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

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE LAVAGEM COM ÁGUA E DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

MAGNO JOSÉ ALVES

Uberlândia - MG
2012

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

AVALIAÇÃO DOS PROCESSO DE LAVAGEM COM ÁGUA E DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Magno José Alves

Orientadoras:
Miria Hespanhol Miranda Reis
Vicelma Luiz Cardoso

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

Uberlândia - MG
2012

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 27 DE JULHO DE 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof[a]. Dr[a]. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora (PPGEQ/UFU)

Prof[a]. Dr[a]. Vicelma Luiz Cardoso
Coorientadora (PPGEQ/UFU)

Prof[a]. Dr[a]. Tatiana Valesca R. Alicieo
CCQFA/UFPel

Prof[a]. Dr[a]. Miriam Maria de Resende
PPGEQ/UFU

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

A474a
2012

Alves, Magno José, 1982-
Avaliação dos processos de lavagem com água e de filtração por membranas na purificação de biodiesel / Magno José Alves. - 2012.
76 f. : il.

Orientadoras: Miria Hespanhol Miranda Reis e Vicelma Luiz Cardoso.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

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

CDU: 66.0

AGRADECIMENTOS

A Deus e a N. S. Aparecida por terem me dado saúde e força para a realização deste trabalho;

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

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

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

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

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

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

As professoras da banca examinadora Profª. Drª. Tatiana Valesca R. Alicieo (CCQFA/UFPel) e a Profª. Drª. Carla Eponina Hori (PPGEQ/UFU) pelas críticas e sugestões apresentadas, e em especial a Profª. Drª. Miriam Maria de Resende (PPGEQ/UFU) pela ajuda em todas as etapas deste trabalho, além de sua grande contribuição na banca examinadora;

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

A CAPES, a VALE S. A. e a FAPEMIG (processo número TEC-RDP-00154-10) pelo apoio financeiro;

Aos professores da FEQ que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, contribuindo com informações valiosas para a realização deste estudo. Em especial aos meus dois grandes amigos, Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde e Prof. Dr. Rodrigo Béttega;

Aos meus amigos de laboratório, que de forma direta ou indireta contribuíram para o meu crescimento profissional: Maurielem, Nattácia, Fran, Cida, Carla, Janaína, Rafael,

Wesley, Rui, Betânia, Líbia, Maria Inês, Bruna, Larissa, Fernanda, Heloísa, Wilson, Thamayne, Henrique e Alex, obrigado pelos ensinamentos, ajuda e amizade e às alunas de graduação Suellen e Iara, pela ajuda prestada na condução deste trabalho. Aos funcionários da FEQ: Cléo, Roberta, Cecília e Silvino pela colaboração;

Ao Flamengo maior e eterna paixão.

MUITO OBRIGADO...

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

OFEREÇO

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

DEDICO

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i
LISTA DE TABELAS ii
RESUMO iii
ABSTRACT iv

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS 4
2.1 Objetivo geral 4
2.2 Objetivos específicos 4
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
3.1 Biodiesel 5
3.1.1 Definição e matérias-primas 5
3.1.2 Produção do biodiesel 6
3.1.3 Reação de transesterificação 8
3.1.4 Purificação do biodiesel 11
3.2 Leis e resoluções 12
3.3 Processos de separação por membranas 15
3.3.1 Microfiltração (MF) 19
3.3.2 Ultrafiltração (UF) 19
3.3.3 Polarização de concentração e *fouling* 20
3.4 Processo de purificação do biodiesel por membranas 21
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS 25
4.1 Matérias-primas e reagentes 25
4.2 Síntese do biodiesel 26
4.3 Rendimento 28
4.4 Avaliação da temperatura e do volume de água necessário na purificação do biodiesel 28
4.5 Membranas utilizadas na purificação do biodiesel 29
4.6 Ensaios de micro e ultrafiltração 30
4.6.1 Ensaios de ultrafiltração com adição de água no biodiesel 34
4.7 Limpeza do módulo experimental e das membranas 35
4.8 Sumário das análises realizadas 35
4.8.1 Índice de acidez 36

4.8.2 Índice de saponificação 37
4.8.3 Teor de água 38
4.8.4 Viscosidade 40
4.8.5 Densidade 40
4.8.6 Quantidade de sabão 41
4.8.7 Glicerina 43
4.8.7.1 Método volumétrico (NBR 15771) 43
4.8.7.2 Método cromatográfico (ASTM 6584) 45
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
5.1 Matéria-prima 46
5.2 Rendimento 47
5.3 Avaliação da quantidade de água no processo de lavagem do biodiesel 48
5.4 Caracterização físico-química do biodiesel cru e do biodiesel lavado 50
5.4.1 Densidade e viscosidade 51
5.4.2 Teor de água 53
5.4.3 Índice de acidez 55
5.4.4 Quantidade de sabão 56
5.4.5 Índice de saponificação 57
5.4.6 Glicerina livre 58
5.5 Processo de filtração por membranas 59
5.13 Filtrações com adição de água 65
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES 69
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 70
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS 71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo do biodiesel. 7
Figura 2 - Reação de transesterificação 9
Figura 3 - Tipos de catálise para reação de transesterificação. 10
Figura 4 - Separação por membranas 15
Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas 16
Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial 18
Figura 7 - Variação do fluxo em função do tempo devido à polarização de concentração e ao *fouling*. 21
Figura 8 - Possível esquema do processo de filtração por membranas 22
Figura 9 - Reator utilizado na produção de biodiesel. 26
Figura 10 - Separação por decantação biodiesel e glicerina. 27
Figura 11 - Unidade piloto batelada de filtração por membranas. 31
Figura 12 - Esquema da unidade piloto batelada de filtração por membranas. 31
Figura 13 - Unidade piloto de fluxo contínuo. 32
Figura 14 a - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo. 32
Figura 14 b - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo 33
Figura 15 - Superfície de resposta da influência do volume de água e da temperatura na redução da água de lavagem 49
Figura 16 - Fluxos de permeado na membrana de microfiltração (0,22 μm) a 1 e 2 bar. 59
Figura 17 - Fluxos de permeado na membrana de microfiltração (0,3 μm), a 1 e 2 bar. 60
Figura 18 - Fluxos de permeado nas membranas poliméricas de ultrafiltração. 61
Figura 19 - Fluxo de permeado na membrana cerâmica de ultrafiltração. 61
Figura 20 - Reduções na quantidade de sabão e glicerol livre em amostras de biodiesel purificado. 63
Figura 21 - Fluxos de permeado membrana 10 kDa para os testes com adição de água. 65
Figura 22 - Fluxos de permeados membrana 5 kDa para testes com adição de água ... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel 14
Tabela 2 - Principais processos de separação por membranas 17
Tabela 3 - Matriz do PCC para verificação da influência da temperatura e do volume de água no processo de purificação de 100 mL de biodiesel. 29
Tabela 4 - Caracterização dos lotes de óleo de soja utilizados como matérias-primas. 46
Tabela 5 - Influência da temperatura e do volume de água no pH da água de lavagem 48
Tabela 6 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (densidade e viscosidade) 51
Tabela 7 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (teor de umidade) ... 53
Tabela 8 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (índice de acidez) ... 55
Tabela 9 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (quantidade de sabão) 56
Tabela 10 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (índice de saponificação) 57
Tabela 11 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (glicerina livre) 58
Tabela 12 - Fluxo final das membranas de micro e ultrafiltração 62
Tabela 13 - Análises de índice de acidez, densidade e viscosidade para diferentes amostras de permeado. 62
Tabela 14 - Glicerina livre e quantidade de sabão no biodiesel cru e no biodiesel permeado. 63
Tabela 15 - Glicerina livre analisada por cromatografia gasosa (membrana 10 kDa) . 64
Tabela 16 - Caracterização do biodiesel com adição de água deionizada na membrana de 10 kDa 66
Tabela 17 - Caracterização do biodiesel com adição de água deionizada na membrana de 5 kDa. 67

RESUMO

O biodiesel é um potencial combustível substituto ao diesel de petróleo devido às questões relacionadas com a demanda energética e aspectos ambientais. Uma das etapas críticas do processo produtivo do biodiesel é a sua purificação. Convencionalmente, o biodiesel é purificado por sucessivas lavagens com água limpa. Este processo, além de dispendioso, acarreta na geração de uma quantidade considerável de efluente a ser tratada. O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o processo de filtração por membranas como uma alternativa para a purificação de biodiesel. A primeira parte deste trabalho consistiu na produção do biodiesel utilizado para posterior purificação. Esta produção foi realizada por reação de transesterificação, tendo como matéria-prima óleo de soja refinado. O biodiesel produzido foi então purificado por dois processos: pela metodologia tradicional (lavagens sucessivas com água) e por processos utilizando membranas. Foi realizado um PCC para avaliação do volume de água gasto e da temperatura no processo de purificação do biodiesel pelo método convencional. Pela superfície de resposta foi possível realizar uma análise conjunta das variáveis e determinar o ponto de minimização que foi de um volume de água de 64 mL para 100 mL de biodiesel e temperatura de 49,6°C. A eficiência de membranas de microfiltração e ultrafiltração (poliméricas e cerâmicas) na purificação de biodiesel, obtido por catálise homogênea via rota metílica foi também avaliada. Foram utilizadas membranas poliméricas de microfiltração, planas, mistas de éster de celulose de diâmetros de poro de 0,22 e 0,30 μm, membranas poliméricas de ultrafiltração, de poli (éter-sulfona), planas, de 10 e 30 kDa nominal MWCO e membrana de ultrafiltração cerâmica, de α-Al_2O_3/TiO_2, tubular, de 5 kDa. As membranas poliméricas foram avaliadas em um módulo que utiliza o princípio da filtração perpendicular e a membrana cerâmica foi avaliada em filtrações tangenciais. No processo utilizando membranas, todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. Os experimentos de microfiltração foram realizados em duas pressões transmembranas diferentes, 1 e 2 bar. Para os testes com membranas de ultrafiltração foi utilizada uma pressão transmembrana de 4 bar. Estas pressões foram escolhidas com base em testes preliminares. O desempenho das membranas foi avaliado pela capacidade de retenção de glicerina e pelos valores de fluxos permeados após estabilização. Além das filtrações de biodiesel cru, testes adicionais foram realizados com a adição de pequenas quantidades de água no biodiesel cru antes da filtração (nos módulos batelada e contínuo). Estes testes foram realizados com as membranas que demonstraram melhores resultados nos testes preliminares (polimérica de 10 kDa e cerâmica de 5 kDa). Água deionizada foi adicionada à amostra de biodiesel em concentrações de 0,1 e 0,2% em peso. A quantidade de glicerina livre foi reduzida em todas as filtrações realizadas. Contudo, entre as membranas analisadas, o nível de glicerina livre exigido (0,02 % em massa) foi atingido apenas com a membrana de 10 kDa. A adição de pequenas quantidades de água aumentou significativamente a remoção da glicerina e enquadrou o biodiesel na legislação.

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

ABSTRACT

Biodiesel is a potential substitute fuel to petroleum diesel due to issues related to energy and environmental demands. One of the critical stages of the production process of biodiesel is its purification. Conventionally, biodiesel is purified by successive washes with clean water. This process uses considerable amounts of water, what results in a high volume of effluent to be treated. The aim of this research was to evaluate the process of membrane filtration as an alternative for the biodiesel purification. The first step of this work was the production of biodiesel used for further purification. This production was performed by transesterification reaction using refined soybean oil as raw material. Biodiesel was then purified by two processes: by the traditional method (successive washings with water) and by the processes using membranes. A central composite design (CCD) was performed to evaluate the volume of water used and the temperature in the biofuel purification process by the conventional method of washing with water. According to the surface response obtained, it was possible to analyze the variables effects and to determine the minimization point, which represented 64 mL of water for 100 mL of biofuel and temperature of 49.6°C. The efficiency of ultrafiltration and microfiltration membranes (polymeric and ceramic) in the biodiesel purification obtained by homogeneous catalysis via methylic route was also evaluated. Polymeric membranes of microfiltration, flat type, mixed cellulose ester with pore diameters of 0.22 and 0.30 μm, polymeric membranes of ultrafiltration, poly (ether sulfone), flat type, 10 and 30 kDa nominal MWCO and ceramic membranes of ultrafiltration, α-Al_2O_3/TiO_2, tubular, 5 kDa. The polymeric membranes were evaluated in a module that uses the principle of perpendicular and the ceramic membrane filtration was evaluated in tangential filtration. In the process using membranes, all experiments were performed at room temperature. The microfiltration experiments were carried-out at two different transmembrane pressures, 1 and 2 bar. Experiments with ultrafiltration membranes were performed at a transmembrane pressure of of 4 bar. These pressures were chosen based on preliminary tests . The membrane performance was evaluated by the retention capacity of glycerin and by the values of permeate flows after stabilization. Besides filtrations of raw biodiesel, additional tests were performed with the addition of small amounts of water in raw biodiesel before filtration (in batch and continuous modules). These tests were performed with membranes, what showed better results in preliminary tests (polymeric of 10 kDa and ceramic of 5 kDa). Deionized water was added to the biodiesel sample in concentrations of 0,1 and 0,2% by weight. The amount of free glycerol dropped in all filtration performed. However, between the membranes discussed, the required level of free glycerin (0,02 wt%) was attained only with the 10 kDa membrane. The addition of small amounts of water significantly increased removal of glycerin and it fit the biodiesel into the legislation with regard to the content of glycerin.

Keywords: transesterification reaction, biodiesel purification, biodiesel washing, membrane process, microfiltration, ultrafiltration.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

Um dos campos mais importantes de estudo e pesquisa no conjunto das ciências e tecnologias é o dos combustíveis e seu aproveitamento energético. Fato este comprovado pela vital importância dos combustíveis nas atividades industriais e nos meios de transporte. Os combustíveis de grande importância para a indústria, assim como para os meios de transporte, são bem restritos, ainda que quaisquer substâncias que liberam calor a partir de uma reação química também possam ser consideradas combustíveis para determinados fins (HILSDORF et al., 2004). Assim, questões ambientais e econômicas têm levado a busca por combustíveis alternativos ao petróleo. Nos últimos anos, a produção mundial de combustíveis proveniente de fontes renováveis vem se intensificando (BASHA et al., 2009). O Brasil ocupa uma posição de destaque nesse cenário, uma vez que o etanol já está sendo usado como combustível há décadas. Neste contexto, consideráveis esforços vêm sendo empreendidos para que o biodiesel alcance a mesma importância do bioetanol na matriz energética brasileira. Contudo, o biodiesel ainda não é economicamente competitivo com o diesel devido, principalmente, aos custos relacionados com a matéria prima e com o processo produtivo (HAAS et al., 2006).

A utilização de óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, assim como seus derivados, como fonte de energia vem desde o fim do século XIX. A utilização dos óleos vegetais e das gorduras animais como combustíveis para motores do ciclo diesel vêm de muito antes da crise energética da década de 70. Prova disto é o fato que o próprio Rudolf Diesel (1858-1913) inventor dos motores a diesel, teve grande interesse neste tipo de combustível e já realizava experimentos com óleos vegetais em sua invenção (KNOTHE et al., 2006). Todavia, devido ao baixo custo, assim como a alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser largamente utilizado nestes motores, e, com isso outros tipos de combustíveis foram deixados de lado (SHAY, 1993).

Outro fato marcante que retomou a utilização dos óleos vegetais puros e seus derivados como combustível ocorreu em meados do século XX devido à Segunda Guerra Mundial, quando voltaram a ser utilizados como fonte de energia para motores de combustão por compressão (MA et al., 1998).

Todavia, a utilização direta de óleos vegetais em motores de combustão por compressão, pode acarretar em diversos problemas tais como a ocorrência de depósitos em

várias partes dos motores, entupimento dos bicos injetores, dentre outras. Além do que, a maioria dos motores disponíveis atualmente exigem combustíveis com viscosidades inferiores a dos óleos vegetais. Neste contexto, o biodiesel aparece como uma boa alternativa para a substituição total ou parcial do diesel de petróleo (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos obtidos pela da reação de triglicerídeos provenientes de gordura animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta. Dentre os processos de produção do biodiesel aparece a transesterificação, na qual ocorre a transformação destes triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (DORADO et al., 2004).

O biodiesel apresenta muitas vantagens em sua utilização. Dentre as características que destacam o biocombustível em relação aos combustíveis fósseis estão a não liberação do SO_2, por não conter enxofre, ser um combustível renovável, já que óleos vegetais e gorduras animais são as principais matérias-primas para sua produção, além de ser biodegradável e com excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos dos motores (OLIVEIRA, 2004).

Na lei 11.097/2005, o biodiesel passa a ser inserido na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório. Esta lei institui a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP como órgão regulador de todo o biodiesel comercializado no Brasil, a qual na Resolução 04/2010 define que o biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5 % em volume (BRASIL, 2010).

O processo produtivo do biodiesel pela reação de transesterificação de triglicerídeos apresenta como resultado, além do biodiesel, água, álcool, glicerina, catalisador e co-produtos. A presença dessas outras espécies químicas no produto final deve ser evitada para que não haja problemas de aplicação do combustível.

O nível de pureza do biodiesel tem fortes efeitos na sua utilização como combustível. Particularmente, a presença de glicerídeos e triglicerídeos no combustível pode causar sérios problemas de aplicação. De fato, o combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador. De acordo com os padrões da União Europeia, o biodiesel deve ter uma pureza mínima de 96,5% com relação a presença de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água (KARAOSMANOGˇLU et al., 1996). A Resolução 04/2010 da Agência Nacional do Petróleo regulamenta que o biodiesel produzido no Brasil não pode ter mais que 0,02% em massa de glicerol livre. O glicerol livre está associado com formação de depósitos que levam a corrosão do tanque, além de que a queima do glicerol pode resultar em emissões poluidoras (KNOTHE, 2005).

