disponível em: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf>, Acesso em: 19, jan. 2018.

IUPAC – Internation Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758. 1994. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>

LEITE, P. F. S.; **Melhoria do processo de produção de biodiesel: avaliação de vias de valorização do glicerol**. 2011. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.

LIN, L.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S.; Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, v.134, p.101-108, abr. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00098-7)

LINO, A. G.; **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana de açúcar**. 2015. 97f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C, CRUZ, S. R.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, jul. 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

MACEDO, V.; LAVORATTI, A.; ZIMMERMANN, M. V. G.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; Estudo da degradação de nanofibra de celulose por fibrilação mecânica. In: Congresso Brasileiro de Polímeros. 13., 2015, Natal. *Anais...* Natal: Associação Brasileira de Polímeros, 2015.

MACHADO, G. O.; **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada.** 2000. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

MANTEL, M.; WIGHTMAN, J. P.; Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel. **Surface and Interface Analysis**, v. 21, p. 595-605, 1994. <https://doi.org/10.1002/sia.740210902>

MARIANO, M.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A.; Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science**, v.52, p.791-806, 2014. <https://doi.org/10.1002/polb.23490>

MARTINEZ, C. M. F.; **Obtenção e caracterização de materiais absorventes através da carboximetilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana de açúcar.** 1996. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

MARTINS, S. S. S.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, M. P.; SILVA, V. P.; Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **HOLOS**, Natal, v.6, n.31, p.54-76, nov. 2015. <https://doi.org/10.15628/holos.2015.2201>

MITTAL, K. L.; **Advances in contact angle, wettability and adhesion.** Vol. 3, 1st ed. USA: John Wiley & Sons Inc., 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119459996>

MME. Ministério de Minas e Energia. Produção de biodiesel atinge 452 milhões de litros, maior volume nos últimos dez anos. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticas/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos>. Acesso em: 10, set. 2018.

MORAIS, L. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; Carboximetilação de polpas de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização dos materiais absorventes obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, p.46-51, set. 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000400008>

MORANDI, C. G.; **Síntese, caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais.** 2011. 42f. Monografia (Diplomação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N.; Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.1, p.15-26, jan. 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003>.

OLIVEIRA, 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 por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Química Nova**, v.41, n.2, p.121-128, dez. 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170164>.

O'SULLIVAN, A. C.; Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v.4, n.3, p.173-207, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>

PARANHOS, S. B.; FERREIRA, E. S.; PAZ, S. P. A.; NEVES, S. M.; SILVA, A. C. R.; CÂNDIDO, V. S.; Caracterização de uma membrana de carboximetilcelulose cicatrizantes de lesões de pele. In: Congresso Anual da ABM – Internacional. 74., 2019, São Paulo. **Anais...** São Paulo, SP, 2019.

PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; NETO, P. R. C.; Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v.34, n.1, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000100018>

PEREIRA, B. S.; MORETI, L. O. R.; BERGAMASCO, R.; PICCIOLI, A. F. B.; GARCIA, E. E.; SANTIN, J. G. B.; PINEDA, E. A. G.; OLIVEIRA, D. M. F.; HECHENLEITNER, A. A. W.; Obtenção, caracterização e aplicação de membranas de AC incorporadas com AgNPs no tratamento de água contaminada com *Microcystis aeruginosa*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 22., 2016, Natal. **Anais...** Natal, RN, 2016.

PERRONE, O. M.; **Avaliação térmica e estrutural do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com ozônio, ultrassom e micro-ondas para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática.** 2015. 65f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

POLETTO, P.; **Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases.** 2010. 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2010.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B.; Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.6b, p.1313-1330, nov. 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-5053200500080003>

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F.; Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera**, v.6, n.11, p.1-25, 2010.

RISTINEN, R. A.; KRAUSHAAR, J. J.; **Energy and the environment.** 2nd ed. USA: John Wiley & Sons Inc., 2006.

SAMPAIO, J. A.; **Caracterização de fibras de celulose recobertas por plasma.** 2013. 42f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, F. D.; **Avaliação do potencial de adsorventes de baixo custo para purificação de biodiesel etílico e estabelecimento das condições operacionais por metodologia de superfície de resposta.** 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2015.

SOARES, L. C. S. R.; **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar para utilização em processos fermentativos.** 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Micobiologia aplicada) – Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2009.

SQUISSATO, A. L.; FERNANDES, D. M.; SOUSA, R. M. F.; CUNHA, R. R.; SERQUEIRA, D. S.; RICHTER, E. M.; PASQUINI, D.; MUÑOZ, R. A. A.; Eucalyptus pulp as an adsorbent for biodiesel purification. **Cellulose**, v.22, n.2, p.1263-1274, jan. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0557-7>

SQUISSATO, A. L.; LIMA, A. F.; ALMEIDA, E. S.; PASQUINI, D.; RICHTER, E. M.; PASQUINI, D.; MUÑOZ, R. A. A.; Eucalyptus pulp as an adsorbent for metal removal from biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v.95, p.1-5, out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.004>

STATISTA. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>. Acesso em: 10, jul. 2019.

TAIPINA, M. O.; **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

TAPANES, N. L. C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R.; Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**, v.1, n.1, fev. 2013. <https://doi.org/10.17648/uezo-ast-v1i1.11>

TERRA, N. M.; MADRONA, G. S.; FERREIRA, F. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M.; High Performance of asymmetric alumina hollow fiber membranes for the clarification of genipap (*Genipa Americana L.*) fruit extract. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 1, p. 27-38. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2185-3>

TSUBOI, M.; Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. **Journal of Polymer Science**, v.25, p.159-171. 1957. <https://doi.org/10.1002/pol.1957.1202510904>

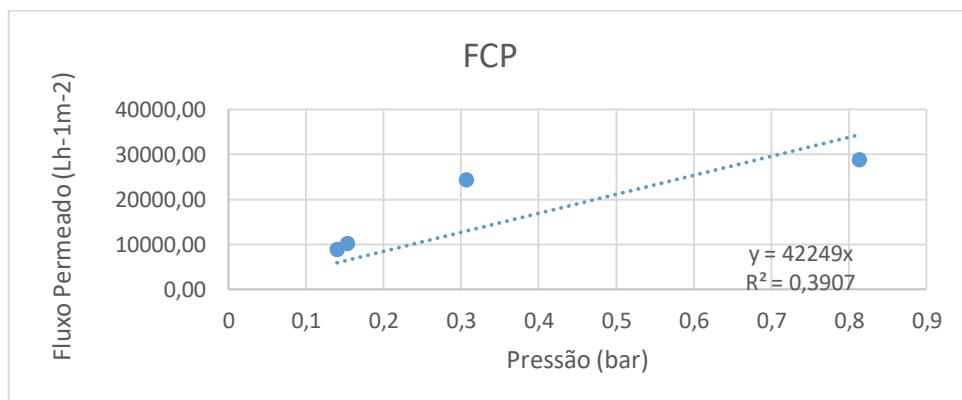
USDA – United States Department of Agriculture. **Table 07: Soybeans: World Supply and Distribution.** Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/reporthandler.ashx?reportId=706&templateId=8&format=html&fileName=Table%2007:%20Soybeans:%20World%20Supply%20and%20Distribution>>. Acesso em: 06, dez. 2018.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S.; Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.3, p.422-427. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.004>

9. ANEXOS

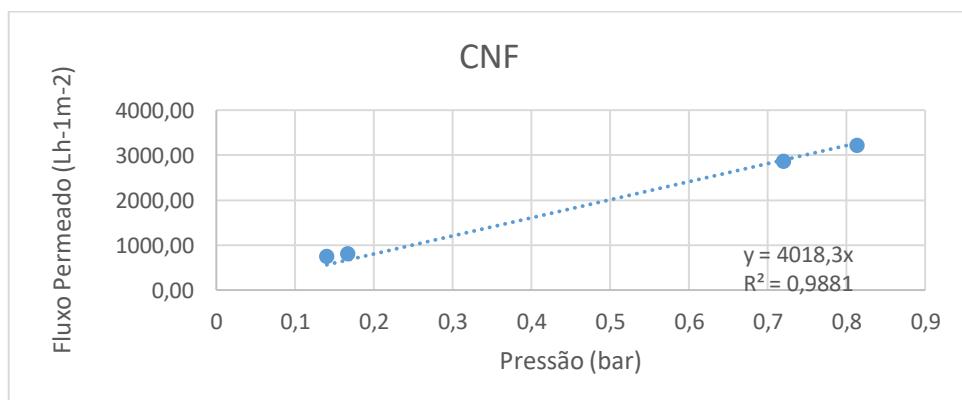
9.1. ANEXO I – GRÁFICOS DE PERMEABILIDADE

Figura 36 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro comercial de papel.



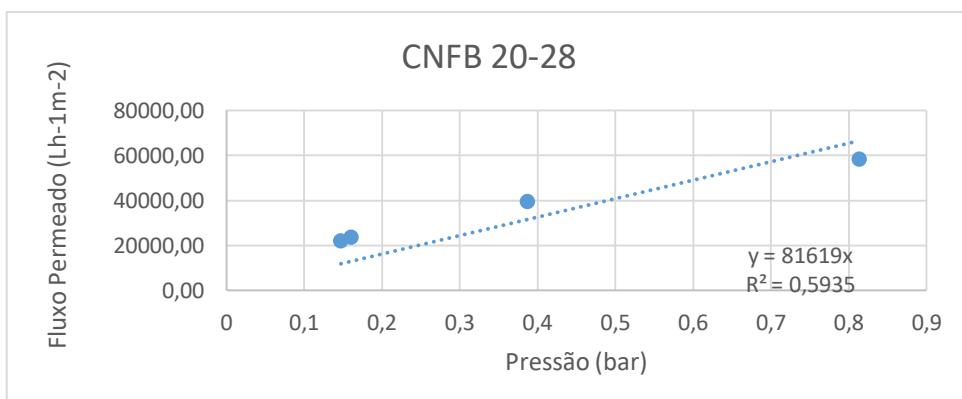
Fonte: A autora.

Figura 37 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNF.



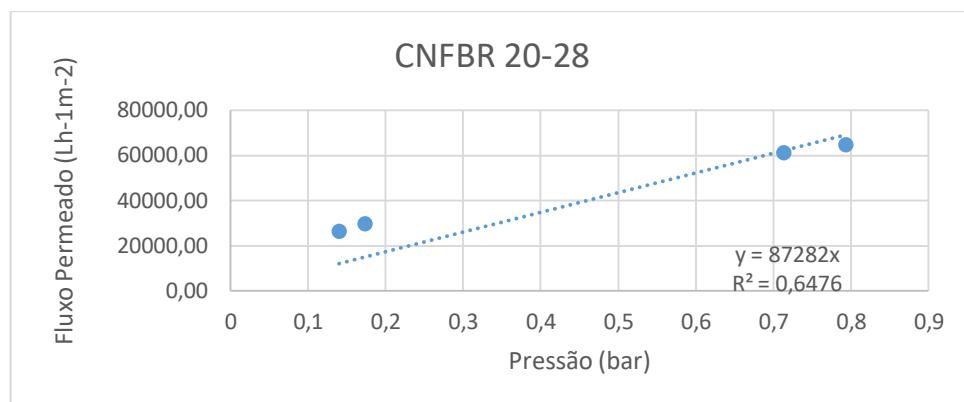
Fonte: A autora.

Figura 38 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFB 20-28.



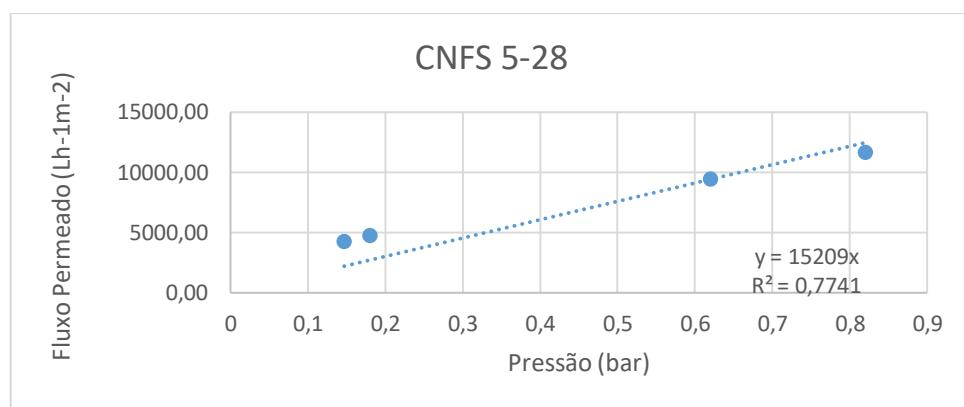
Fonte: A autora.

Figura 39 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFBR 20-28.



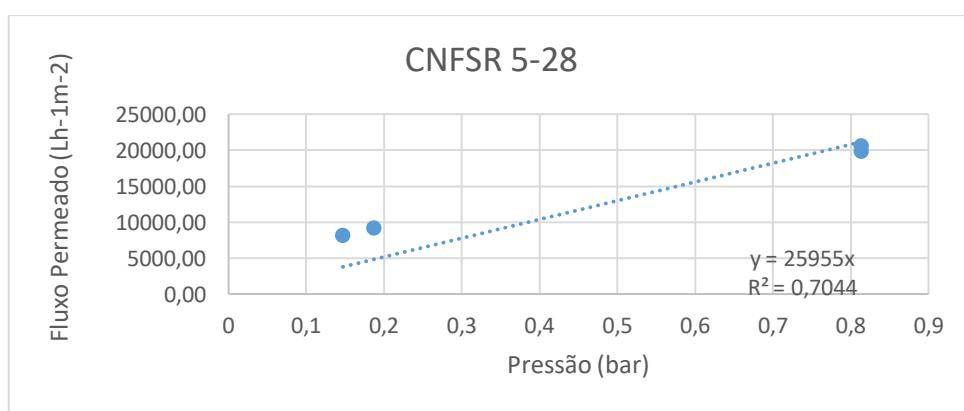
Fonte: A autora.

Figura 40 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 5-28.



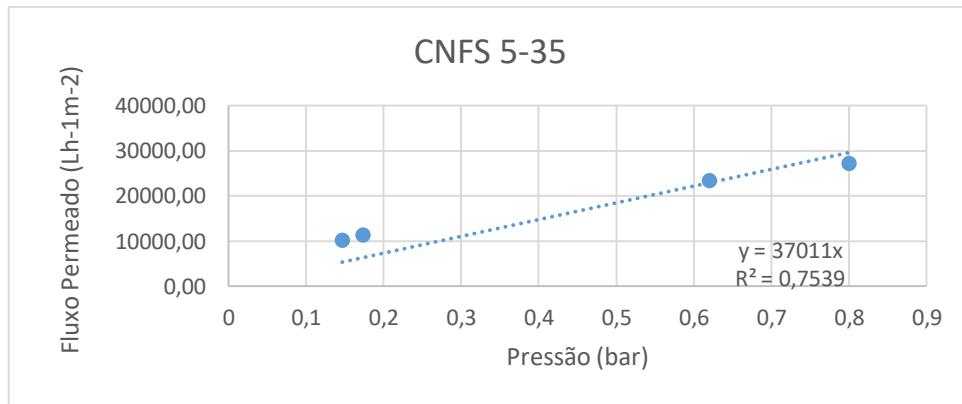
Fonte: A autora.

Figura 41 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 5-28.