As técnicas de purificação para o biodiesel cru, aplicadas atualmente, são dispendiosas, além de possuírem uma restrição ambiental pelo consumo de água e a geração de uma quantidade significativa de efluente. Processos alternativos vêm sendo estudados para a purificação efetiva do biodiesel, tal como processos de filtração com membranas.

O processo de separação por membranas já é aplicado para separação de emulsões de óleos com água, mostrando-se como uma alternativa viável (ARNOT et al., 2000). Os processos de purificação utilizando membranas apresentam as vantagens de uma maior economia de energia, seletividade em alguns processos, separação de termolábeis e simplicidade de operação em termos de *scale-up* (HABERT et al., 2006). A membrana atua como uma barreira que separa duas fases e que retém algumas espécies químicas presentes nas fases. Assim, neste estudo será avaliada a purificação de biodiesel empregando processos de micro e ultrafiltração com membranas poliméricas e cerâmicas.

CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a utilização do processo de separação com membranas na purificação de biodiesel. O biodiesel purificado obtido deve atender a resolução da ANP 04/2010.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Produzir biodiesel por catalise básica via rota metílica para posteriores processos de purificação;

- ✓ Avaliar a influência conjunta da quantidade de água e da temperatura na qualidade do biodiesel;

- ✓ Avaliar a utilização de processo de separação com membranas na extração de glicerol do biodiesel, utilizando membranas de diferentes materiais e porosidades, bem como diferentes pressões transmembranas;

- ✓ Avaliar a influência da adição de pequenas quantidades de água ao biodiesel cru no processo de purificação por membranas;

- ✓ Comparar a metodologia de extração do glicerol do biodiesel empregando processo com membranas e método tradicional de lavagens sucessivas com água.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

3.1.1 Definição e matérias-primas

A lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005 apresenta a seguinte definição para biodiesel:

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

O biodiesel é um éster graxo produzido da reação de transesterificação de fontes lipídicas renováveis, como óleos vegetais, gordura animal ou ainda óleos residuais (BRASIL, 2005).

O biodiesel é considerado uma fonte renovável de energia, devido ao fato de ter como principais fontes de matéria-prima as gorduras animais, sendo usualmente utilizado o sebo, e os óleos vegetais, dos quais se destacam os óleos de soja, palma, caroço de algodão, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão e coco. Podem ser também utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel óleos residuais de frituras. A escolha da matéria-prima é extremamente influenciada por fatores geográficos, podendo ainda ser necessário mudanças em seu processamento de acordo com a matéria-prima escolhida, assim como sua qualidade (GERPEN, 2005; KNOTHE et al., 2006). Segundo boletim mensal da ANP (maio de 2012), atualmente o Brasil possui 64 plantas autorizadas para a produção de biodiesel, o que acarreta numa capacidade instalada de produção de 19.533,95 m^3 por dia. Ainda segundo o mesmo boletim as principais fontes de matérias-primas utilizadas são o óleo de soja, a gordura bovina (principalmente na região Sul) e óleo de algodão (principalmente na região Nordeste) (BRASIL, 2012).

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ser divididas em três grupos principais: óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais e resíduos de óleos de cozinha. Além disso, o uso de óleos de algas está emergindo nos últimos anos como a quarta categoria de interesse. Diferentes tipos de óleos vegetais estão sendo usados como matérias-primas para a produção de biodiesel, como óleo de canola no Canadá, óleo de girassol na Europa, óleo de soja nos Estados Unidos, óleo de palma no Sudeste da Ásia, óleo de coco nas Filipinas, entre outros. Existem mais de 350 oleaginosas identificadas (com milhares de sub-espécies) que podem ser usadas para produção de biodiesel (BANKOVI´C-ILI´C et al., 2012).

As potencialidades de combustível de muitos óleos vegetais (incluindo de rícino, de grainhas de uva, milho, colza, tremoço, ervilha, amendoim, linhaça, castanhas, semente de girassol, palma, oliva, soja, algodão, manteiga de Karité) foram reconhecidas antes de 1939 (SALVI & PANWAR, 2012).

Os critérios de seleção de óleos vegetais são: disponibilidade, custo qualidade do óleo, composição do produto e vida de prateleira, sendo uma decisão química e econômica (BASHA et al, 2009; SALVI & PANWAR, 2012).

3.1.2 Produção do biodiesel

A Figura 1 demonstra um fluxograma esquemático de como se dá a produção de biodiesel, a partir de matérias-primas contendo baixo teor de ácidos graxos livres, da forma mais comumente utilizada.

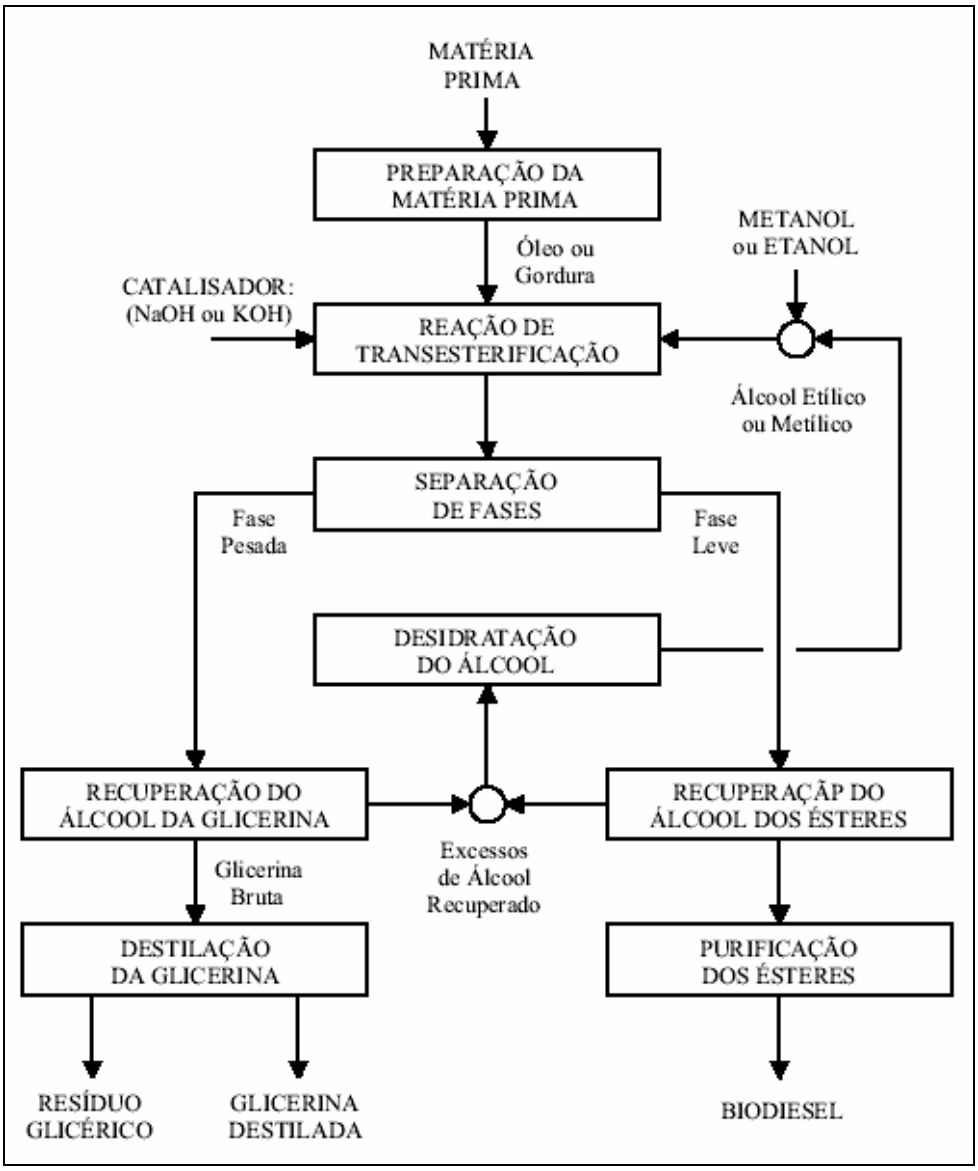

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo do biodiesel.
Fonte: PARENTE, 2003.

De acordo com a Figura 1, a forma mais utilizada para a produção consiste na preparação da matéria-prima, transesterficação, separação das fases (éster e glicerina), recuperação do álcool não reagido e desidratação do mesmo, destilação da glicerina e purificação dos ésteres produzidos.

A temperatura de funcionamento do reator é, geralmente, de cerca de 65°C, embora temperaturas de 25°C a 85°C tenham sido relatadas (BASHA et al., 2009). Após a reação, a mistura é deixada em repouso em um decantador para que ocorra a separação dos ésteres e do glicerol. O álcool é removido utilizando um evaporador ou uma unidade de flash. Após estas etapas, a fase éster ainda contém impurezas, tais como glicerol livre partículas dispersas, sabão, e quantidades vestigiais de catalisador residual e mono, di, e triglicéridos. Este

biodiesel cru deve ser tratado de modo a atender as especificações que definem a qualidade do biodiesel (por exemplo, ASTM D6751 e EN 14214).

3.1.3 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação tem como objetivo principal a diminuição da viscosidade da matéria-prima, atingindo valores que permitam a utilização do produto obtido em máquinas de ignição, como os tradicionais motores a diesel. Esta reação consiste em um número de reações consecutivas e reversíveis. O triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e é convertido em diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático. Os produtos finais da reação (éster, glicerina, catalisador, reagentes e demais co-produtos) devem ser posteriormente separados e purificados (FREEDMAN et al., 1986).

A Figura 2 demonstra a reação de transesterificação, a qual é composta de três reações consecutivas e reversíveis. Apesar de sua estequiometria requerer três mols do álcool de cadeia curta para cada mol de triglicerídeo, seu caráter reversível exige um excesso de álcool no meio reacional, com intuito de forçar a reação no sentido do produto.

Na literatura são expostos vários estudos sobre reações de transesterificação, utilizando os mais diferentes triglicerídeos, vale ressaltar que além de materiais nobres, ou seja, óleos e gorduras não utilizados, também é possível produzir biodiesel usando óleos e gorduras reutilizadas (COSTA NETO et al., 2000).

Dentre os alcoóis utilizados mundialmente na produção do biodiesel, o metanol é o que vem sendo mais empregado, fato este, devido ao seu menor custo em relação aos outros alcoóis de cadeia curta que podem ser empregados na produção de ésteres. Todavia, a utilização de etanol, por exemplo, resulta em um biodiesel de maior qualidade. O resultado da transesterificação por rota metílica é comumente denominada de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, “fatty acid methyl esters”). Vale ressaltar ainda, que a maioria das especificações utilizadas atualmente foram definidas tomando por base o biodiesel oriundo da transesterificação via rota metílica (KNOTHE et al., 2006).

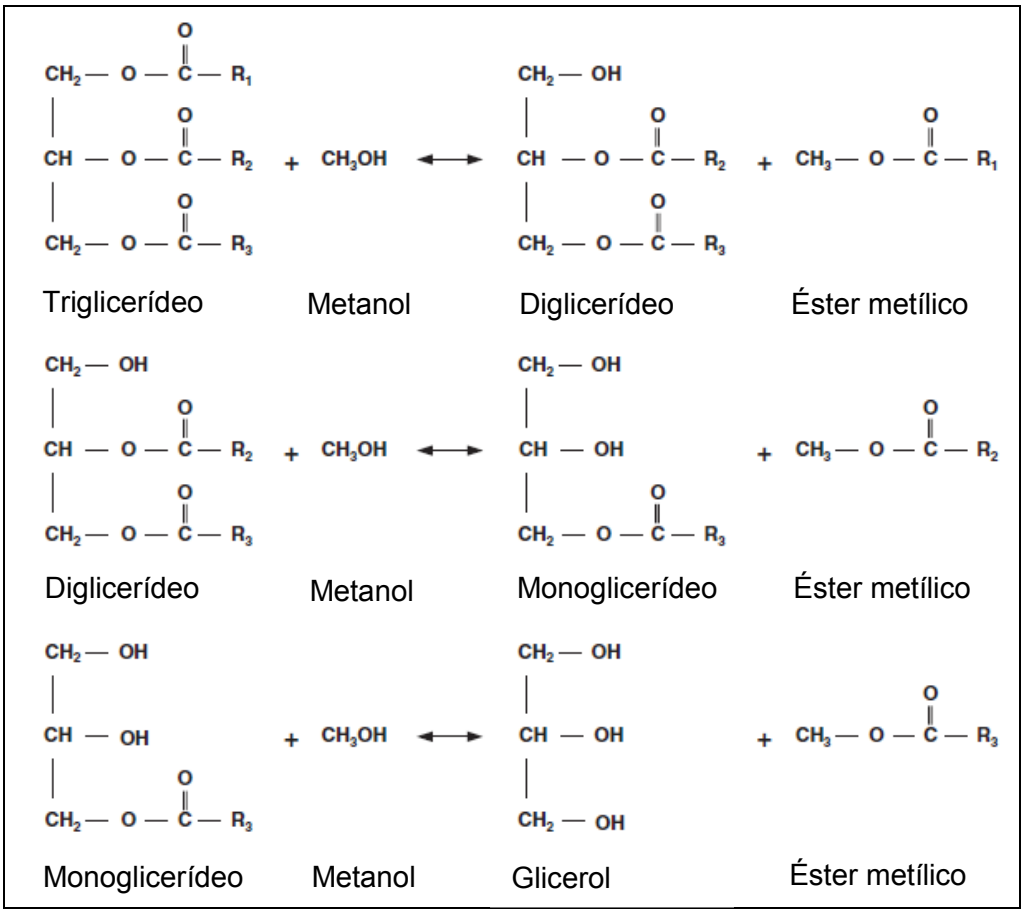

Figura 2 – Reação de transesterificação
Fonte: adaptado de SALEH et al., 2011.

A produção de biodiesel, realizada pelo processo de reação de transesterificação, é facilitada por catalisadores. Independentemente da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel, um catalisador é necessário para a conclusão das reações em um tempo considerável. O único caso em que o uso de catalisador não é necessário para a síntese de biodiesel é quando o álcool e o óleo são usados em condições supercríticas. A seleção do catalisador adequado depende da quantidade de ácidos graxos livres no óleo. Catalisadores básicos podem ser subdivididos com base no tipo de óxidos de metais e seus derivados. Da mesma forma, catalisadores ácidos podem ser subdivididos dependendo dos sítios ativos dos ácidos. Segundo Chouhan & Sharma (2011) novas variedades de catalisadores misturados também estão disponíveis na literatura. Os catalisadores podem ser geralmente classificados em homogêneos e heterogêneos ou biocatalisadores, conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.

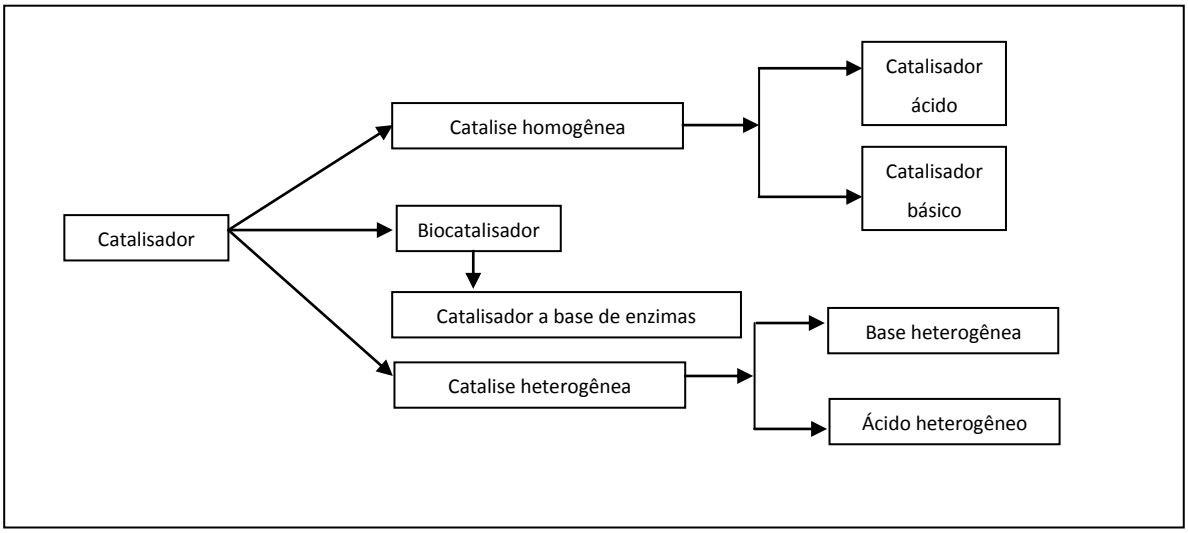

Figura 3 - Tipos de catálise para reação de transesterificação**.**
Fonte: adaptado de CHOUHAN & SHARMA, 2011.

Entre todos os catalisadores, as bases são mais amplamente utilizadas na produção industrial por proporcionarem reações mais rápidas do que aquelas catalisadas por ácidos e preço inferior às enzimas (GAO et al., 2010). Os catalisadores mais comumente utilizados para a conversão de triglicéridos para biodiesel são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, e metóxido de sódio com concentrações variando de 0,3% a 1,5% (CHENG & TIMILSINA, 2011).

De acordo com Ma & Hanna (1998), a catálise básica apresenta alguns problemas operacionais, os quais são potencializados quando o óleo vegetal apresenta um alto teor de ácidos graxos livres, pois ocorre a formação de sabões, os quais consomem parte do catalisador durante sua formação e ainda podem gerar emulsões, que dificultam a separação das fases no processo de decantação. Outro fato que deve ser evitado é a presença de água no meio reacional, pois este contaminante leva à formação de ácidos graxos livres pela hidrólise dos ésteres presentes (LIU, 1994; MA & HANNA, 1998). Ainda de acordo com Freedman et al. (1984), mesmo com todos estes percalços existentes na utilização dos catalisadores básicos, os mesmos são largamente utilizados na indústria para a produção de biodiesel, por serem menos agressivos aos equipamentos e apresentarem atividades superiores às verificadas para os ácidos.