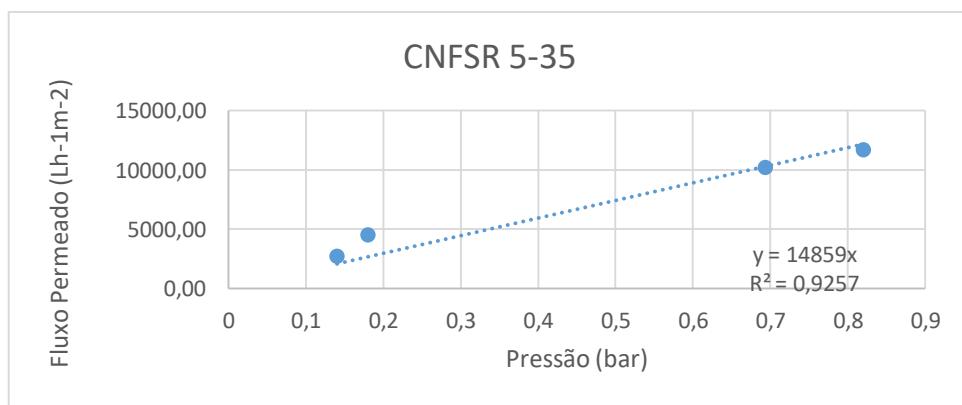
Fonte: A autora.

Figura 42 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 5-35.



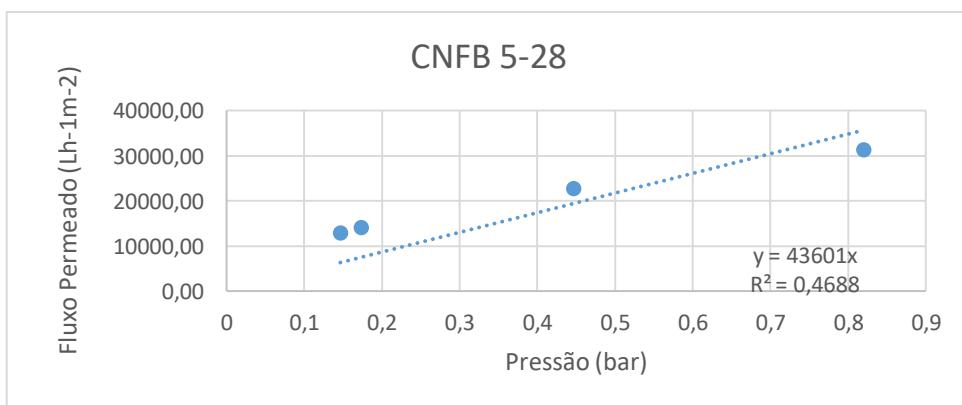
Fonte: A autora.

Figura 43 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 5-35.



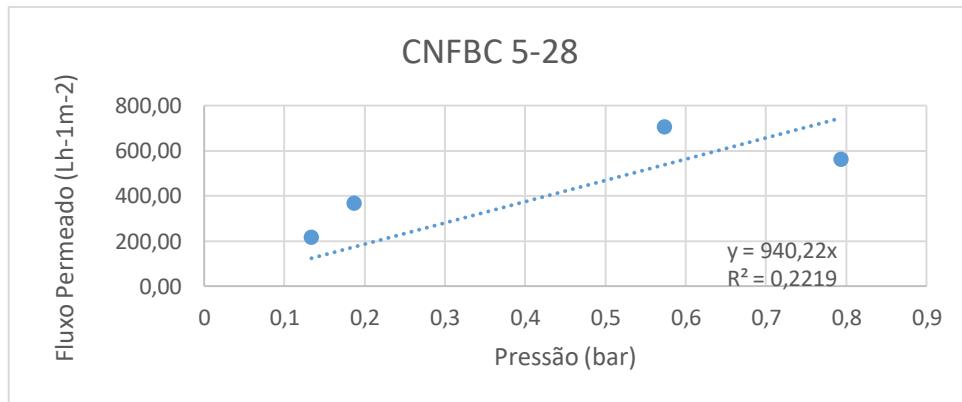
Fonte: A autora.

Figura 44 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFB 5-28.



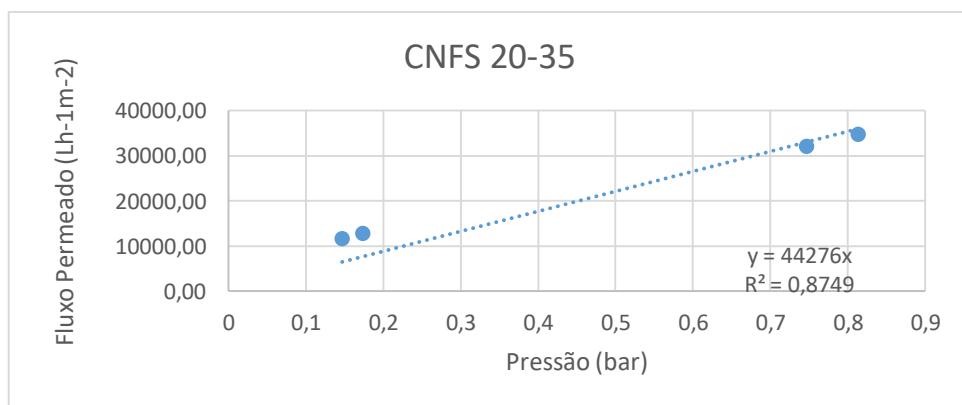
Fonte: A autora.

Figura 45 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFBC 5-28.



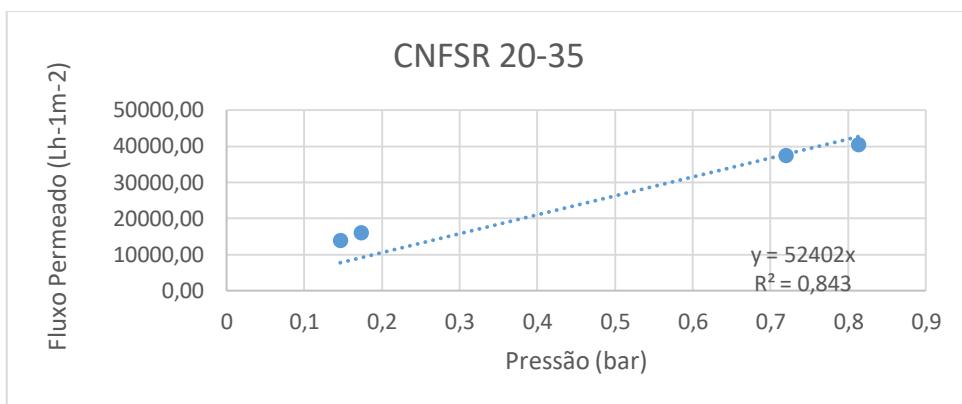
Fonte: A autora.

Figura 46 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFS 20-35.



Fonte: A autora.

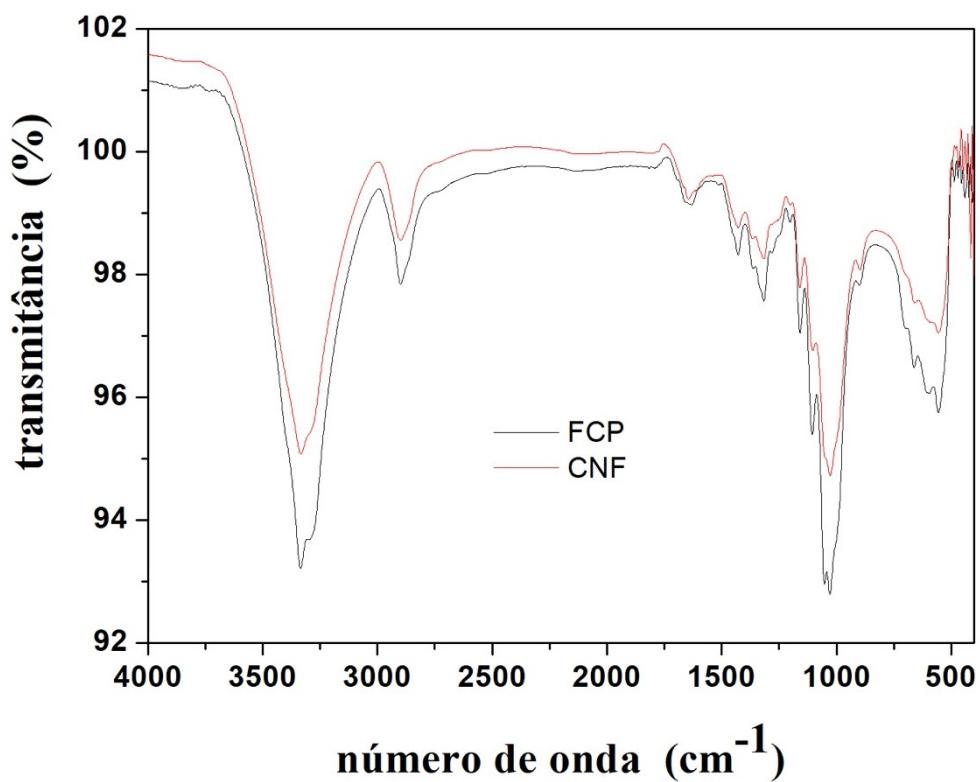
Figura 47 – Gráfico de permeabilidade em etanol do filtro de CNFSR 20-35.



Fonte: A autora.

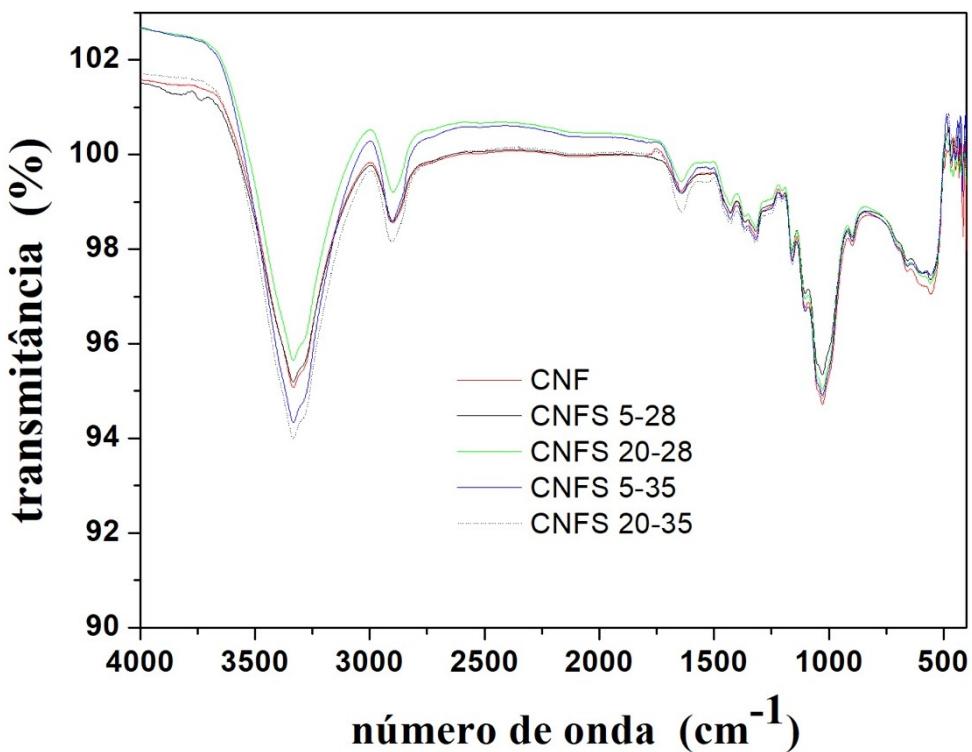
9.2. ANEXO II – GRÁFICOS DE FTIR ATR

Figura 48 – Gráfico de infravermelho das membranas de filtro comercial de papel e de nanofibras de celulose.



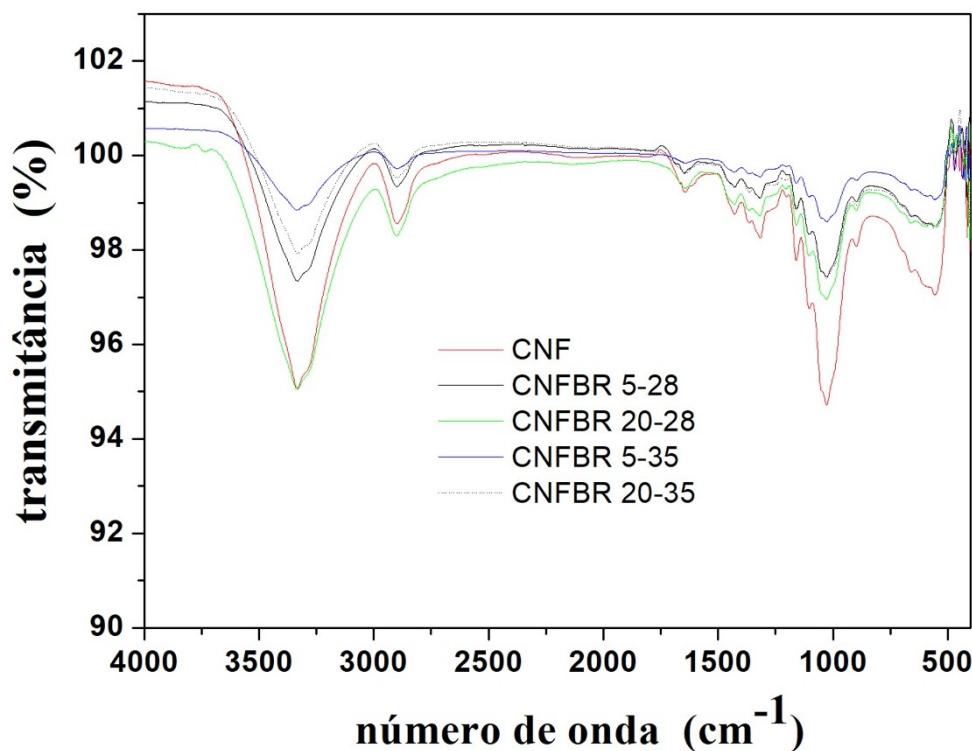
Fonte: A autora.

Figura 49 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja bruta, em diferentes quantidades e granulometrias.



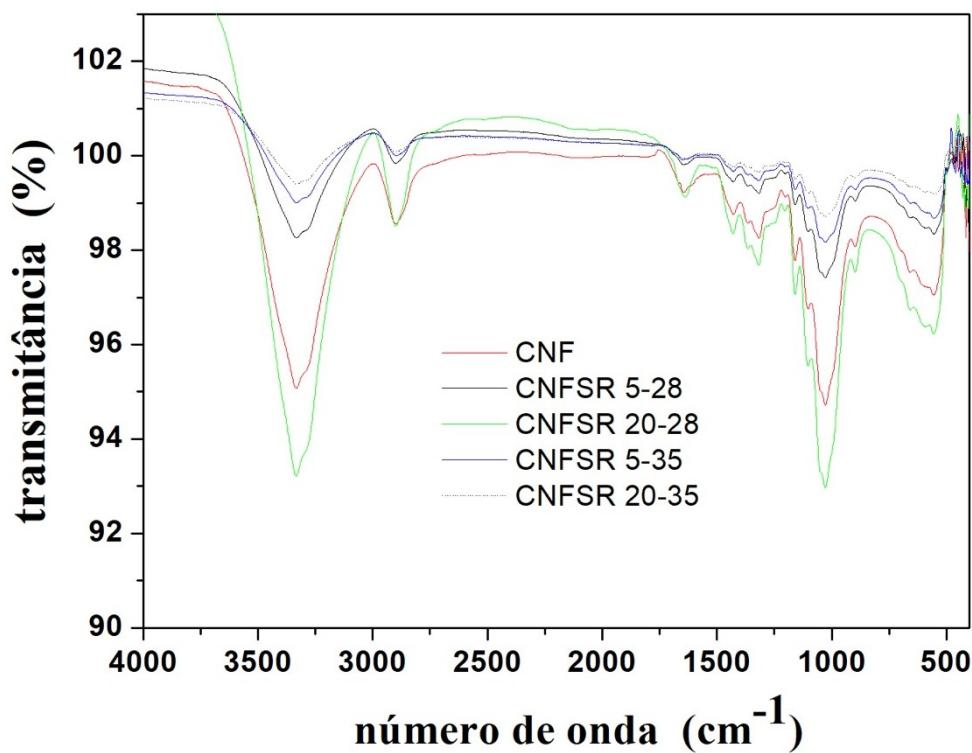
Fonte: A autora.