Uma melhora que pode ser feita no processo de produção de biodiesel é com relação a utilização de bases ou ácidos fortes como catalisadores homogêneos, que provocam desgastes nos reatores e dificultam a etapa de purificação. Ácidos fortes são utilizados como catalisadores para a reação de esterificação a partir de óleo residual, uma matéria prima de

custo reduzido. O uso de catalisadores heterogêneos para realizar as reações de esterificação pode ser uma alternativa bastante interessante uma vez que esses catalisadores podem ser separados mais facilmente dos produtos, podem ser reutilizados e minimizam os problemas de corrosão (RUBIO CABALLERO et al., 2009). Contudo, um dos maiores problemas do uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação é a dissolução da fase ativa no meio reacional, fazendo com que o catalisador seja lentamente desativado e que os produtos formados fiquem contaminados com o catalisador. Dessa maneira, o desenvolvimento de catalisadores que não sejam dissolvidos é um ponto crucial para que essa tecnologia possa ser desenvolvida. A literatura apresenta diferentes materiais como possíveis catalisadores para a produção de biodiesel dentre os quais se pode citar MgO, CaO, SrO, TiO_2 e ZrO_2 suportados ou não. Alguns deles continuam a ter o problema de desativação depois de vários ciclos de reação. Dentre todos eles, o óxido de cálcio destaca-se por sua estabilidade.

Granados et al. (2007) estudaram a atividade de catalisadores a base de óxido de cálcio para a reação de transesterificação de triglicérides visando a produção de biodiesel. Os autores mostraram que a ativação do óxido de cálcio a 700 °C pode melhorar sua atividade catalítica. Mesmo com resultados bastante positivos, a lenta dissolução do CaO no meio reacional foi observada. Sendo assim, melhorias no preparo e na estabilização desse catalisador ainda são necessárias.

Reddy et al. (2006) observaram que o uso de nanopartículas de óxido de cálcio, com tamanho de cristal em torno de 20 nm e área específica de 90 $m^2\ g^{-1}$ foi bem mais efetivo do que outro CaO com área específica de 1 $m^2\ g^{-1}$ e tamanho de cristal de 43 nm na reação de transesterificação do óleo de soja. Dessa maneira, observa-se que o preparo cuidadoso do catalisador pode fazer a diferença na atividade e estabilidade do mesmo frente à reação.

3.1.4 Purificação do biodiesel

O nível de pureza do biodiesel tem fortes efeitos sobre as propriedades do combustível. Particularmente, a presença de glicerídeos e triglicerídeos pode causar sérios problemas de aplicação. De fato, o combustível deve ser livre de água, álcool, glicerina e catalisador. De acordo com os padrões da União Européia, o biodiesel deve ter uma pureza mínima de 96,5% com relação a presença de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água (KARAOSMANOGˇLU et al., 1996). A Resolução 04/2010 da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis regulamenta que o biodiesel produzido no Brasil não pode ter

mais que 0,02% em massa de glicerol livre. O glicerol livre está associado com formação de depósitos que levam a corrosão do tanque, além de que a queima do glicerol pode resultar em emissões poluidoras (KNOTHE, 2005).

Sabe-se que a glicerina tem baixa solubilidade em éster e, assim, sua separação é usualmente feita por decantação ou centrifugação. A separação por decantação é um processo lento, enquanto que a centrifugação tem custo elevado. Após esta etapa de separação de fases, é ainda necessária uma etapa de refino. Cada fase separada contém uma quantidade significativa de excesso de álcool adicionado, catalisador, água e glicerina. O excesso de álcool é retirado utilizando um evaporador ou uma unidade flash. Adiciona-se ácido para neutralizar o catalisador básico adicionado e para quebrar os sabões formados que reagem e formam ácidos graxos e sais que são solúveis em água. Karaosmanogˇlu et al. (1996) apresentaram um método de lavagem com água quente após a etapa de evaporação. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador; excesso do álcool utilizado na reação; glicerina livre residual; sais de ácidos graxo; e tri-, di- e monoglicerídeos, de forma a atender as especificações para o biodiesel. Após a etapa de lavagem necessita-se de uma etapa posterior para "secagem" do biodiesel. Esta etapa pode ser feita com destilação a vácuo.

O processo de purificação convencional da fase de éster é a lavagem com água para remover o glicerol residual, o catalisador básico, e qualquer sabão formado durante a reação (ATADASHI et al., 2011). No entanto, este processo gera uma grande quantidade de águas residuais altamente poluentes, causando problemas ambientais. Assim, a tecnologia de membrana pode ser aplicada para a purificação de biodiesel a fim de evitar a lavagem com água.

3.2 Leis e resoluções

No Brasil a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que dispõe sobre a introdução de biocombustíveis na matriz energética brasileira, define, em seu art. 6° inciso XXV, biodiesel como sendo, biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Esta mesma lei em seu art. 7° instituí a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP como

órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia – MME (BRASIL, 2005).

Em sua resolução n° 7 de 19 de março de 2008 a ANP, regulamenta as especificações para todo o biodiesel comercializado no Brasil. Além do que em seu art. 2° parágrafo I ela define biodiesel como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, presente na mesma resolução (BRASIL, 2008). Todavia, em sua resolução n° 4 de 2 de fevereiro de 2010 a ANP altera o parágrafo único do art. 1° da resolução ANP n° 07/2008, o qual passa a definir que o biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, a partir de 1° de janeiro de 2010 em todo território nacional (BRASIL, 2010).

Para introdução de um combustível no mercado, é de vital importância que esse combustível se enquadre em certas especificações determinadas, geralmente, pela legislação vigente. Atualmente no Brasil esses limites são definidos pela Resolução 04/2010 da ANP, a qual indica ainda a metodologia recomenda para caracterização do biodiesel (Tabela 1).

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT/ NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg m^{-3}	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm^2 s^{-1}	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, Max. (2)	mg kg^{-1}	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg kg^{-1}	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg kg^{-1}	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg kg^{-1}	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg^{-1}	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg kg^{-1}	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg $_{KOH}$ g^{-1}	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, Max.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, Max.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g $100g^{-1}$	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: BRASIL, 2010.

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica."

3.3 Processos de separação por membranas

O processo de separação por membranas baseia-se na separação de um ou mais compostos por meio de uma barreira semipermeável (membrana), ou seja, a grosso modo permite a passagem molecular de solventes em um solução, mas não do soluto, mediante a aplicação de força motriz. Normalmente, denomina-se de permeado, a fração que transpassa a membrana, e retentado a fração que fica retida (WANKAT, 2006).

Na Figura 4 é apresentado o processo de separação por membranas.

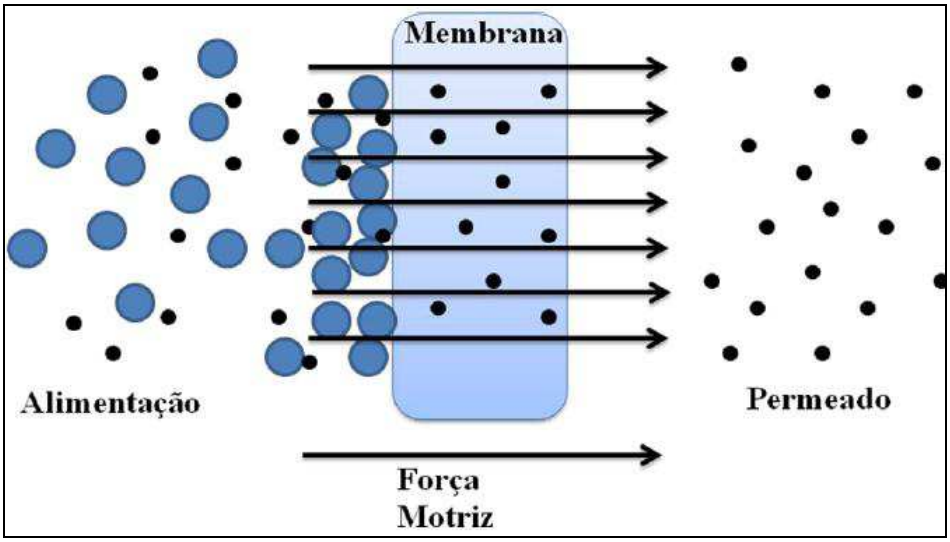

Figura 4 - Separação por membranas
Fonte: adaptado de MULDER, 1996.

O processo de separação por membranas apresenta como grande diferencial em relação a outros processos de purificação, a alta seletividade, a facilidade de *scale-up* desses sistemas e a facilidade de operação. Além do que os processos de separação por membranas na maioria das vezes são realizadas a temperatura ambiente, resultando com isso em uma economia de energia e a não alteração de substâncias sensíveis a altas temperaturas.

Para ocorrer o transporte de uma espécie através da membrana, é necessária a aplicação de força motriz, que pode ser tanto um gradiente de potencial químico ou elétrico. Como a maioria dos processos de separação ocorrem em condições isotérmicas, o gradiente de potencial químico é usualmente expresso apenas como diferença de pressão hidráulica, concentração e pressão parcial. Em processos de separação por membranas porosas, tais como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana e o fluxo é fundamentalmente convectivo (HABERT et al., 2006).

De acordo com suas aplicações, as membranas apresentam diferentes morfologias, podendo ser classificadas como membranas porosas ou densas. As membranas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura são denominadas simétricas ou isotrópicas, e as que alteram a sua morfologia ao longo de sua estrutura, recebem o nome de anisotrópicas ou assimétricas (as membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina denominada de "pele", com presença ou não de poros em sua estrutura) (HABERT, et al., 2006). A Figura 5 demonstra as morfologias das membranas isotrópicas e anisotrópicas.

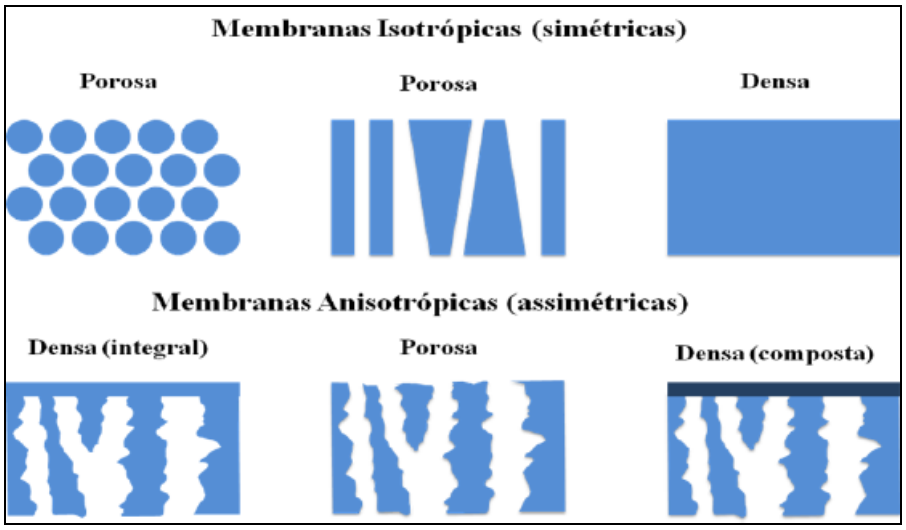

Figura 5 - Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas
Fonte: HABERT et al., 2006

Os processos de separação por membranas são diferenciados pela força motriz aplicada e pelo mecanismo de transporte. A Tabela 2 apresenta os principais processos comerciais de separação por membranas, suas características e aplicações.

Tabela 2 - Principais processos de separação por membranas

Processo	Força motriz	Mecanismo de transporte	Material retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0,1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0,1 – 10 μm	- Clarificação de vinho, sucos e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0,5 – 5 bar	Exclusão	Colóides, macromolécu-las PM > 5000 Da	- Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1,5 – 40 bar	Exclusão /Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 Da < PM < 2000 Da	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas - Concentração de sucos - Desmineralização da água
Diálise (D)	Gradiente de concentra-ção	Difusão	Moléculas de PM > 5000 Da	- Hemodiálise - Rim artificial - Separação de sais
Electrodiálise (ED)	Gradiente de potencial elétrico	Migração num campo elétrico	Macromolécu-las e compostos iônicos	- Concentração de soluções salinas
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentra-ção	Soluibilidade / Difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H_2 - Separação CO_2/CH_4 - Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Gradiente de concentra-ção	Solubilidade / Difusão	Líquidos menos permeáveis	- Desidratação de alcoóis - Remoção compostos voláteis - Separação misturas azeotrópicas

Fonte: HABERT et al., 2006.

Atualmente as membranas comercializadas são produzidas a partir de materiais poliméricos ou inorgânicos. As membranas cerâmicas apresentam como vantagens em comparativo com as poliméricas, o fato de ter maior resistência a ataques químicos, térmicos e biológicos e menores problemas com a compactação da membrana. Todavia, mesmo com relatos de que sua produção já data a algumas décadas, seu preço ainda é muito elevado se comparado com as poliméricas (HABERT et al., 2006).

De acordo com Mulder (1996) os processos de separação por membranas podem ser classificados quanto ao sentido de filtração: perpendicularmente (*dead end filtration*) ou tangencialmente (*crossflow filtration*). Na filtração perpendicular o sentido do fluxo da alimentação é perpendicular ao meio filtrante, sendo que devido ao acúmulo de material retido na superfície da membrana, o processo é geralmente interrompido para a limpeza, ou para a substituição da membrana. Logo a filtração perpendicular é por natureza um processo em batelada. Já na filtração tangencial o sentido do fluxo de alimentação ocorre paralelamente ao sentido da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Com a utilização do escoamento tangencial a tensão de cisalhamento resultante não permite que a camada de torta aumente indefinidamente como na filtração convencional. Deste modo, a operação com fluxo tangencial apresenta vantagens no controle da polarização de concentração e redução da resistência ao transporte, sendo capaz de manter elevados fluxos de permeado por um longo período de operação (Figura 6).

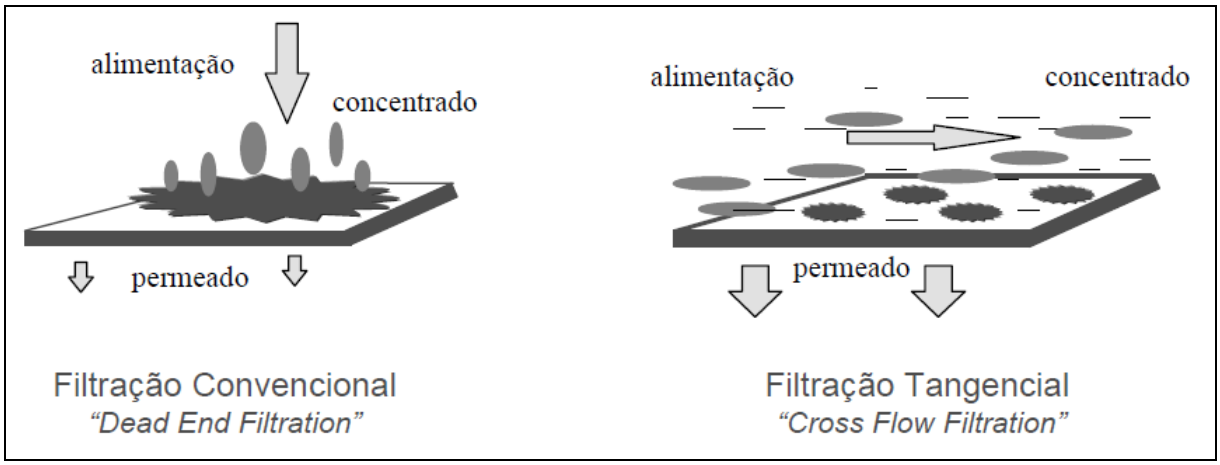

Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial
Fonte: HABERT et al., 2006

3.3.1 Microfiltração (MF)

De acordo com Habert et al. (2006), a microfiltração é o processo de filtração por membranas que está mais próximo da filtração clássica. Este tipo de filtração utiliza membranas com diâmetros de poro que variam de 0,1 a 10 μm, por terem esses diâmetros de poros, ou seja, serem membranas mais abertas em relação às de UF, podem ser operadas em menores pressões. Essas membranas geralmente são usadas na retenção de materiais em suspensão e emulsões.

No mercado, pode-se encontrar diversas configurações de módulo de microfiltração disponíveis. O aspecto a ser considerado na seleção do tipo de módulo é a resistência que a configuração irá oferecer à formação de *fouling*, capacidade de maximização de fluxo de permeado e maior relação entre área filtrante e o espaço ocupado pelo módulo. Os principais módulos utilizados em processos de microfiltração são: placa e quadro, espiral, tubular e fibra-oca (CARTWRIGHT, 1995).

3.3.2 Ultrafiltração (UF)

No processo de ultrafiltração as membranas utilizadas possuem poros com diâmetro de 10 a 1000 Å, capazes de separar água e micro-solutos de macromoléculas e coloides. Nas últimas décadas a utilização dessas membranas na indústria vem demonstrando um crescimento estável, o qual poderia ser bem maior, se não fosse o fato da grande ocorrência de *fouling* nesses tipos de membranas, o que pode ser minimizado por um projeto correto de módulos e sistemas de filtração e uma limpeza periódica das membranas. Além disso, o desenvolvimento de membranas com intuito de minimizar as incrustações faz-se necessário. Atualmente várias empresas vem produzindo membranas de UF cerâmicas, as quais são mais caras que suas concorrentes poliméricas. Contudo, essas membranas podem ser utilizadas em circunstâncias que requerem altas temperaturas e ou métodos agressivos de limpeza para controle do *fouling* (HABERT et al., 2006).