Figura 50 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e bagaço de cana, em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por regeneração.



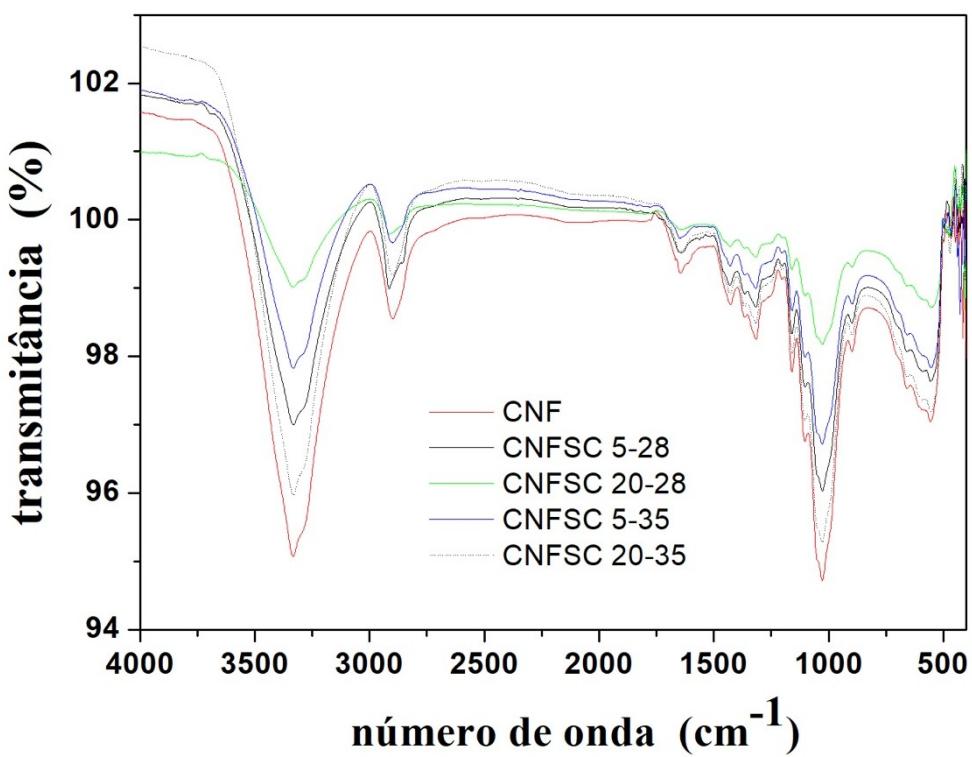
Fonte: A autora.

Figura 51 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja, em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por regeneração.



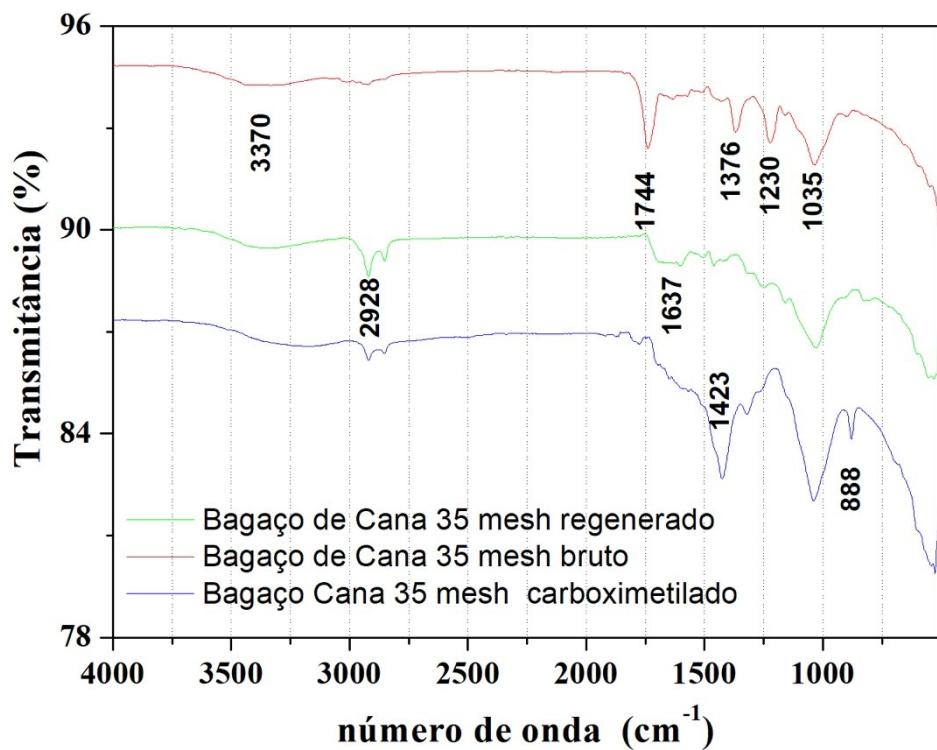
Fonte: A autora.

Figura 52 – Gráfico de infravermelho das membranas constituídas de nanofibras de celulose e casca de soja , em diferentes quantidades e granulometrias, modificados por carboximetilação.



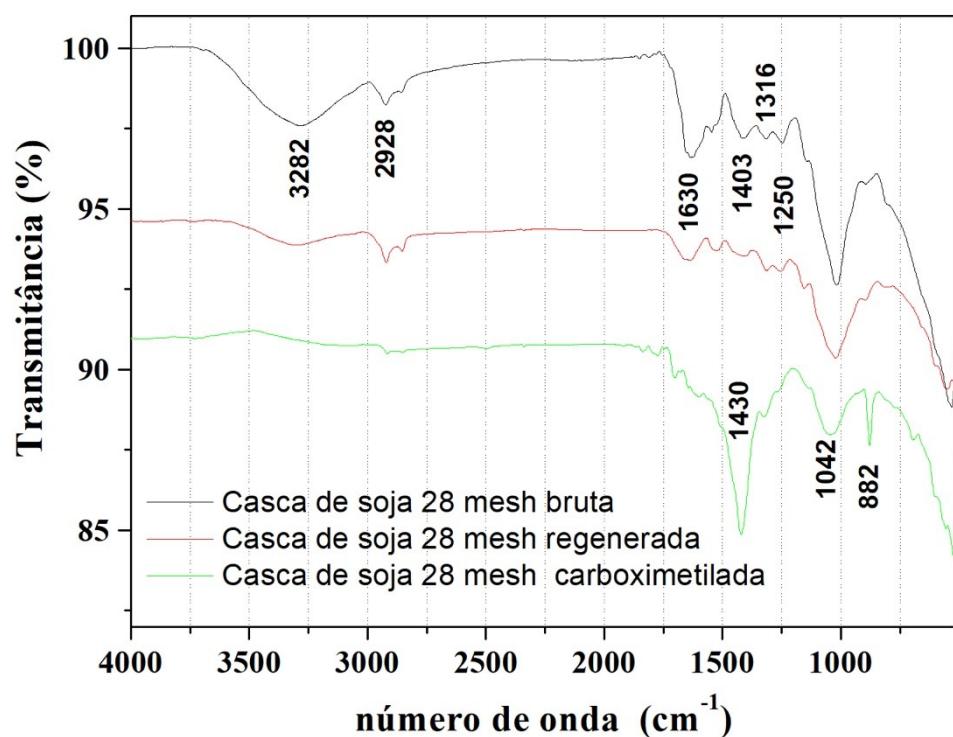
Fonte: A autora.

Figura 53 – Gráfico de infravermelho das amostras de bagaço de cana de 35 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.



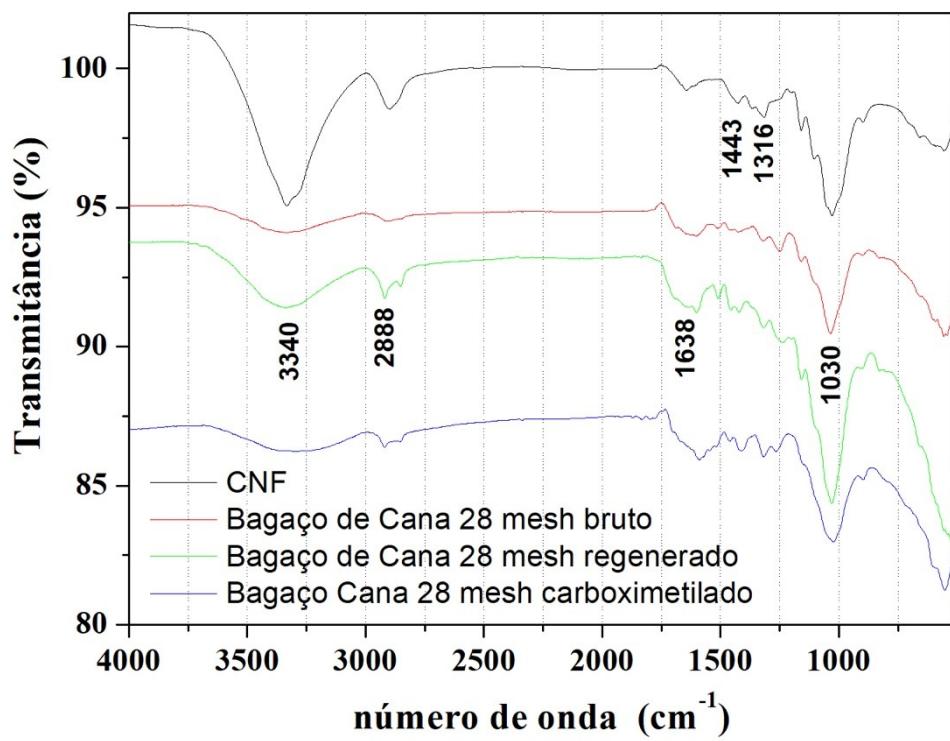
Fonte: A autora.

Figura 54 – Gráfico de infravermelho das amostras de casca de soja de 28 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.



Fonte: A autora.

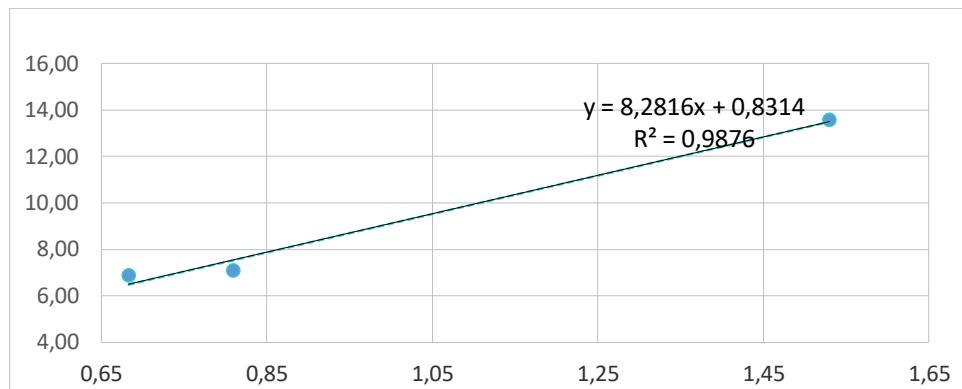
Figura 55 – Gráfico de infravermelho das amostras de bagaço de cana de 28 mesh, em suas formas bruta, regenerada e carboximetilada.



Fonte: A autora.

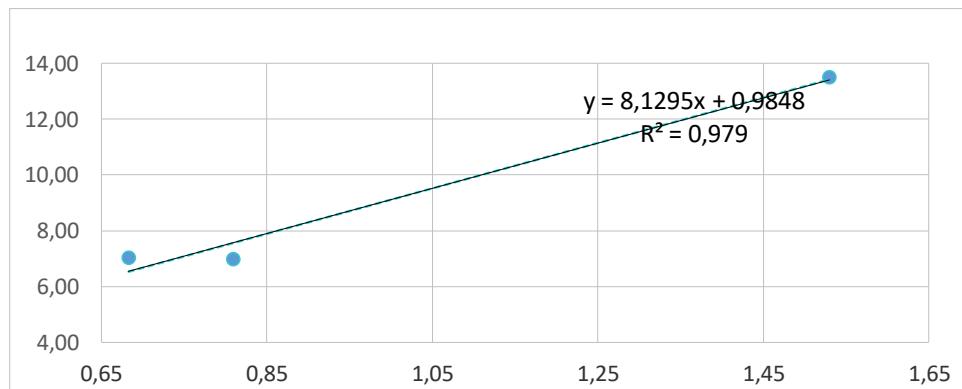
9.3. ANEXO III – GRÁFICOS DE ÂNGULO DE CONTATO

Figura 56 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



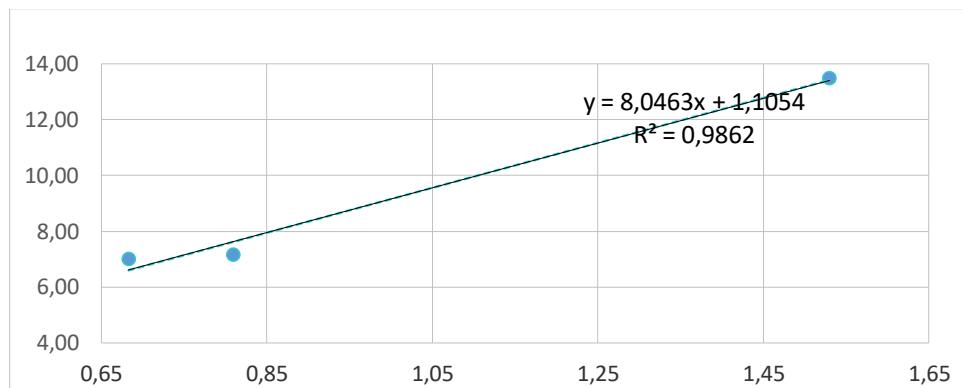
Fonte: A autora.

Figura 57 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



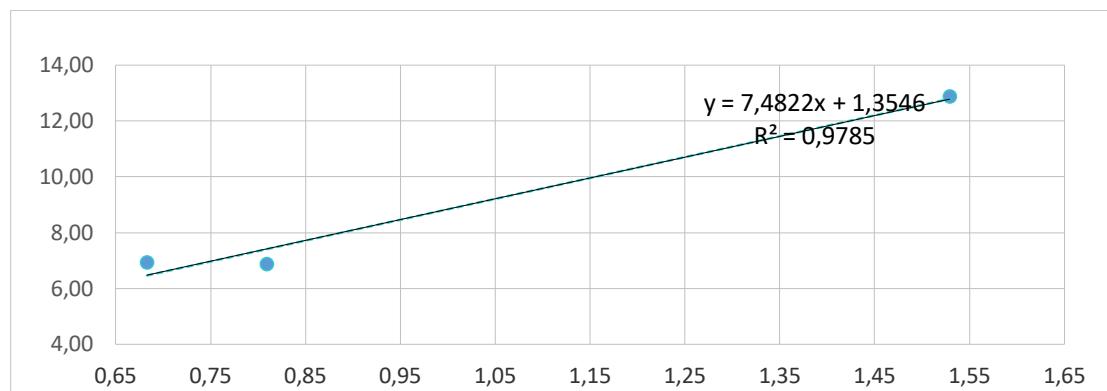
Fonte: A autora.