As membranas de UF são em sua maioria anisotrópicas, apresentando uma fina camada superficial com poros pequenos, suportada por uma camada com diâmetro de poros maior. Essas membranas separam macromoléculas dissolvidas com diferentes tamanhos e são comumente caracterizadas pela massa molar de corte, isto é, pela massa molar da proteína globular que é rejeitada em 90% pela membrana. As membranas de UF normalmente

possuem um fluxo de água pura alto (superior a 1,0 cm^3 cm^{-2} min^{-1}). Todavia, quando estas membranas são utilizadas para a separação de soluções coloidais ou contendo macromoléculas, esse fluxo cai rapidamente a valores de 0,1 cm^3 cm^{-2} min^{-1}, queda essa oriunda da formação de uma camada de gel na superfície da membrana devido a polarização de concentração (HABERT et al., 2006).

3.3.3 Polarização de concentração e *fouling*

O maior desafio nos processos de purificação por membranas é o fluxo permeado, que trata-se de uma variável crítica na determinação da eficiência do processo de separação, sendo desejável a máxima taxa de permeação, com mínimo consumo de energia. O *fouling* e a polarização de concentração são os dois principais processos que afetam o fluxo e a vida útil da membrana

Quando se processa uma solução utilizando a técnica de separação por membranas, independente do tipo de filtração ser tangencial ou perpendicular haverá um aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução. Quando essa filtração é do método *cross-flow*, imediatamente inicia-se a retrodifusão deste soluto no sentido do seio da solução, estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração deste soluto nesta região próxima à interface membrana/solução. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração (HABERT et al., 2006).

Além da polarização de concentração, vários outros fatores reduzem o fluxo de permeado. Particularmente em membranas porosas, esse decréscimo no desempenho da membrana, é causado pela deposição de sólidos suspensos ou dissolvidos sobre sua superfície externa, interna ou sobre seus poros, esse fenômeno recebe o nome de *fouling* ou incrustações (HABERT et al. 2006; KOROS et al., 1996). O *fouling* é um dos objetos de estudo mais importantes na área de processos de separação por membranas, uma vez que reduz a produtividade do processo, além de diminuir o tempo de vida útil da membrana. É de vital importância o seu entendimento e controle para a viabilidade do processo (JIRARATANANON & CHANACHAI, 1996).

A Figura 7 demonstra a variação do fluxo em função do tempo devido aos fenômenos da polarização de concentração e o *fouling*. A queda acentuada no começo do período de filtração é devida a polarização de concentração.

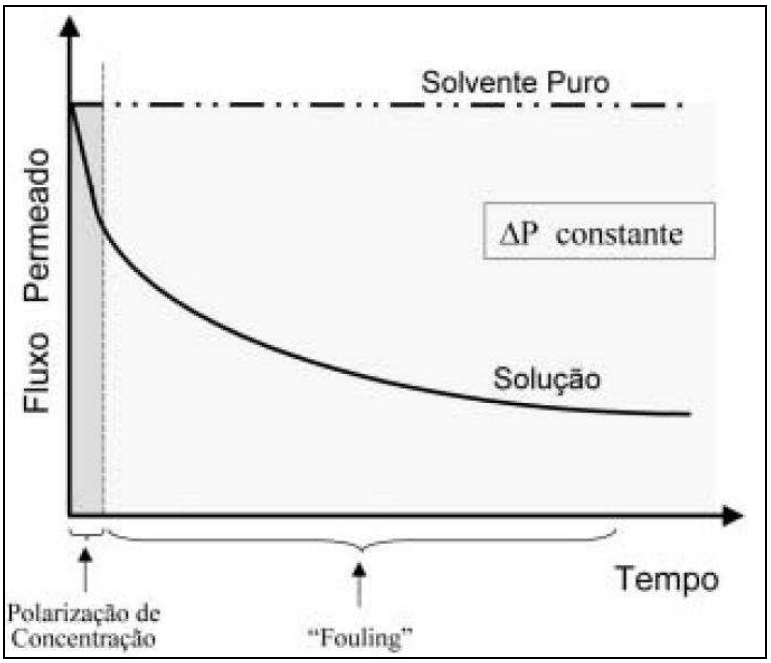

Figura 7 - Variação do fluxo em função do tempo devido à polarização de concentração e ao *fouling*.
Fonte: HABERT et al., 2006.

De acordo com a Figura 7, pode-se notar um declive acentuado no começo da operação, declive esse oriundo da polarização de concentração, a qual depende das condições de escoamento, da concentração da alimentação, do tipo de membrana e da pressão de operação (HABERT et al., 2006). A contínua redução do fluxo permeado com o tempo deve-se a formação de incrustações ou *fouling* (FRANÇA NETA, 2005).

3.4 Processo de purificação do biodiesel por membranas

O processo de purificação, do biodiesel utilizando lavagens sucessivas com água é dispendioso, além da restrição ambiental pelo consumo de água de lavagem e geração de uma quantidade significativa de efluente. Processos alternativos vêm sendo estudados para a purificação efetiva do biodiesel. O processo de separação por membranas já é aplicado para separação de emulsões de óleos com água, mostrando-se também como uma alternativa economicamente viável (ARNOT et al., 2000).

Atadashi et al. (2011) afirmou que a introdução da tecnologia de purificação por membrana pode minimizar as dificuldades encontradas na separação e purificação de biodiesel. No entanto, esta tecnologia necessita ser completamente explorada.

A Figura 8 apresenta um possível mecanismo para separação da mistura de éster e glicerol livre usando membranas. É necessário que a membrana permeie o biodiesel puro e retenha as demais impurezas, principalmente o glicerol livre. Moléculas de glicerol podem ser associadas com outras a fim de aumentar o tamanho de partícula. Desta forma, a fase éster pode ser permeada, enquanto o glicerol e outras impurezas são retidos no lado da alimentação. Wang et al. (2009) indicaram que o tamanho médio da micela invertida formada por sabão e glicerol livre era de 2,21 μm (analisados por potencial zeta), sendo maior que o tamanho da molécula de éster e, assim, era mais fácil de ser retida pela membrana. Saleh et al. (2010a) mostraram que a presença de água aumenta a remoção de glicerina no processo de separação de membrana.

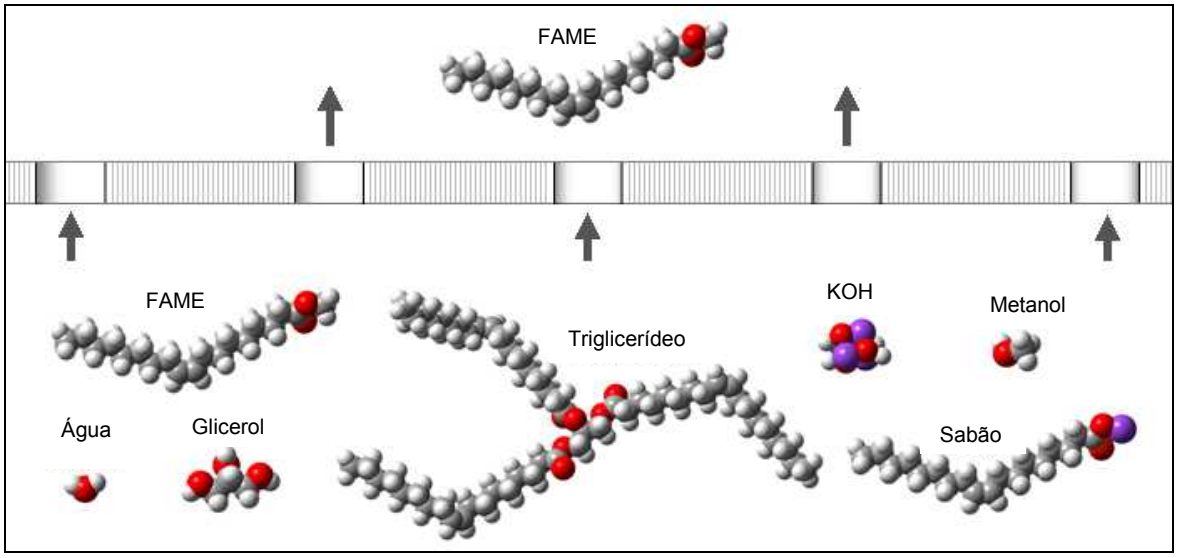

Figura 8 - Possível esquema do processo de filtração por membranas
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

Alguns artigos científicos relataram a aplicação de um sistema de reator de membrana para deslocar o equilíbrio da reação para o lado do produto. Cao et al. (2008) observaram que o teor de glicerina no biodiesel produzido foi significativamente menor do que o produzido por meio de uma reação de transesterificação convencional. Os autores também investigaram o efeito do tamanho dos poros da membrana sobre o desempenho de um reator de membranas para a produção de biodiesel. Baroutian et al. (2012) mostraram que um reator com membrana TiO_2/Al_2O_3 foi capaz de produzir um biodiesel com características de acordo com os limites da norma ASTM.

Dube et al. (2007) utilizaram um reator acoplado com um cartucho de membrana de carbono com porosidade de 0,05 μm para realizar a reação de transesterificação de óleo de

canola sob diferentes condições de temperatura e concentração de catalisador ácido ou básico. Contudo, quantidades significativas de diglicerídeos foram detectadas no permeado, de 25 a 35% em peso. Cao et al. (2007) avaliaram diferentes porosidades de membranas (0,05, 0,2, 0,5 e 1,4 μm) em um reator de membranas para produção e purificação de biodiesel em um processo intensificado semelhante ao proposto por Dube et al. (2007). Os autores mostraram que a membrana separou o óleo emulsificado da corrente de produto (éster + glicerol + metanol + catalisador). Além disso, com o reator de membranas não detectou-se triglicerídeo e nem glicerina na fase éster no permeado.

Sdrula (2010) propôs a utilização de um reator com membrana para facilitar a transferência de massa entre as duas fases líquidas e para prevenir a formação de emulsões, além de separar o óleo bruto dos produtos em um processo intensificado. Como resultado ele obteve um permeado sem lipídeos, o que implica que mesmo não ocorrendo taxas de conversões elevadas como nos processos tradicionais, o biodiesel obtido poderia facilmente ser enquadrado nas legislações internacionais.

Além do processo acoplado de reação e de separação, trabalhos científicos mostraram a eficiência da membrana somente como meio permeante. He et al. (2006) compararam o processo de filtração utilizando uma membrana e os métodos tradicionais para a purificação de biodiesel. No método de extração da membrana, uma membrana de fibras ocas (1 m de comprimento, 1 mm de diâmetro, taxa de fluxo: 0,5 mL min^{-1} e pressão de operação: 0,1 MPa) foi utilizada para purificar biodiesel cru. Dois tipos de membranas de fibra oca, polissulfona e poliacrilonitrilo, que são hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente, foram utilizados. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que o processo de membrana causa menor perda de ésteres do que o método de lavagem com água ou métodos de extração com solventes. A membrana de polissulfona foi mais eficiente do que a de poliacrilonitrilo. No entanto, o estudo não comparou a remoção de glicerina.

Gomes et al. (2010) aplicaram membranas cerâmicas tubulares para separação de biodiesel e glicerol. A partir de uma mistura laboratorial contendo 80% de biodiesel comercial, 10% de glicerol e 10% de etanol (reagente em excesso), os autores obtiveram um permeado com, no mínimo, 0,04% de glicerol para a membrana com menor diâmetro de poro (0,2 μm) e menor pressão transmembrana (1 bar). Contudo, este valor ainda não atende a legislação brasileira.

Wang et al. (2009) avaliaram a utilização de membranas cerâmicas de diferentes porosidades para purificação de biodiesel cru. Utilizando uma membrana de 0,1μm, pressão

de 0,15 MPa e temperatura de 60°C, os autores obtiveram um permeado com elevado grau de pureza, com 0,015% (em peso) de glicerol livre.

Cheng et al. (2009) determinaram experimentalmente o diagrama de equilíbrio de fases do sistema óleo-éster-metanol. Os autores evidenciaram que a fase rica em óleo pode ser rejeitada por membranas cerâmicas, enquanto que a fase rica em metanol será permeado, desde que seja controlada a composição da mistura reacional.

Saleh et al. (2010a) investigaram os efeitos de sabão, metanol e água no tamanho de partícula de glicerol na purificação de biodiesel, concluindo que a adição de pequenas quantidades de água, melhora a remoção de glicerol no biodiesel.

Gomes et al. (2011) mostraram que a concentração de água adicionada à mistura desempenha um papel importante na separação de glicerol, bem como no fluxo de permeado, no processo de separação utilizando membranas cerâmicas.

A utilização de membranas também pode ser viável para o desenvolvimento de catalisadores aplicados nas reações de transesterificação. Guerreiro et al. (2006) utilizaram membranas contendo grupos sulfônicos como catalisador da reação de transesterificação de óleo de soja. Os autores avaliaram a utilização do catalisador na forma de *pellets* e como uma membrana plana. No último caso observou-se maior produção de metil ésteres visto que o glicerol foi continuamente removido, não acumulando-se sobre o catalisador. Zhu et al. (2010) utilizaram uma mistura de membrana com PSSA (ácido poliestireno-sulfônico) e PVA (polivinil álcool) para funcionar como catalisador heterogêneo ácido na reação de transesterificação de óleos residuais de cozinha. Neste caso, a membrana não atuou como uma barreira seletiva, mas proporcionou rendimentos satisfatórios em comparação com catalisadores homogêneos. Shi et al. (2010) desenvolveram uma membrana híbrida com SPVA (polímeros sulfonados álcool vinílico) e $Zr(SO_4)_2$ para atuar como catalisador ácido na reação de transesterificação de óleo acidificado, obtendo elevados valores de conversão e de estabilidade do catalisador.

CAPÍTULO 4
MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de facilitar a leitura, e com isso melhorar o entendimento, o biodiesel neste trabalho receberá um nome próprio de acordo com seu estado de pureza, ou seja:

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

As análises do óleo de soja, do biodiesel cru, lavado e permeado, foram realizadas nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia FEQ/UFU, Uberlândia MG, onde também ocorreu a produção de todo o biodiesel utilizado neste trabalho.

4.1 Matérias-primas e reagentes

Em todos os ensaios foi utilizado como matéria-prima para produção do biodiesel óleo de soja refinado comercial da marca Comigo armazenados em recipientes de plástico de 900 mL e lotes 0211, 0711 e 1011, adquiridos no comércio local do município de Uberlândia, MG, Brasil no ano de 2011. Antes de ocorrer à reação de transesterificação, todos os lotes das matérias-primas eram caracterizados.

As análises realizadas para caracterização dos lotes de matérias-primas foram: teor de umidade conforme a metodologia EN ISO 12937 (2001), índice de acidez de acordo com metodologia proposta pelo Instituto Adolf Lutz (2008), densidade de acordo com a ABNT NBR 7148 (2006), índice de saponificação segundo Instituto Adolf Lutz (2008) e viscosidade utilizando um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfild modelo LV-DV III Ultra, com adaptador para pequenas amostras e *Spindle's* 18 e 31 (de acordo com a amostra), acoplado a um banho termostático para controle da temperatura.

Para a reação de transesterificação e a realização das análises físico-químicas foram utilizados os reagentes metanol (99,8%, Vetec Brasil), hidróxido de potássio (teor 85%, Vetec Brasil), álcool etílico (95%, Impex Brasil), éter etílico (99,5%, Vetec Brasil), indicador fenolftaleína (teor 99%, Vetec Brasil), ácido clorídrico (dosagem 36,4 – 38%, Vetec Brasil),

álcool isopropílico (99,5%, Vetec Brasil), azul de bromofenol (Reagem Brasil), sulfato de sódio anidro (teor 99%, Vetec Brasil), ácido acético glacial (99,7% Vetec Brasil), acetona (99,5%, Vetec Brasil), tiossulfato de sódio (teor 99,5%, Synth Brasil), iodeto de potássio (99%, Vetec Brasil) e ácido orto-periódico (99%, Vetec Brasil).

4.2 Síntese do biodiesel

Todo o biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido utilizando óleo de soja refinado e metanol como reagentes e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. A reação de transesterificação foi realizada em reator batelada de 2 L (Figura 9). O reator é composto de um balão de fundo redondo e três bocas tubulares equipado com um termômetro de mercúrio, para monitorar a temperatura da reação, um condensador de refluxo para evitar a perda de metanol e um agitador mecânico para manter a reação sob constante agitação. O balão foi suportado em uma manta aquecedora para controlar a temperatura da reação a 60°C. O óleo foi pré-aquecido antes de ser alimentado ao reator. O catalisador (KOH) foi previamente dissolvido em metanol e a solução resultante também foi pré-aquecida a 60°C. A razão molar da reação de transesterificação foi de 4:1 (metanol/óleo) e a quantidade de catalisador em relação à massa de óleo foi de 0,75% em peso. Estas condições são mencionadas na literatura para obtenção de um rendimento satisfatório de ésteres (ATADASHI et al., 2011).

Figura 9 - Reator utilizado na produção de biodiesel.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

Posteriormente, o produto da reação foi então transferido para um evaporador rotativo da marca Solab SL 126 acoplado a uma bomba de vácuo da marca Prismatec modelo 121, para a remoção do excesso de álcool e alguma água que possa ter se formado. A remoção foi realizada durante 60 min sob vácuo de 350 mmHg a 90°C, conforme reportado por SALEH et al. (2010b).

Essa mistura foi então colocada num funil separador e deixada em repouso durante 12 h (Figura 10) (DIB, 2010). A camada inferior rica em glicerol foi então removida, permanecendo somente a fase rica em éster utilizada nos experimentos. Esta fase éster é denominada neste trabalho de biodiesel cru.