Figura 58 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



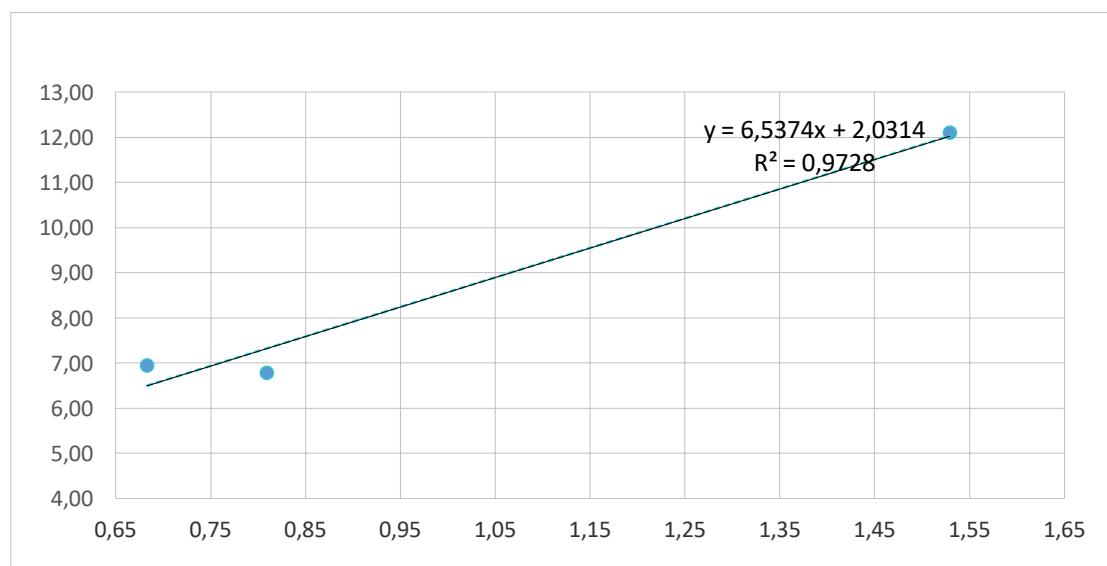
Fonte: A autora.

Figura 59 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBR 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



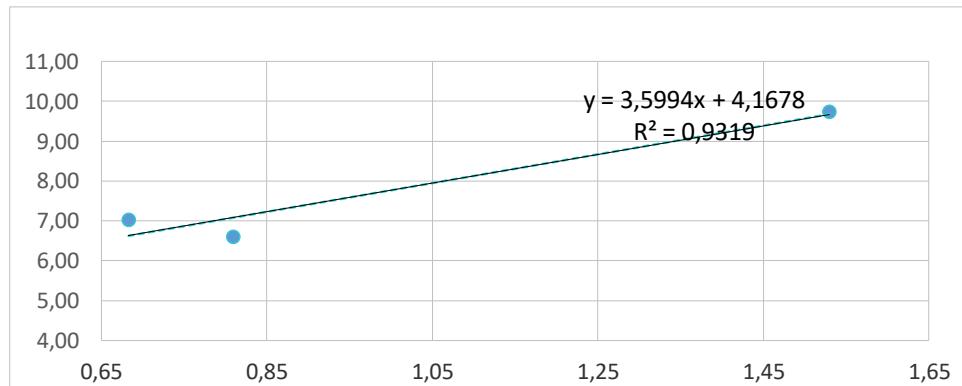
Fonte: A autora.

Figura 60 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



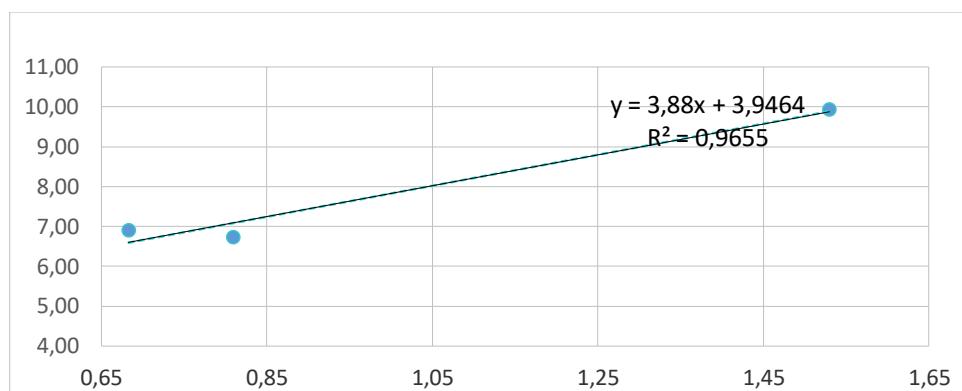
Fonte: A autora.

Figura 61 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



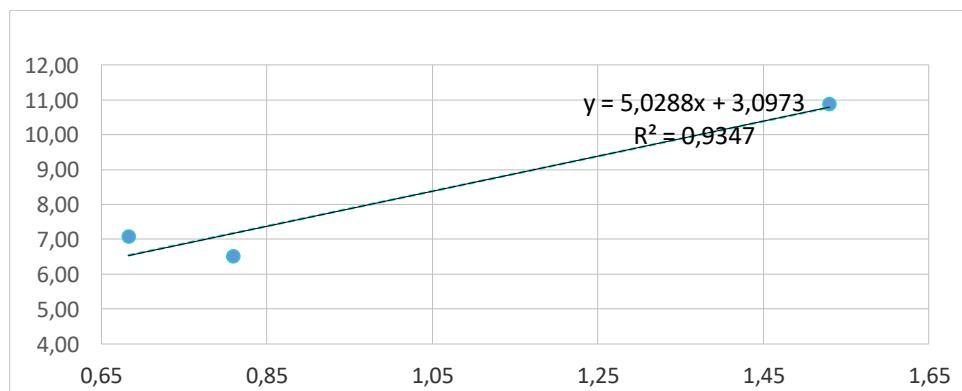
Fonte: A autora.

Figura 62 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



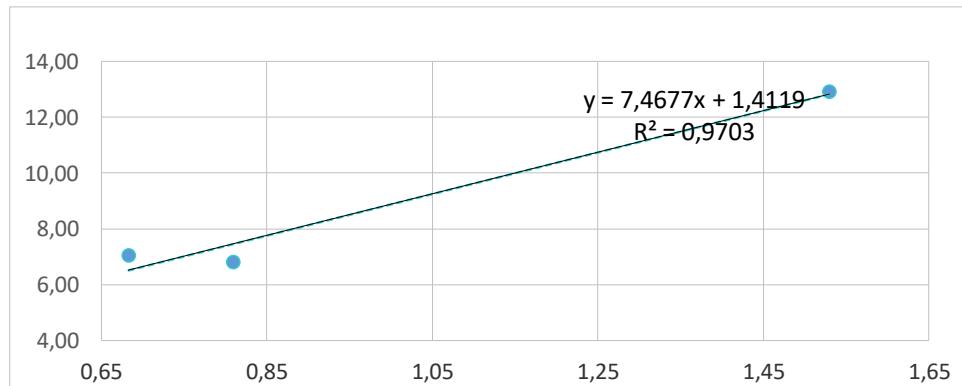
Fonte: A autora.

Figura 63 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSR 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



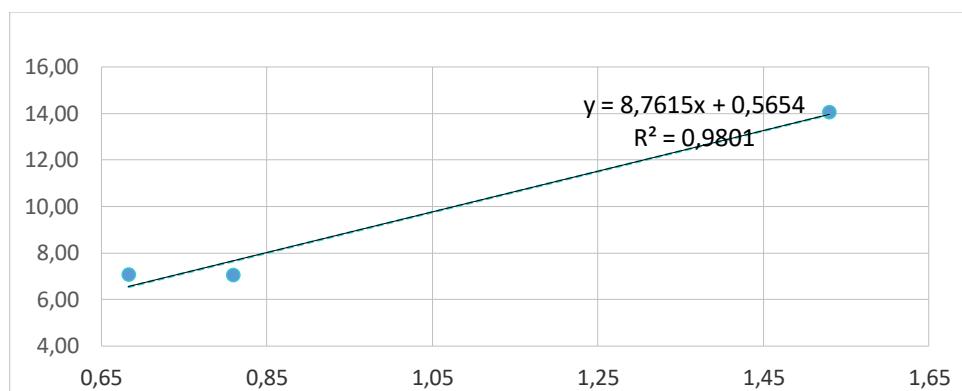
Fonte: A autora.

Figura 64 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



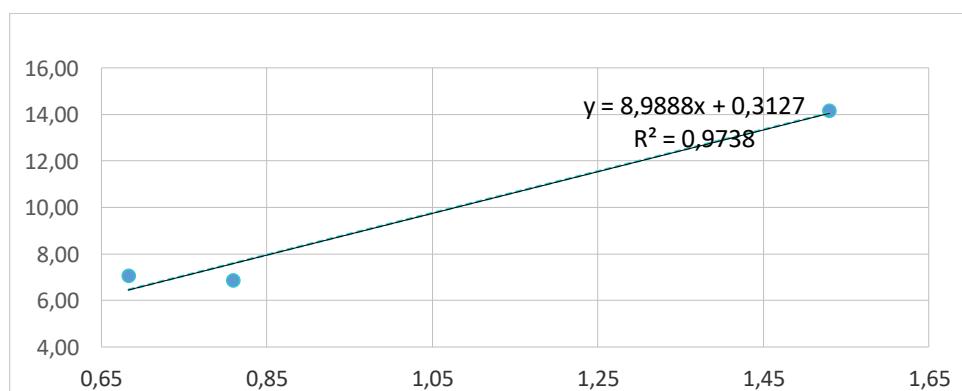
Fonte: A autora.

Figura 65 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



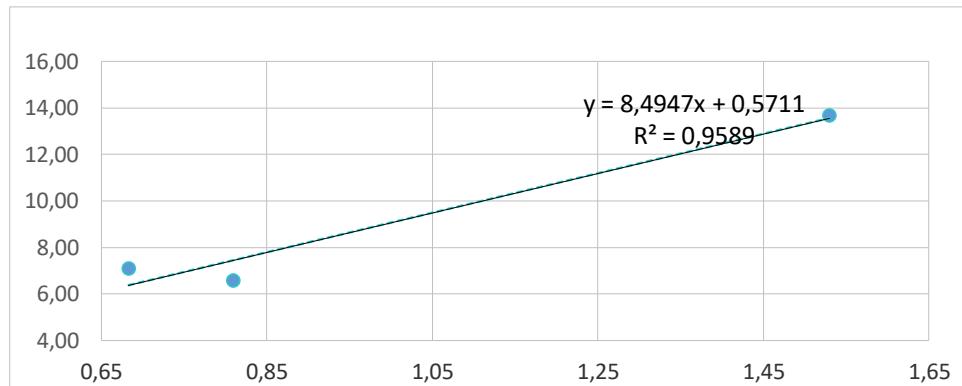
Fonte: A autora.

Figura 66 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



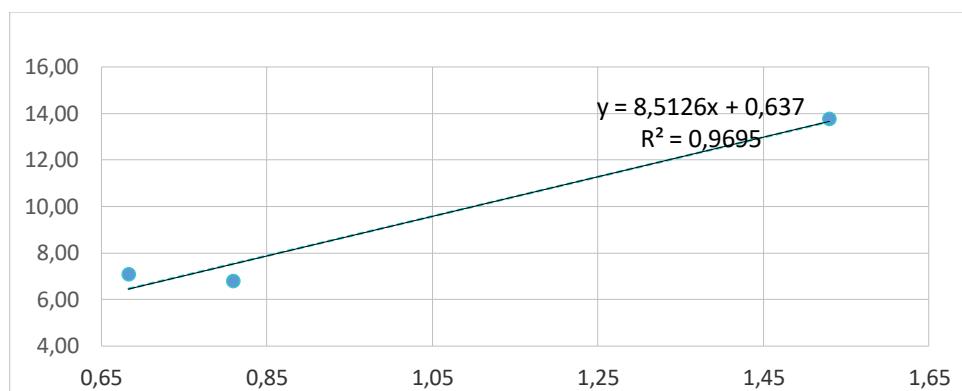
Fonte: A autora.

Figura 67 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFSC 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



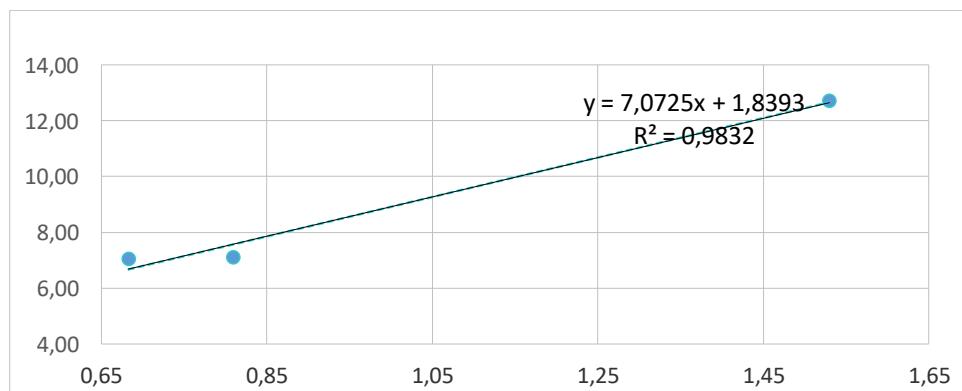
Fonte: A autora.

Figura 68 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 5-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



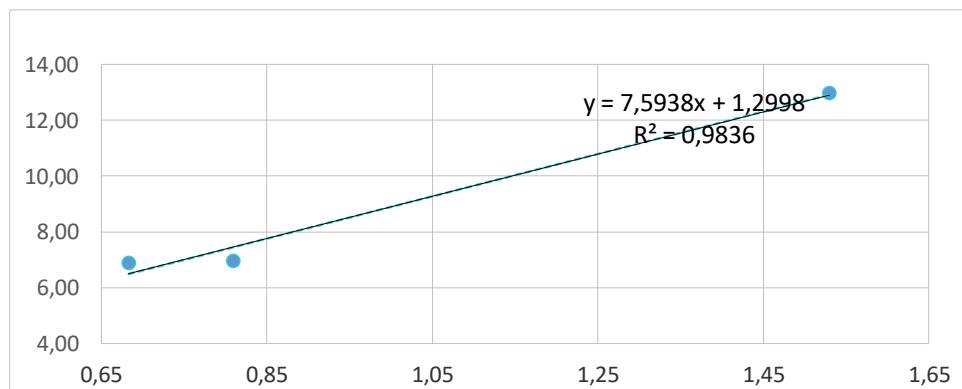
Fonte: A autora.

Figura 69 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 20-28 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



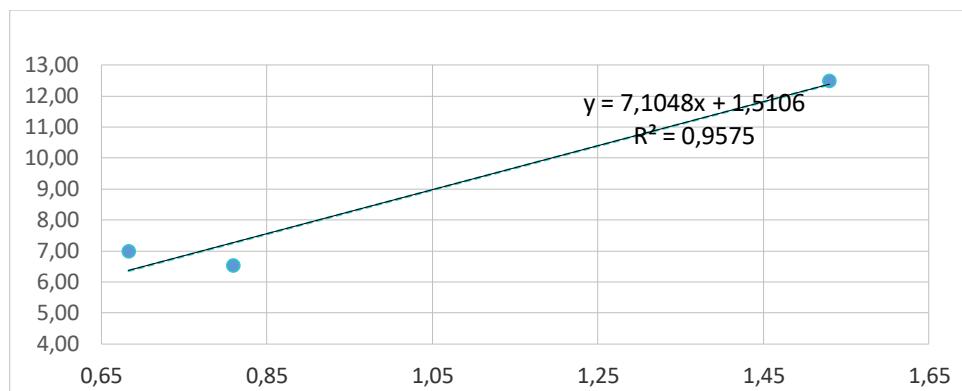
Fonte: A autora.

Figura 70 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 5-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



Fonte: A autora.

Figura 71 – Gráfico obtido por análise de ângulo de contato do filtro de CNFBC 20-35 usando os solventes água ultrapura, etilenoglicol e dimetilformamida.



Fonte: A autora.