Figura 10 - Separação por decantação biodiesel e glicerina.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

No processo de purificação do biodiesel cru com lavagem por água, a fase éster (biodiesel cru) foi lavada com água destilada quente (50°C) a uma razão em massa de 1:1 (biodiesel/água destilada), sob agitação suave (aproximadamente 5 min), tal como sugerido por He et al. (2006), até que o pH da água de lavagem se aproximasse da neutralidade. Normalmente essa condição era alcançada com três lavagens sucessivas. Após adição de água, o biodiesel era deixado sob decantação por aproximadamente 30 min, tempo necessário para que se observasse a separação nítida das fases aquosa e de éster. Posteriormente o biodiesel era adicionado em sulfato de sódio anidro (25% do peso de biodiesel) para secagem.

4.3 Rendimento

O rendimento da reação de transesterificação foi calculado de acordo com a Equação 1 sugerida por Leung e Guo (2006).

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \qquad (1)$$

em que:

$m_{\text{biodiesel}}$ = quantidade de biodiesel cru após a reação de transesterifição
$m_{\text{óleo}}$ = quantidade de óleo utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação

4.4 Avaliação da temperatura e do volume de água necessário na purificação do biodiesel

Fez-se um estudo com o intuito de avaliar a quantidade de água necessária para a purificação da fase éster. Para determinar as condições experimentais que minimizasse a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel, foi proposto um Planejamento Composto Central (PCC) com duas variáveis e três réplicas no ponto central e α de ortogonalidade igual a 1,14744, totalizando 11 experimentos. Este planejamento foi realizado com o objetivo de analisar a influência conjunta da temperatura e do volume de água por volume de biodiesel no processo de lavagem.

Os valores codificados e reais das variáveis do planejamento (x_1 = Temperatura e x_2 = Volume de água) estão apresentados na Tabela 3. Os intervalos das variáveis foram escolhidos baseados em testes preliminares e segundo He et al., (2006) e Karaosmanogˇlu et al., (1996), e a resposta foi dada pelo pH da água de lavagem. Os resultados também foram ajustados a um modelo. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do software *Statistica 7.0.*

Tabela 3 - Matriz do PCC para verificação da influência da temperatura e do volume de água no processo de purificação de 100 mL de biodiesel.

Valores codificados		**Valores reais**	
Temperatura (x_1)	**Volume água** (x_2)	**Temperatura** (°C)	**Volume água** (mL)
-1	-1	30	20
-1	1	30	80
1	-1	70	20
1	1	70	80
-1,14744	0	27	50
1,14744	0	73	50
0	-1,14744	50	15
0	1,14744	50	85
0	0	50	50
0	0	50	50
0	0	50	50

Para o processo de purificação um volume de 100 mL do biodiesel foi adicionado em um funil de separação, sendo adicionado posteriormente o volume de água destilada na temperatura correspondente de acordo com a Tabela 3 (matriz do PCC). Em todos os 11 experimentos foram realizadas 3 lavagens (1:1 água/biodiesel) de acordo com testes preliminares e conforme sugerido por He et al. (2006).

Depois de adicionado o volume de água adequado, o funil foi levemente agitado e colocado novamente em repouso até a separação nítida das fases (aproximadamente 30 min). Ocorrida a separação, o pH da fase inferior foi medido e este procedimento foi repetido três vezes em cada experimento.

4.5 Membranas utilizadas na purificação do biodiesel

Além do método tradicional de purificação de biodiesel, o qual utiliza água limpa, o biodiesel cru também foi purificado utilizando processos de filtração por membranas. Foram utilizadas membranas poliméricas planas de microfiltração, mistas de éster de celulose de diâmetros de poro de 0,22 e 0,30 μm (Millipore, Irlanda), membranas poliméricas planas de

ultrafiltração, de poli (éter-sulfona), UF, de 10 e 30 kDa nominal MWCO (GE Osmonics, EUA), códigos UF01081010 e UF03081010, respectivamente, e membrana de ultrafiltração tubular cerâmica, de α-Al_2O_3/TiO_2, de 5 kDa (ANDRITZ Environment & Process).

Os experimentos de microfiltração foram realizados em duas pressões transmembranas diferentes, 1 e 2 bar. Para os testes com membranas de ultrafiltração foi utilizada uma pressão transmembrana de 4 bar. Estas pressões foram escolhidas com base em testes preliminares.

4.6 Ensaios de micro e ultrafiltração

As filtrações foram realizadas em dois módulos distintos, um processo em batelada (perpendicular ou *dead end*) e outro de fluxo contínuo (tangencial ou *cross flow*). As membranas poliméricas foram avaliadas no módulo *dead end* e a membrana cerâmica foi avaliada no módulo *cross flow*. O módulo *cross flow* foi operado com refluxo total. Todas as filtrações foram realizadas em temperatura ambiente.

Em todos os ensaios (operação em batelada e operação contínua), o fluxo permeado foi obtido por meio da coleta da massa de permeado em função do tempo, medida em uma balança semi-analítica (BK 3000 II– Gehaka) e calculado pela Equação 2:

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \times t} \qquad (2)$$

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

Antes de iniciar os testes com biodiesel foi verificada a permeabiliade hidráulica da membrana cerâmica nas pressões de 1, 2, 3 e 4 bar. Para os testes de permeabilidade, água destilada foi filtrada pelo módulo.

No módulo batelada (Figura 11), utilizaram-se as membranas poliméricas planas. A área de filtração foi de $6{,}36 \times 10^{-3}$ m^2 e um volume de 500 mL de biodiesel foi alimentado dentro do módulo para cada experimento. As pressões foram ajustadas com gás N_2 e monitoradas por um manômetro. O fluxo de permeado foi medido ao longo da filtração. As filtrações foram realizadas durante o tempo necessário para que o fluxo de permeado fosse estabilizado. Nos testes com membranas planas em equipamento batelada somente

membranas novas foram utilizadas. Um esquema do modulo de filtração batelada é apresentado na Figura 12.

Figura 11 - Unidade piloto batelada de filtração por membranas.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

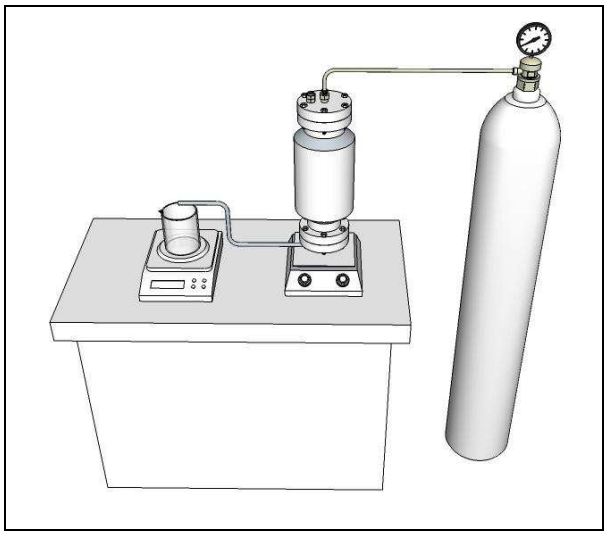

Figura 12 - Esquema da unidade piloto batelada de filtração por membranas.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

Para a membrana cerâmica tipo tubular, o equipamento experimental utilizado foi uma unidade piloto de micro e ultrafiltração (MC e UF), fabricado pela empresa PAM Membranas Seletivas (Rio de Janeiro – RJ), instalada no Laboratório de Energias Renováveis – FEQ/UFU. A unidade, que utiliza o princípio de filtração tangencial com membranas, é apresentada na Figura 13, e um esquema detalhado pode ser visto nas Figuras 14 a e 14 b.

Figura 13 - Unidade piloto de fluxo contínuo**.**
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

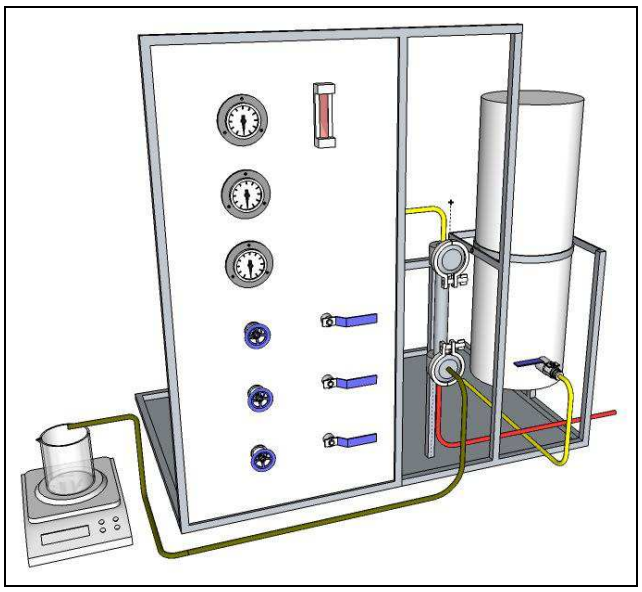

Figura 14 a - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

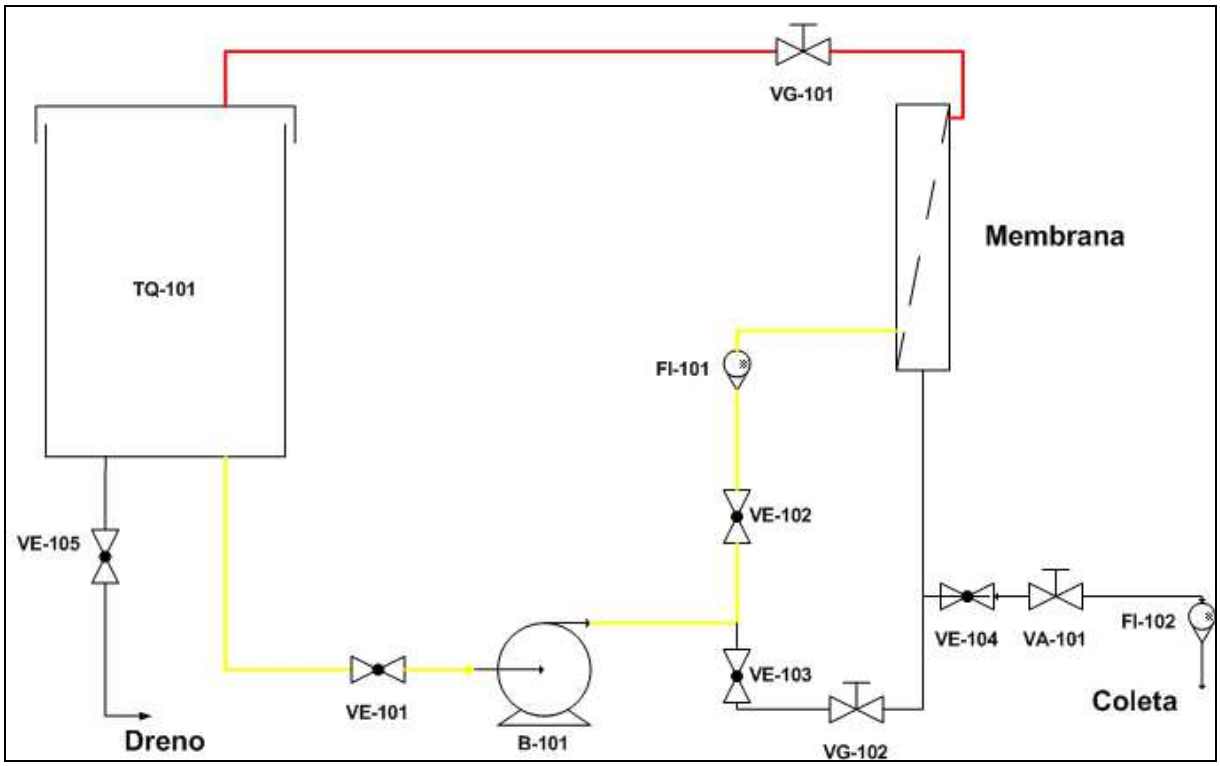

Figura 14 b - Esquema da unidade piloto de fluxo contínuo.
Fonte: Arquivo pessoal, 2012.

sendo:

TQ-101 – Tanque de alimentação;

VE-101, VE-102, VE-103, VE-104 – Válvulas do tipo abre/fecha;

VG-101, VG102, VA-101 – Válvulas de ajuste de pressão;

B-101 – Bomba de deslocamento positivo;

FI-101 – Rotâmetro

O sistema de alimentação do módulo experimental é composto por um reservatório com capacidade de 10 litros, em PVC e uma bomba de deslocamento positivo com potenciômetro, que permite a operação em diferentes vazões, ou seja, possibilita variar a velocidade tangencial de filtração. A instrumentação é composta de dois indicadores de pressão (manômetros) e um rotâmetro para indicação de vazão da bomba de alimentação. As membranas utilizadas foram instaladas em um módulo de aço inoxidável, fixado à tubulação por meio de alças.

A área de filtração da membrana cerâmica de geometria tubular foi de $4{,}71 \times 10^{-3}$ m^2. Um volume de aproximadamente 3 L de biodiesel foi alimentado dentro do reservatório. A

pressão transmembrana utilizada foi de 4 bar, sendo ajustada com auxílio da bomba e monitorada por um manômetro. O fluxo de permeado foi monitorado pelo tempo de filtração. Ultrafiltrações foram realizadas durante 240 min, tempo necessário para que ocorresse a estabilização do fluxo.

Para os ensaios em fluxo contínuo, antes de cada ensaio, biodiesel puro era recirculado no módulo sem a membrana para que toda água remanescente da limpeza fosse removida. O biodiesel era posteriormente alimentado, e era então bombeado para a tubulação e a pressão ajustada por meio de uma válvula manual. O permeado era coletado e o retentado totalmente recirculado para o tanque de alimentação.

Para utilização da membrana cerâmica, antes de cada teste, a mesma era submersa em biodiesel ou em água destilada durante 24 h de acordo com o teste que seria realizado (filtração com biodiesel ou filtração com água).

Neste equipamento contínuo, filtrações sucessivas de água limpa e de biodiesel foram realizadas, sendo:

1- filtração de água limpa na pressão de 4 bar a fim de verificar a permeabilidade da membrana;
2- filtração de biodiesel na pressão de 4 bar;
3- filtração de água limpa na pressão de 4 bar com a membrana suja para calcular a % de *fouling* ocorrido;
4- após procedimento de limpeza, filtração de água limpa na pressão de 4 bar a fim de verificar a permeabilidade da membrana, que deve ser reestabelecida.

4.6.1 Ensaios de ultrafiltração com adição de água no biodiesel

Além das filtrações de biodiesel cru, testes adicionais foram realizados com a adição de pequenas quantidades de água no biodiesel cru antes da filtração (nos módulos batelada e contínuo). Estes testes foram realizados com as membranas que demonstraram melhores resultados nos testes preliminares (polimérica de 10 kDa no processo batelada e cerâmica de 5 kDa no processo contínuo). Água deionizada foi adicionada à amostra de biodiesel em concentrações de 0,1 e 0,2% em peso, como sugerido por Saleh et al. (2010a). Água deionizada foi misturada com o biodiesel cru utilizando um agitador magnético durante 1 h à temperatura ambiente antes da execução das filtrações.

4.7 Limpeza do módulo experimental e das membranas

Após cada processamento, a unidade experimental era imediatamente limpa a fim de preservar todos os equipamentos e restaurar a permeabilidade da membrana utilizada. Primeiramente, eram efetuadas lavagens com água deionizada (com temperatura e pressão ambientes), depois detergente neutro a 50°C e pressão de 4 bar era recirculado, até que a maior parte do biodiesel fosse eliminado, era então efetuada nova lavagem com água deionizada a temperatura de 70°C e pressão de 4 bar . Então uma solução de NaOH 1% era recirculada por 45 minutos à temperatura de 50°C e, posteriormente, o módulo era enxaguado com água, sendo que o último enxágue era sempre realizado com água deionizada.

A limpeza das membranas foi realizada em banho ultrassônico com solução de NaOH 1% em temperatura ambiente, posteriormente, com água deionizada na mesma temperatura. Foi avaliada a permeabilidade hidráulica da membrana para que um parâmetro de limpeza pudesse ser estabelecido. Após cada ciclo de regeneração foi medido o fluxo com água deionizada, garantindo a reprodutibilidade dos experimentos.

4.8 Sumário das análises realizadas

A caracterização das amostras de biodiesel seguiu as especificações recomendadas na Resolução ANP 04/2010. Determinadas análises foram realizadas de acordo com a especificidade de cada amostra, disponibilidade de equipamentos e volume de amostra obtido. O Quadro 1 apresenta quais análises foram realizadas para cada uma das amostras de biodiesel. A seguir, cada método será detalhado.

Quadro 1 - Análises realizadas nas amostras de biodiesel

Amostras	Análises							
	Índice de acidez	**Índice de saponifi-cação**	**Densidade**	**Viscosi-dade**	**Teor de umidade**	**Quantidade de sabão**	**Glicerina livre** *	**Glicerina livre CG** **
Óleo soja	X	X	X	X	X	–	–	–
Cru	X	X	X	X	X	X	X	X
Lavado	X	X	X	X	X	X	X	X
Permeado 0,22 μm[1]	X	X	X	X	–	X	X	–
Permeado 0,3 μm[2]	X	X	X	X	–	X	X	–
Permeado 30 kDa[3]	X	X	X	X	X	X	X	X
Permeado 10 kDa[4]	X	X	X	X	X	X	X	X
Permeado 5 kDa[5]	X	–	X	X	–	X	X	X

* Determinada pelo método volumétrico

** Determinada por cromatografia gasosa

[1] biodiesel permeado por membrana polimérica de 0,22 μm de diâmetro de poro.

[2] biodiesel permeado por membrana polimérica de 0,3 μm de diâmetro de poro.

[3] biodiesel permeado por membrana polimérica de 30 kDa de diâmetro de corte.

[4] biodiesel permeado por membrana polimérica de 10 kDa de diâmetro de corte.

[5] biodiesel permeado por membrana cerâmica de 5 kDa de diâmetro de corte.

4.8.1 Índice de acidez

O índice de acidez para os óleos e para os biodieseis cru, lavado e permeados foram determinados com base no método citado pelo Instituto Adolf Lutz (2008).

A determinação do índice de acidez pode revelar o estado de conservação de um óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo que a rancidez quase sempre é acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, que frequentemente são expressos como índice de acidez. Desta forma, pode-se definir o índice de

acidez como a quantidade (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

O limite para o índice de acidez de acordo com a resolução ANP 04/2010 é de 0,50 $mg_{KOH}\ g^{-1}$ (BRASIL, 2010).

Procedimento experimental

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

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os valores numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a Equação 3.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5{,}61}{P} \qquad (3)$$

sendo:

V = volume (mL) de solução de KOH gasto na titulação
f = fator de correção da normalidade da solução básica
P = massa da amostra em gramas (g)

4.8.2 Índice de saponificação

As determinações do índice de saponificação para os óleos e para o biodiesel cru, lavado e permeados foram baseadas na metodologia descrita pelo Instituto Adolf Lutz (2008).

Define-se como índice de saponificação a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. Sua importância é pelo fato de

poder demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em misturas com outros óleos e gorduras. A metodologia utilizada expressa o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar ácidos graxos em 1 g de amostra (DANTAS, 2006 & INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

Procedimento experimental

Pesou-se em um erlenmeyer de 250 mL de capacidade uma quantidade de amostra, de tal modo que sua titulação correspondeu de 45 a 55% da titulação do branco (essa massa normalmente é de 4 – 5 g). Adicionou-se então 50 mL de solução alcoólica de KOH a 4% m/v. Preparou um branco e procedeu a análise, simultânea com a amostra. Posteriormente, conectou-se um condensador de refluxo ao erlenmeyer e o mesmo foi aquecido em ebulição branda até completar a saponificação da amostra (aproximadamente 1 hora, para amostras normais). Após resfriamento e adição de 1 mL do indicador (fenolftaleína) titulou-se com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

A determinação do índice de saponificação é calculada em função do volume de solução ácida gasta na titulação. Os valores numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a Equação 4.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28 \text{ x } f \text{ x } (B - A)}{P} \qquad (4)$$

sendo:

B = volume (mL) de solução de HCl gasto na titulação do branco
A = volume (mL) de solução de HCl gasto na titulação da amostra
f = fator de correção da normalidade da solução da base
P = massa da amostra em gramas (g)

4.8.3 Teor de água

A determinação do teor de água se deu com base na metodologia de Karl Fisher, de acordo com a EN ISO 12937 (2001). A água está associada à hidrólise do biodiesel, o que

acarreta em ácidos graxos livres, proliferação de micro-organismos e corrosão de tanques. É de grande importância também o monitoramento do teor de água do biodiesel durante seu período de armazenamento, visto que o mesmo apresenta uma certa hidroscopicidade (LOBO & FERREIRA, 2009).

As análises de Karl Fischer tem por finalidade a determinação de teores de água em diversos tipos de materiais. Elas baseiam-se no processo óxido-redutivo dado pela ação do SO_2 em uma solução de I_2 com piridina e metanol (VOGEL,1992).

Procedimento experimental

O teor de água foi obtido utilizando um aparelho Karl Fischer colorimétrico da Metrom Pensalab. Em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 50 mL de metanol. O sistema foi fechado com tampa adaptada a uma bureta de 25 mL, agitação magnética e medidor pontenciômetrico. Ligou-se o circuito indicador e ajustou-se o medidor de tal forma que se obteve um ponto de referência com uma corrente estável no eletrodo. Adicionou-se o reagente de Karl Fischer em quantidades apropriadas ao solvente, de modo a causar uma deflexão no potenciômetro em relação ao ponto de referência, o qual foi utilizado como ponto final. Adicionou-se ao erlenmeyer, 2g da amostra e titulou-se com reagente de Karl Fischer até o ponto final. Os resultados foram calculados pela Equação 5:

$$\text{Teor de água } (E_{K,F}) = \frac{5{,}6 \text{ x } V_{KF} \text{ x } 100}{m_a} \qquad (5)$$

em que:

E_{KF} = equivalente em água do reagente Karl Fischer em mg mL^{-1}
5,6 = massa de água padronizada para cada 1 mL de reagente de Karl Fischer (mg)
V_{KF} = volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação (mL)
m_a = massa da amostra (g)

Esta análise foi realizada pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

4.8.4 Viscosidade

A viscosidade é a resistência oferecida por um fluido ao escoamento, seu conhecimento e controle permitem avaliar a atomização do combustível e sua lubricidade. A baixa viscosidade do combustível pode acarretar desgastes, vazamentos e prejuízos ao sistema de injeção, bomba de combustível, conexões e pistões, já uma alta viscosidade levam os motores a trabalhos exaustivos, os quais acarretam uma combustão incompleta, gerando gases poluentes, material particulado e fumaça (RODRIGUES, 2007). De acordo com a legislação vigente a viscosidade cinemática a 40ºC deve estar dentro do limite de 3,0 – 6,0 $mm^2\ s^{-1}$ (BRASIL, 2010).

Procedimento experimental

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

4.8.5 Densidade

As massas específicas para os óleos e para os biodieseis cru, lavado e permeados foram determinados segundo norma ABNT NBR 7148 (2006).

A densidade é uma razão entre a massa e o volume, trata-se de um parâmetro de grande importância nos combustíveis no que diz respeito as bombas injetoras motores, equipamentos responsáveis pelas dosagens de combustível injetado. Uma oscilação na dosagem pode alterar a relação de massas na câmara de combustão, acarretando na combustão incompleta (RODRIGUES, 2007).

Procedimento experimental

Levou-se a amostra a uma proveta cuidadosamente, sem respingar, de modo a evitar a formação de bolhas de ar, removeu-se então com um pedaço de papel absorvente limpo, alguma bolha de ar que por ventura tivesse se formado na transferência da amostra. Colocou-se a proveta em posição vertical, em uma superfície plana, sem vibração e livre de corrente de ar (a temperatura da amostra não deve variar sensivelmente durante o tempo do ensaio). Durante o ensaio a temperatura do ambiente não deve variar mais que 2°C. Quando a temperatura da amostra diferir mais que 2°C da do ambiente, torna-se necessário o uso de banho de temperatura. Mergulhou-se o densímetro cuidadosamente na amostra, evitando molhar a haste acima do nível provável de flutuação e o contato do mesmo com as paredes da proveta. Agitou-se continuamente a amostra com o termômetro, tendo o cuidado de manter a coluna de mercúrio totalmente imersa. Logo após obteve-se uma leitura constante, anotou-se a temperatura e a densidade da amostra.

4.8.6 Quantidade de sabão

A quantidade de sabão foi medida por adaptação do método da AOCS (KNOTHE, 2001).

Segundo Gerpen et al. (2004), o método titulométrico pode ser utilizado para obter a quantidade de sabão e catalisador em um biodiesel. O procedimento para a estimativa da quantidade de catalisador baseia-se em titular uma amostra com uma solução 0,1 N de HCl, tendo como indicador a fenolftaleína. Algumas partículas de indicador azul de bromofenol são adicionadas e a titulação é continuada até mudança de cor pelo novo indicador, o que resulta numa estimativa para a quantidade de sabão. Na primeira etapa da análise o HCl neutraliza o catalisador álcali e então a fenolftaleína indica quando a solução torna-se neutra e todo o catalisador é quantificado, já na segunda etapa o HCl, sendo um ácido forte, começa a quebrar as moléculas de sabão em ácidos graxos livres e sal. Quando o pH atinge o valor em torno de 4,6, o azul de bromofenol muda de cor, isto indica que o HCl craqueou as moléculas do sabão.

Procedimento experimental

Adicionou-se 5g para biodiesel cru e 100 g para o biodiesel lavado em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de uma solução de acetona com 2% em água destilada (em volume). Adicionou-se então 2 mL do indicador de fenolftaleína a 1% em álcool isopropílico e titulou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,1N até a mudança de cor. Anotou-se o volume (A). Adicionou-se então na mesma amostra 1 mL do indicador azul de bromofenol 0,4% em água. Continuou-se a titulação com a solução de ácido clorídrico até a mudança de cor do azul para o amarelo. Anotou-se o volume da segunda titulação (B). Foram obtidos os valores da quantidade de catalisador e sabão de acordo com as Equações 6 e 7 respectivamente. Para amostras com pequenas quantidades de catalisador e sabão faz-se necessário a titulação de um branco a ser subtraído do valor obtido na titulação da amostra. Vale ressaltar que estas equações dizem respeito a análises de biodiesel produzidos utilizando KOH como catalisador, no caso da utilização de outro catalisador faz-se necessário a substituição dos pesos moleculares nas equações.

$$\text{Quantidade de catalisador} = \frac{\text{A x 0,1 x 56,1}}{\text{1000xW}} \qquad (6)$$

em que:

W = peso da amostra em gramas (g)
A = volume da solução de HCl 0,1N gasto na titulação da amostra (mL)
56,1 = peso molecular do KOH

$$\text{Quantidade de sabão} = \frac{\text{B x 0,1 x 320,56}}{\text{1000xW}} \qquad (7)$$

sendo:

W = peso da amostra em gramas (g)
B = volume da solução de HCl 0,1N gasto na titulação da amostra (mL)
320,56 = peso molecular do oleato de potássio

4.8.7 Glicerina

A glicerina é o principal co-podruto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Altas concentrações da mesma provocam inúmeros problemas, tais como depósitos nos tanques de estocagem, sua queima gera compostos prejudiciais à saúde humana, causa entupimento dos bicos injetores, dentre outros. Além do que foi mencionado a determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliação do processo de purificação (LOBO & FERREIRA, 2009). Por essa razão a quantificação da glicerina livre neste trabalho se deu de formas distintas, uma foi o método volumétrico citado na NBR 15771 e a outra metodologia foi por cromatografia gasosa (CG) conforme mencionada na norma ASTM 6584 (2007), ambas as metodologias constantes na legislação vigente para biodiesel (BRASIL, 2008).

4.8.7.1 Método volumétrico (NBR 15771)

O teor de glicerol livre foi medido pelo método volumétrico, conforme descrito na norma da ABNT NBR 15771. O teor de glicerina livre refere-se à quantidade de glicerol presente no biodiesel depois de decantando e/ou purificado. O glicerol é insolúvel em biodiesel, de modo que quase todo é removido no processo de decantação. Todavia, algum glicerol pode permanecer no biodiesel, quer como suspensão em gotículas ou em uma quantidade muito pequena dissolvida no próprio biodiesel, a qual é conhecida como glicerina livre.

Procedimento experimental

Pesou-se 100 g de amostra em béquer de 150 mL e transferiu-se quantitativamente para funil de separação (massa da amostra =P) de 1000 mL, utilizando pequenos volumes de éter etílico até completar 250 mL, adicionou-se 50 mL de água acidificada e agitou-se o funil para promover a extração. Deixou-se então o funil em repouso até que ocorresse uma separação nítida das camadas aquosa e de éter e então recolheu-se a fase aquosa em balão volumétrico de 250 mL. Repetiu-se os procedimentos a partir do segundo, até completar três extrações, recolhendo as fases aquosas no mesmo balão e então completou-se o volume do balão com água deionizada. Pipetou-se 25 mL da solução de ácido periódico em quatro erlenmeyer's graduados de 400 mL e adicionou-se uma alíquota de 50 mL (V) da camada aquosa obtida (após completar o balão com água) em dois frascos de erlenmeyer contendo solução de ácido periódico. Guardou-se então em local escuro por 30 min em temperatura ambiente. Adicionou-se 50 mL de água deionizada nos outros dois erlen's contendo ácido periódico, para os ensaios em branco. Adicionou-se 20 mL da solução de iodeto de potássio após o tempo de espera. Agitou-se lentamente e deixou-se em repouso mais 1 min. Completou-se com até 200 mL de água deionizada e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,05 mol L^{-1} até que a solução estivesse amarela clara. Adicionou-se 2 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até que a cor azul desaparecesse. Anotou-se os volumes gastos nas titulações das amostras (A) e dos brancos (B) e calculou-se o teor de glicerina livre pela Equação 8:

$$\text{Glicerina livre} = \frac{575{,}5 \text{ x } (B - A) \text{ x } C}{P \text{x} V} \qquad (8)$$

em que:

B = é o volume da titulação do branco, expresso em mililitros (mL)

A = é o volume da titulação da amostra, expresso em mililitros (mL)

C = é a concentração da solução padronizada de tiossulfato de sódio, expresso em mol L^{-1}

P = é a massa inicial da amostra, expressa em gramas (g)

V = é o volume da alíquota de solução aquosa do balão volumétrico usado para a última titulação, expresso em mililitros (mL)

4.8.7.2 Método cromatográfico (ASTM 6584)

Embora o método volumétrico para conteúdo de glicerol livre no bidoiesel seja preciso para esta determinação (MONTEIRO et al., 2008), o método de cromatografia descrito na norma ASTM-D6584 foi utilizado para verificar a porcentagem de glicerol livre em algumas amostras de biodiesel.

Os gases ou as substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a Cromatografia Gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel (COLLINS, 2000).

Procedimento experimental

O método de cromatografia descrito na norma ASTM 6584 foi utilizado para verificar a porcentagem de glicerol livre em algumas amostras de biodiesel. A análise foi realizada em um cromatógrafo a gás 7890A da Agilent Technologies. Para a análise foi utilizado um detector de ionização de chama (FID), e uma coluna capilar DB-5HT (J e W Scientific) de 15 m de comprimento, ID 0,32 milímetros, 0,1 mm espessura da película com (fenil 5%) - methylpolysiloxane. Esta análise foi realizada pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Matéria-prima

A caracterização da matéria-prima utilizada na obtenção do biodiesel é de grande relevância, visto que ela tem papel importante na escolha do método catalítico a ser utilizado. Dentre as características físico-químicas, o índice de acidez e o teor de umidade se destacam, pois estas características estão intimamente ligadas a formação de fases emulsificadas nas reações de produção de biodiesel via catálise alcalina. Já o índice de saponificação, a viscosidade e a densidade prenunciam o desempenho do biodiesel enquanto combustível (RODRIGUES, 2007; VASCONSELOS, 2009).

As características do óleo de soja utilizado como matéria-prima neste trabalho são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização dos lotes de óleo de soja utilizados como matérias-primas.

Amostra (lote)	Parâmetros				
	Densidade a 25°C ($kg\ m^{-3}$)	**Viscosidade cinemática ($mm^2\ s^{-1}$)**	**Teor de umidade (ppm)**	**Índice de acidez ($mg_{KOH}\ g^{-1}$)**	**Índice saponificação ($mg_{KOH}\ g^{-1}$)**
0211	915	29,3	618,14	0,37	162,12
0711	915	29,7	623, 81	0,31	174,72
1011	912	30,2	606, 49	0,45	158,67

Estes resultados demonstram que a matéria-prima utilizada nos experimentos foi apropriada para se obter um alto rendimento de ésteres na reação de transesterificação. De acordo com Freedman et al. (1984) a matéria-prima deve apresentar um índice de acidez inferior a 1 para que se obtenha uma máxima formação de ésteres por transesterificação de óleos vegetais. Sharma e Singh (2009) indicaram que o valor do índice de acidez da matéria-prima tem de ser menor que 2 $mg_{KOH}\ g^{-1}$ para que ocorra uma transesterificação alcalina satisfatória.

Em média os resultados obtidos do índice de acidez, índice de saponificação e densidade corroboram com os resultados obtidos por Vasconselos (2009), o qual encontrou

um índice de acidez de 0,40 mg $_{KOH}$ g^{-1}, um índice de saponificação de 187,0 mg $_{KOH}$ g^{-1} e uma densidade 928,0 kg m^{-3} para óleo de soja refinado comercial. Todavia, o teor de umidade e a viscosidade cinemática obtida por esse autor foram de 0,10 % e 51,5 mm^2 s^{-1}, respectivamente, resultados divergentes dos obtidos neste trabalho. Estas diferenças podem ser explicadas pela qualidade das matérias-primas.

O valor do índice de saponificação das amostras de óleo de soja ficou dentro do valor esperado, pois segundo Knothe (2006), o índice de saponificação médio do óleo de soja se encontra dentro da faixa de 189 a 195 mg $_{KOH}$ g^{-1}. Vale ressaltar ainda que o teor de água presente no óleo de soja encontra-se acima do limite permitido para o biodiesel que é de 500 ppm, conforme estabelecido pela resolução ANP 04 de 2010 (BRASIL, 2010).

5.2 Rendimento

Com base na massa do biodiesel cru obtido, o rendimento médio do produto foi 94,5% (Equação 1), superior aos resultados relatados por Sharma e Singh (2009) e Dantas (2006), os quais obtiveram um rendimento de 93%.

A reação de transesterificação foi realizada tendo como matéria-prima óleo de soja refinado comercial, que como foi visto se encontrava em boas condições para a reação, apesar de seu teor de umidade estar elevado. O metanol utilizado na reação, assim como o catalisador (KOH), eram de grau analítico e não reutilizados, ou seja, também se encontravam em condições apropriadas. A fim de aumentar o rendimento da reação é necessário otimizar as condições de operação, principalmente no que se refere a razão óleo/álcool utilizada, temperatura e tempo. Fredman et al. (1986) fixaram a razão molar para produção de biodiesel via rota metílica por catálise alcalina em 6:1 (óleo/álcool), pelo caráter reversível da reação. Todavia, neste trabalho foi utilizada uma razão molar de 4:1 (óleo/álcool), pelo fato que um excesso de álcool poderia influenciar negativamente no processo de purificação por membranas, pois o processo é facilitado quanto maior for o tamanho da partícula ou dos flóculos da mesma e um excesso de álcool acarretaria na quebra destes (SALEH et al., 2010b). Vale ressaltar que a otimização da reação não era um dos objetivos deste trabalho.

5.3 Avaliação da quantidade de água no processo de lavagem do biodiesel

Os resultados experimentais da influência conjunta da temperatura e do volume de água por volume de biodiesel no processo de lavagem estão apresentados na Tabela 5. A lavagem foi realizada por três vezes sucessivas e os valores de pH reportados na Tabela 5 referem-se ao valor do pH da última água de lavagem. Vale ressaltar que o valor do pH da água destilada utilizada nestas lavagens era de 5,3. O processo de lavagem de biodiesel é dito eficiente quando o pH da água de lavagem fica próximo da neutralidade. Isso garante que toda a base que se encontrava no biodiesel foi retirada. Nota-se, por exemplo, que no experimento 3 as condições não foram favoráveis, visto que após 3 lavagens sucessivas o pH verificado da água de lavagem foi de 10,8. Esta basicidade da água de lavagem refere-se à quantidade de base que ainda encontra-se no biodisel, mesmo após 3 lavagens.

Tabela 5 - Influência da temperatura e do volume de água no pH da água de lavagem

Experimento	Temperatura (°C)	Volume água (mL)	pH
1	30	20	9,6
2	30	80	6,9
3	70	20	10,8
4	70	80	6,8
5	27	50	7,5
6	73	50	7,6
7	50	15	9,8
8	50	85	7,4
9	50	50	6,4
10	50	50	6,0
11	50	50	6,6

Analisando os resultados da Tabela 5, e comparando os experimentos 1 com o 3, 2 com o 4 e 5 com o 6 pode-se notar que com um aumento na temperatura, mantendo o volume constante não acarretou em uma redução sensível nos valores de pH. Todavia, comparando os experimentos 1 com o 2, 3 com o 4 e 7 com o 8 verifica-se que o aumento no volume de água acarretou em uma redução no valor do pH. Os melhores resultados foram encontrados nos

pontos centrais (experimentos 9,10 e 11), visto que os menores valores de pH encontrados indicam a retirada de todo o excesso de base da reação.

A equação 9 foi obtida após ajuste do modelo de diminuição dos dados experimentais de x_1 (temperatura) e x_2 (volume de água) para a resposta pH (software *Statistica 7.0*). O coeficiente de correlação obtido (R^2 0,93), indica um ajuste adequado da equação aos dados experimentais com 93% de todos os dados sendo representados pela equação. Todos os coeficientes apresentados são significativos a um nível de 5%.

$$pH = 6,4228 - 1,42438x_2 + 0,72041x_1^2 + 1,51031x_2^2 \quad (9)$$

De acordo com o modelo obtido pode-se observar que o aumento no volume de água acarreta numa redução do valor de pH da água de lavagem. Isto pode ser confirmado pelo fato do sinal negativo do coeficiente que acompanha a variável (x_2) o que provoca uma redução na resposta (pH). Este fato corrobora com a análise dos dados da Tabela 5.

Como o modelo mostrou-se apropriado foi possível construir uma superfície de resposta, conforme apresentado na Figura 15.

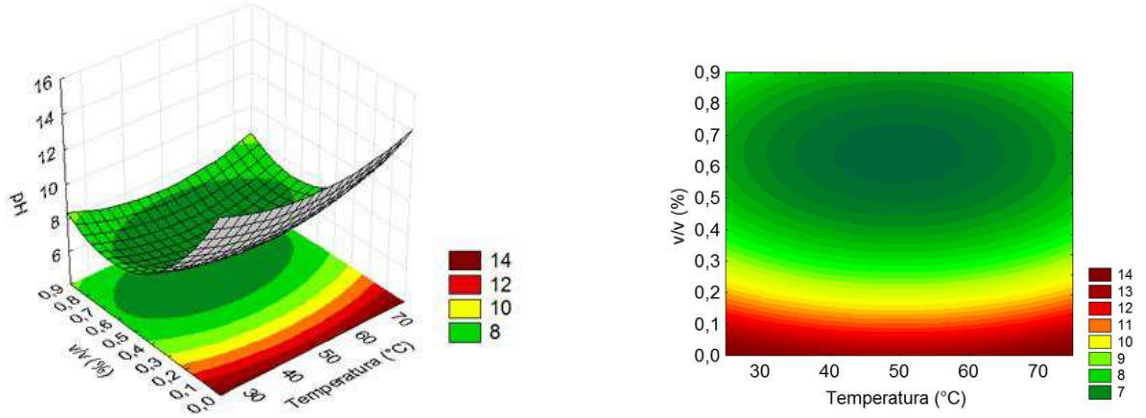

Figura 15 - Superfície de resposta da influência do volume de água e da temperatura na redução da água de lavagem

Analisando a superfície de resposta e a curva de contorno nota-se que existe um ponto de mínimo. A faixa em que a resposta é mínima se encontra localizada entre 43 e 55 °C para temperatura (x_1) e 60 e 70 mL para o volume de água (x_2).

Com o auxílio do software *Maple 13*, encontrou-se a condição de minimização para o pH em temperatura de 49,6°C e volume de água de 64 mL, sendo que nesta condição o pH determinado pelo modelo foi de 6,08. Este valor foi validado experimentalmente na condição otimizada pelo *Maple* e obteve-se o valor de pH de 6,1 (± 1), o que levou a conclusão de que

modelo encontrado representa bem os dados experimentais obtidos. Este resultado se encontra bem próximo dos resultados obtidos no ponto central. Este fato já era esperado porque a condição central encontra-se dentro da região de otimização apresentada na curva de contorno e na superfície de resposta.

A faixa de ótima temperatura encontrada neste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por Karaosmanogˇlu et al. (1996) e He et al. (2006), os quais indicaram uma temperatura ideal de 50°C para a lavagem de biodiesel com água destilada. Todavia, ambos os autores utilizaram em suas metodologias um volume de água destilada 1:1 (100 mL de biodiesel/100 mL de água), volume superior ao encontrado neste trabalho. Estes resultados demonstram a importância da análise conjunta das variáveis na redução do volume de água a ser utilizado na lavagem do biodiesel.

5.4 Caracterização físico-química do biodiesel cru e do biodiesel lavado

Diferentes bateladas de reação foram realizadas a fim de obter biodiesel cru para as posteriores filtrações por membranas. Vale ressaltar que não era viável produzir todo o biodiesel necessário para todos os experimentos de uma única vez devido ao fato de que o armazenamento de biodiesel por mais de 3 meses não é indicado.

Após a reação de transesterificação e o processo de decantação para separar as fases éster e glicerina, o biodiesel cru obtido em cada um dos experimentos foi caracterizado (Tabelas 6 a 11). Nas Tabelas de 6 a 11 também estão demonstrados os valores obtidos para o biodiesel lavado com água, referente a cada biodiesel cru. Para algumas amostras não foi possível realizar todas as análises devido à indisponibilidade do equipamento e/ou da quantidade de amostra obtida.

A discussão de cada resultado obtido é apresentada nos itens a seguir. Com intuito de facilitar leitura dos resultados, o biodiesel utilizado nas filtrações receberá o nome de acordo com o Quadro 2.

Quadro 2 – Nomenclatura do biodiesel utilizado nas diferentes filtrações

Amostra	Nomenclatura
Biodiesel utilizado na filtração com membrana de 0,22 µm.	Biodiesel 1
Biodiesel utilizado na filtração com membrana de 0,3 µm.	Biodiesel 2
Biodiesel utilizado na filtração com membrana de 10 kDa.	Biodiesel 3
Biodiesel utilizado na filtração com membrana de 30 kDa.	Biodiesel 4
Biodiesel utilizado na filtração com membrana de 5 kDa.	Biodiesel 5

5.4.1 Densidade e viscosidade

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de densidade e viscosidade para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 6 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (densidade e viscosidade)

Amostra*	Densidade a 25°C (kg m^{-3})		Viscosidade dinâmica (mPa.s a 40s^{-1} e a 40°C)	
	Cru	Lavado	Cru	Lavado
Biodiesel 1	880	880	4,3	4,6
Biodiesel 2	880	880	4,4	4,2
Biodiesel 3	883	880	4,2	4,2
Biodiesel 4	883	880	4,2	4,2
Biodiesel 5	882	883	4,4	4,6

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

No biodiesel a densidade é diretamente ligada a sua estrutura molecular, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do éster, maior será sua densidade, entretanto, a densidade decairá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Impurezas como álcool ou substâncias adulterantes também podem influenciar a densidade do biodiesel (LOBO et al., 2009).

Além de influenciar na injeção dos combustíveis nos motores, a densidade é um parâmetro importante para avaliação do estado de conservação do biodiesel. De acordo com a ANP, combustíveis estocados por mais de um mês, mesmo que certificados necessitam da análise de sua densidade antes de sua comercialização. No caso de ocorrer uma diferença

inferior a 3,0 kg m^{-3} entre a densidade inicial e a densidade após estocagem, o biodiesel deverá passar novamente pelas análises de índice de acidez, teor de umidade e estabilidade a oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg m^{-3} todos os parâmetros deveram ser reanalisados (BRASIL, 2008).

Sabe-se que a aplicação direta do óleo de soja em motores é limitada pelas suas propriedades físicas, tais como viscosidade, volatilidade e problemas de combustão incompleta, causada pelo caráter insaturado dos óleos vegetais (FERRARI et al., 2005). As altas viscosidades dos óleos vegetais os limitam como combustíveis, visto que acarretam em uma queima não homogênea do combustível, devido à diminuição de atomização na câmara de combustão, levando à geração de depósitos nas partes internas do motor, dificuldades para se obter uma boa combustão, pois dificultam a injeção do combustível. Além disso, podem ocorrer depósitos nos cilindros e nos injetores, requerendo manutenção constante dos mesmos (KNOTHE, 2005; RODRIGUES, 2007).

A densidade é uma propriedade fluidodinâmica importante por interferir na circulação e injeção do combustível (ARAÚJO NETO, 2005). A reação de transesterificação se apresenta como uma alternativa promissora para diminuir a viscosidade e a densidade de óleos vegetais para que permitam a utilização do produto obtido em máquinas de ignição, como os tradicionais motores a diesel.

A reação de transesterificação como já era de se esperar reduziu a densidade e a viscosidade do óleo de soja (utilizado como matéria-prima). O processo de purificação por sucessivas lavagens com água limpa não alterou os parâmetros densidade e viscosidade do biodiesel cru.

Os valores encontrados para a densidade e a viscosidade estão de acordo com resultados mencionados na literatura. Brandão et al. (2006) mencionaram que, após sua transesterificação, obteve-se um biodiesel oriundo de óleo de soja com uma densidade de 0,886 g cm^{-3} a 25ºC e viscosidade cinemática de 4,77 mm^2 s^{-1}.

Vale ressaltar que tanto a densidade como a viscosidade se encontram dentro dos limites da legislação vigente (BRASIL, 2010). Os limites estabelecidos pela ANP vão de 0,850 a 0,900 g cm^{-3} para densidade. O biodiesel cru produzido já se encontrava dentro dos padrões definidos pela Resolução 04/2010, e o processo de purificação utilizando lavagens com água limpa não alterou este parâmetro.

Como pode ser notado na Tabela 4, a viscosidade do óleo de soja é bastante elevada, antes da transesterificação, se comparada ao biodiesel; esta queda acentuada confirma a eficiência da transesterificação. Esta reação diminui bruscamente a viscosidade tendo como

resultado um biocombustível com características muito similares às do óleo diesel (KNOTHE, 2006). Isto se deve à remoção da glicerina durante a reação de transesterificação, visto que tal produto equivale a cerca de 10% da molécula do óleo sendo este o objetivo da reação, tornar o óleo mais fino (OLIVEIRA & COSTA, 2001).

O biodiesel ainda possui uma viscosidade um pouco maior do que o diesel de petróleo, o que lhe confere uma maior lubricidade, resultando em um menor desgaste das peças do motor (LEUNG & GUO, 2006).

Segundo Lobo et al. (2009), os sabões residuais, assim como os glicerídeos não reagidos (mono, di e triglicerídeos) e os produtos oriundos da degradação oxidativa, aumentam a viscosidade do biodiesel. Portanto, pode-se monitorar indiretamente pela viscosidade se ocorreu uma boa transesterificação (conversão e geração de subprodutos) e o estado de oxidação em que se encontra o biodiesel.

A norma vigente da ANP determina que a viscosidade dinâmica deva estar entre 2,64 e 5,28 mPa s a 40 s^{-1} e a 40°C. Desta maneira o biodiesel cru e o biodiesel lavado obtidos neste trabalho se encontram dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

5.4.2 Teor de água

Na Tabela 7 estão demonstrados os resultados do teor de umidade para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 7 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (teor de umidade)

Amostra*	**Teor de umidade (ppm)**	
	Cru	**Lavado**
Biodiesel 1	–	–
Biodiesel 2	–	–
Biodiesel 3	525,36	1026,22
Biodiesel 4	525,36	1026,22
Biodiesel 5	–	–

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

Além de promover a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos livres, a água ainda está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão de tanques de

estocagem e peças dos motores e com a deposição de sedimentos. Por possuir certo grau de hidroscopicidade, o teor de água do biodiesel deve ser monitorado durante seu armazenamento (LOBO et al., 2009).

De acordo com a resolução 04 de 2010 da ANP, o limite para o teor de água em ésteres metílicos de ácidos graxos é de 500 ppm. Como mostrado na Tabela 7, o processo de lavagem com água aumentou o percentual de água no biodiesel purificado. Contudo o próprio biodiesel cru já apresentou um valor superior ao limite da legislação. Isto pode ser explicado pelo fato de o óleo de soja utilizado como matéria-prima apresentar teores de água superiores ao do biodiesel cru, os quais foram reduzidos no processo de produção do biodiesel, na etapa de rotaevaporação. Vale ressaltar ainda que altos teores de umidade da matéria-prima prejudicam a transesterificação. He et al. (2006) observaram que a lavagem pode aumentar o teor de água se esta é adicionada a 20°C. Gonzalo et al. (2010) relataram valores de teor de água em amostras de biodiesel purificado variando de 800 a 1000 ppm. Além disso, Gonzalo et al. (2010) também observaram que o teor de água aumenta após o processo de lavagem. Este comportamento pode ser associado com a interação entre mono e diglicéridos e água, uma vez que a solubilidade do éster em água é muito pequena. Moléculas de mono e diglicéridos, resultantes de uma reação incompleta, podem atuar como emulsionantes, permitindo que a água se misture com o biodiesel.

A fim de avaliar a eficiência do processo de rotaevaporação para retirada de água deverá ser feita uma investigação do teor de umidade do biodiesel logo após a rotaevaporação e em tempos regulares de armazenamento. Com isso será inferida a possível formação de água ao longo do tempo de armazenamento das amostras de biodiesel.

5.4.3 Índice de acidez

Na Tabela 8 estão demonstrados os resultados do índice de acidez para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 8 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (índice de acidez)

Amostra*	**Índice de acidez (mg $_{KOH}$ g^{-1})**	
	Cru	**Lavado**
Biodiesel 1	0,08	0,14
Biodiesel 2	0,10	0,35
Biodiesel 3	0,21	0,30
Biodiesel 4	0,10	0,28
Biodiesel 5	0,02	0,20

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

A acidez de um combustível é um fator importante de análise, pois a presença de ácidos graxos livres pode desencadear um processo oxidativo do combustível, e ainda, um combustível com alta acidez tem ação corrosiva nas partes metálicas do motor.

Segundo Dantas (2006) um alto índice de acidez pode tornar um óleo impróprio para o consumo humano, assim como para fins carburantes. Uma elevada acidez pode ainda catalisar reações intermoleculares dos triglicerídeos ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do óleo na câmara de combustão.

Os valores do índice de acidez do biodiesel cru e lavado (Tabela 8) são menores do que o índice de acidez do óleo de soja. Normalmente, para um processo de produção de biodiesel por catálise básica, o índice de acidez após a produção será baixo, visto que o catalisador básico irá retirar os ácidos graxos livres disponíveis. O catalisador alcalino também serve como um extrator, removendo os ácidos graxos livres, convertendo-os para sabão, em uma reação secundária, a de transesterificação, que é removido durante a lavagem. O índice de acidez do biodiesel cru é menor do que o do biodiesel lavado. Neste caso, a presença de catalisador alcalino no biodiesel cru diminui a quantidade de base (KOH) que seria necessária para neutralizar os ácidos graxos livres disponíveis. No biodiesel lavado o excesso de catalisador foi removido pelo processo de lavagem, acarretando no aumento do índice de acidez.

O limite vigente da ANP para o índice de acidez é de 0,50 mg $_{KOH}$ g^{-1}. Desta maneira o biodiesel cru e o biodiesel lavado se encontram dentro dos limites da ANP.

5.4.4 Quantidade de sabão

Na Tabela 9 estão demonstrados os resultados da quantidade de sabão para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 9 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (quantidade de sabão)

Amostra**	**Quantidade de sabão (g sabão g^{-1} amostra)***	
	Cru	**Lavado**
Biodiesel 1	$2,56 \times 10^{-3}$	n. d.
Biodiesel 2	$2,56 \times 10^{-3}$	n. d.
Biodiesel 3	$3,21 \times 10^{-3}$	n. d.
Biodiesel 4	$3,21 \times 10^{-3}$	n. d.
Biodiesel 5	$1,60 \times 10^{-3}$	n. d.

* em oleato de potássio.
n. d. = não detectado.
**Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

Pode-se definir sabão como um sal de ácido carboxílico e, por possuir uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, ele é capaz de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares.

Em reações de transesterificação alcalina, todos os reagentes devem ser anidros, visto que a presença de água favorece a saponificação dos ácidos graxos com o sal, acarretando na geração de sabões. Os sabões consomem o catalisador reduzindo a eficiência da reação, resultando no aumento da viscosidade e a dificuldade da separação do glicerol. Além do que grandes quantidades de sabão podem levar a problemas de incrustação nos motores (WRIGHT et al., 1944).

O sabão que ocasionalmente se formou também foi removido pelo processo de lavagem resultando numa diminuição deste parâmetro para níveis não detectados pela metodologia utilizada (Tabela 9). A quantidade de sabão não é um parâmetro monitorado pela legislação vigente (ANP 04/2010).

5.4.5 Índice de saponificação

Na Tabela 10 estão demonstrados os resultados do índice de saponificação para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 10 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (índice de saponificação)

Amostra*	**Índice de saponificação ($mg_{KOH}\ g^{-1}$)**	
	Cru	**Lavado**
Biodiesel 1	191,5	179,2
Biodiesel 2	189,8	179,4
Biodiesel 3	–	–
Biodiesel 4	189,8	179,4
Biodiesel 5	191,1	179,3

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

Dentre as reações paralelas indesejadas na produção de biodiesel, uma que ocorre facilmente quando hidróxidos de metais alcalinos são utilizados é a saponificação (SCHUCHARDT et al., 1998). A saponificação é basicamente a interação (ou reação química) que ocorre entre um ácido graxo existente em óleos ou gorduras com uma base forte com aquecimento.

A saponificação é a formação de sabão podendo ocorrer devido a um alto teor de ácidos graxos livres nos óleos vegetais (COSTA NETO et al., 2000). A saponificação é responsável pela redução do rendimento da produção de ésteres e pela formação de emulsões (sabão), o que dificulta a separação do glicerol (CHRISTOFF, 2006). Desta forma, deseja-se que o índice de saponificação seja o menor possível. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, verifica-se que a lavagem foi eficiente para a diminuição deste parâmetro. Quando comparado o índice de saponificação do óleo de soja e do biodiesel, se nota uma pequena variação, o que pode ser explicado pela oscilação na própria análise (método titulométrico).

É importante ressaltar ainda que mesmo com sua grande influência na qualidade e na produção do biodiesel o índice de saponificação, assim como a quantidade de sabão, não constam na legislação vigente (ANP 04/2010) como parâmetros a serem atendidos.

5.4.6 Glicerina livre

Na Tabela 11 estão demonstrados os resultados da glicerina livre (método cromatográfico e método titulométrico) para o biodiesel cru e o biodiesel lavado.

Tabela 11 - Caracterização do biodiesel cru e do biodiesel lavado (glicerina livre)

Amostra*	Glicerina livre NBR 15771 (% m/m)		Glicerina livre ASTM 6584 (% m/m)	
	Cru	Lavado	Cru	Lavado
Biodiesel 1	0,0291	0,0075	–	–
Biodiesel 2	0,0294	0,0075	–	–
Biodiesel 3	0,0247	0,0020	0,049	0,011
Biodiesel 4	0,0247	0,0020	0,049	0,011
Biodiesel 5	0,0291	0,0075	–	–

*Nomenclatura conforme demonstrado no Quadro 2.

A determinação da glicerina residual pode ser utilizada como um parâmetro da eficiência do processo de purificação. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LOBO et al., 2009). A queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel, ainda pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica para o ambiente (KARAOSMANOG˘LU et al., 1996).

Para que o biodiesel possa ser considerado de boa qualidade deve estar isento de glicerina livre no final do processo (HOFF, 2009). Desta forma, a ANP em sua resolução n° 4 de 2 de fevereiro de 2010 determina que o máximo de glicerina livre no biodiesel deve ser de 0,02% em massa para o biodiesel B100 (biodiesel puro).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, verifica-se que o biodiesel cru não se enquadrou dentro dos limites estabelecidos pela agência, em nenhum dos experimentos, os quais variaram de 0,0247 a 0,0294 % (mássico). A lavagem com água promoveu a redução do teor de glicerina livre no biodiesel dentro do limite estabelecido, tendo os valores obtidos ficado entre o intervalo de 0,0020 e 0,0075% (mássico).

Ocorreu uma pequena variação dos valores de glicerina livre quando foi utilizado para caracterização um cromatógrafo gasoso em comparação a metodologia titulométrica. Isso pode ser explicado pela melhor precisão do método cromatográfico. Todavia, vale ressaltar que ambas as metodologias constam como oficias na resolução ANP 04/2010, ou seja, podem ser utilizadas na caracterização para enquadramento do biodiesel na legislação. Pelo método cromatográfico também detectou-se que o processo de lavagem reduz para valores aceitáveis a quantidade de glicerina livre no biodiesel.

5.5 Processo de filtração por membranas

O biodiesel cru foi filtrado através de membranas de micro e ultrafiltração. As Figuras 16 e 17 apresentam o fluxo obtido de biodiesel através das membranas de microfiltração, utilizando pressões transmembrana de 1 e 2 bar. Estes resultados mostram uma diminuição acentuada no fluxo da membrana de 0,22 μm, após 2 min de operação. Ocorreu também um grande declínio na membrana de 0,3 μm, após 5 min de operação, quando utilizada uma pressão de 2 bar (Figura 17). O fluxo estabilizado é maior a 2 bar do que a 1 bar, mostrando que uma maior pressão transmembrana permite maiores fluxos, dentre as pressões analisadas. Além disso, o fluxo obtido é maior quando utilizada a membrana mais aberta, ou seja, a membrana de 0,3 μm.

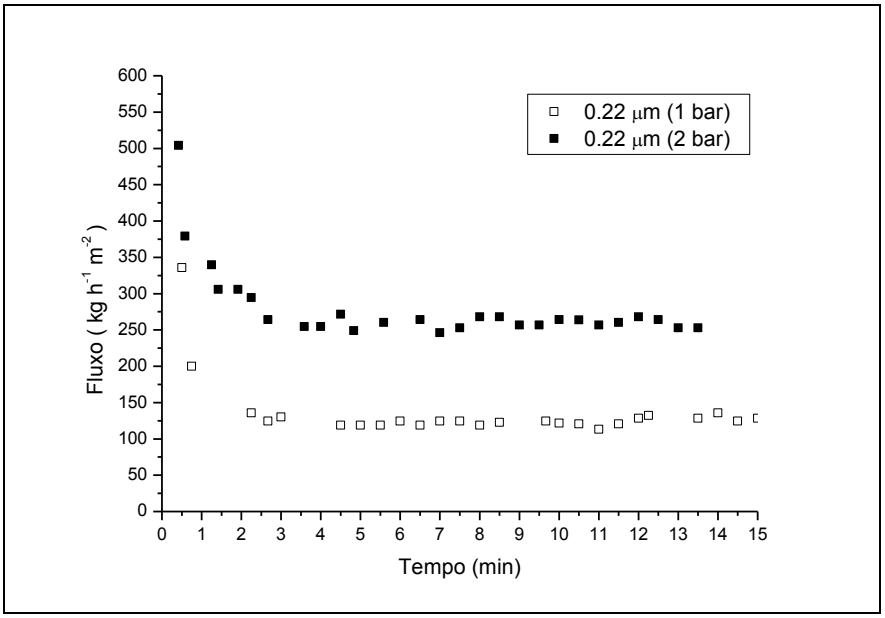

Figura 16 - Fluxos de permeado na membrana de microfiltração (0,22 μm) a 1 e 2 bar.

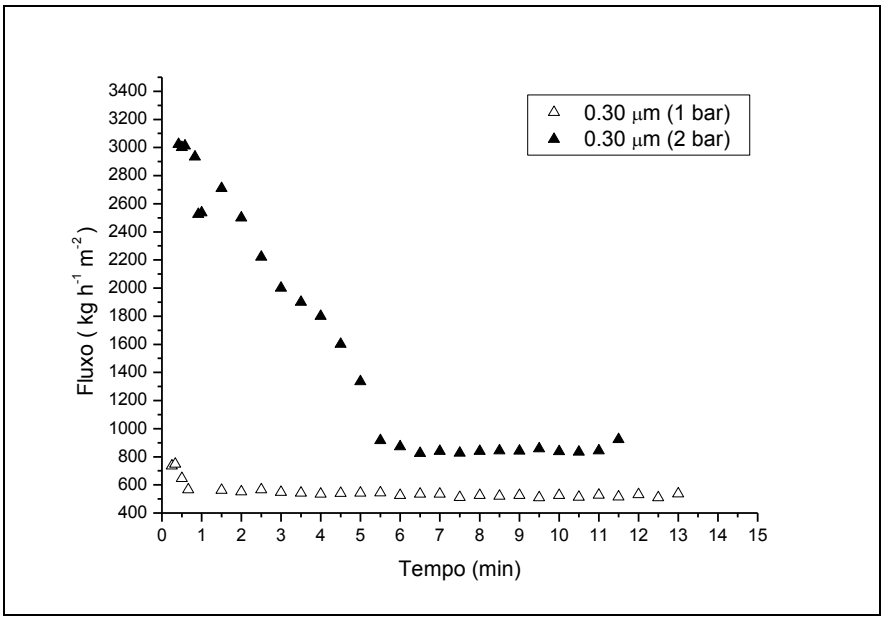

Figura 17 - Fluxos de permeado na membrana de microfiltração (0,3 μm), a 1 e 2 bar.

A Figura 18 apresenta o fluxo de permeado através das membranas poliméricas de ultrafiltração (10 e 30 kDa MWCO) a uma pressão transmembrana de 4 bar. Já a Figura 19 demonstra o fluxo permeado através da membrana cerâmica de ultrafiltração (5 kDa) a uma pressão também de 4 bar. Além do aumento da pressão transmembrana, o fluxo com membranas de ultrafiltração foram menores, quando comparados com os fluxos das membranas de microfiltração. O fluxo da membrana cerâmica mostrou um declínio acentuado nos primeiros 60 min, ocorrendo a estabilização do fluxo posteriormente. Os declínios de fluxo observados podem ser oriundos da formação do *fouling* e da polarização de concentração. Dentre as membranas testadas, a membrana de ultrafiltração com maior ponto de corte (30 kDa) apresentou maior fluxo.

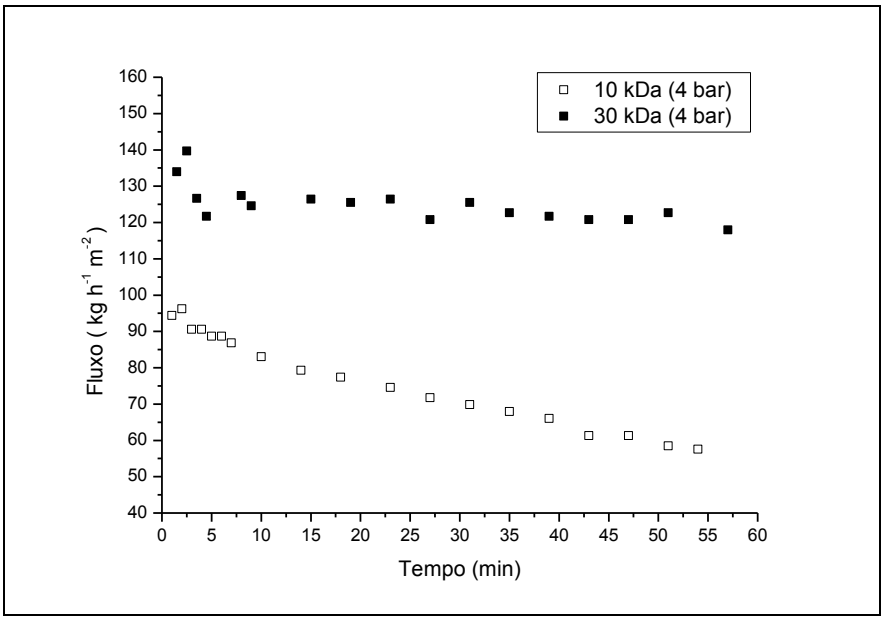

Figura 18 - Fluxos de permeado nas membranas poliméricas de ultrafiltração.

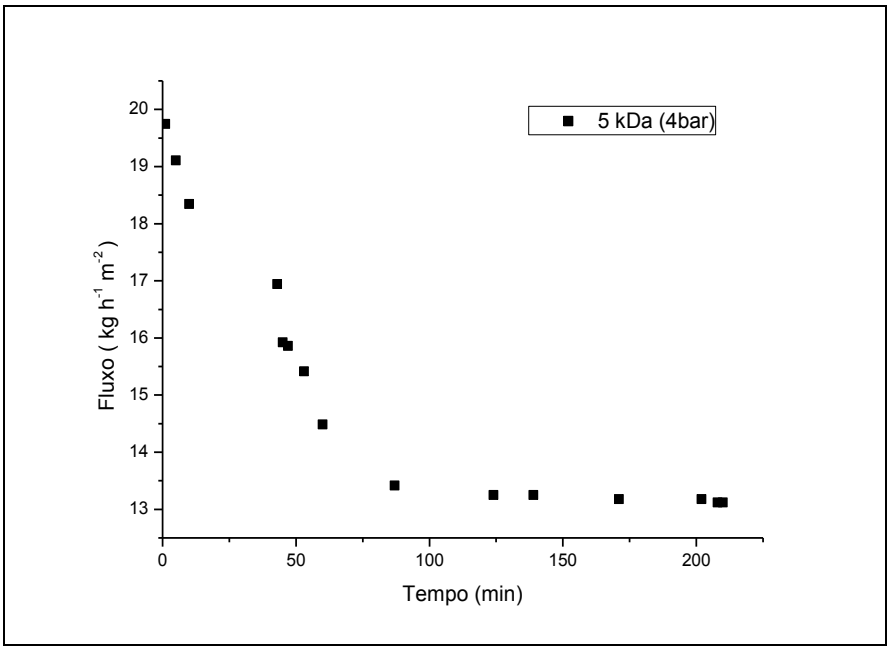

Figura 19 - Fluxo de permeado na membrana cerâmica de ultrafiltração.

A Tabela 12 apresenta o fluxo final observado para cada membrana avaliada. Othman et al. (2010) avaliaram membranas poliméricas de nanofiltração para filtração de biodiesel e o maior fluxo obtido foi de aproximadamente 51 kg h^{-1} m^{-2}. Saleh et al. (2011) propuseram a aplicação de membranas cerâmicas para a purificação de biodiesel e os fluxos estabilizados observados ficaram em torno de 40 e 30 kg h^{-1} m^{-2} para micro e ultrafiltração, respectivamente. Wang et al. (2009) utilizaram uma membrana cerâmica de microfiltração de 0,1 μm de diâmetro de poro a 1,5 bar de pressão transmembrana para a purificação de

biodiesel e observaram um fluxo estabilizado de cerca de 300 kg h^{-1} m^{-2}. Mah et al. (2012) também utilizaram membrana polimérica plana de 30 kDa para filtração de misturas sintéticas contendo glicerol, ácido oléico e óleo de palma, observaram fluxos finais que variam de 349 a 82,8 kg h^{-1} m^{-2}, dependendo da composição das misturas. Vários aspectos podem influenciar o fluxo permeado através da membrana, como o material da membrana, tamanho dos poros, o modo de operação e a composição da alimentação.

Tabela 12 - Fluxo final das membranas de micro e ultrafiltração

Membrana	**0,22 µm**		**0,30 µm**		**5 kDa**	**10 kDa**	**30 kDa**
Pressão (bar)	1	2	1	2	4	4	4
Fluxo final (kg h^{-1} m^{-2})	109	253	536	923	13	55	120

As caracterizações físico-químicas das amostras permeadas demonstraram que o processo de filtração não afetou a densidade e a viscosidade do biodiesel cru. Estes resultados também mostram que a membrana não foi capaz de remover o excesso de catalisador e / ou teor de ácido livre de biodiesel cru, uma vez que o índice de acidez do biodiesel cru não se alterou após a filtração (Tabela 13). A Tabela 14 apresenta a quantidade de sabão e o teor de glicerina livre (NBR 15771) medidos nas amostras de biodiesel filtrado. A Figura 20 apresenta as reduções percentuais para a quantidade de sabão e glicerina relacionados com o valor do biodiesel cru, nesta Figura foi utilizada uma média simples para o biodiesel lavado.

Tabela 13 - Análises de índice de acidez, densidade e viscosidade para diferentes amostras de permeado.

Membrana	**Parâmetro**		
	Índice de acidez (mg_{KOH} g^{-1})	**Densidade a 25°C** (kg m^{-3})	**Viscosidade** (mPa s a $40S^{-1}$ e a 40°C)
0,22 µm (1 bar)	0,08	882	4,4
0,22 µm (2 bar)	0,08	882	4,3
0,30 µm (1 bar)	0,15	880	4,3
0,30 µm (2 bar)	0,17	882	4,2
5 kDa (4bar)	0,04	882	4,4
10 kDa (4bar)	0,20	880	4,4
30 kDa (3 bar)	0,17	883	4,2
30 kDa (4bar)	0,10	882	4,4

Tabela 14 - Glicerina livre e quantidade de sabão no biodiesel cru e no biodiesel permeado.

Membrana	Parâmetro			
	Quantidade de sabão (10^{-3} g de sabão g^{-1} de amostra)*	**Quantidade de sabão (10^{-3} g de sabão g^{-1} de amostra)***	**Glicerina livre NBR 15771 (% m m^{-1})**	**Glicerina livre NBR 15771 (% m m^{-1})**
	(Cru)	**(Permeado)**	**(Cru)**	**(Permeado)**
0,22 µm (1 bar)	2,7	1,3	0,029	0,022
0,22 µm (2 bar)	2,7	1,3	0,029	0,025
0,30 µm (1 bar)	4,5	3,7	0,029	0,026
0,30 µm (2 bar)	4,5	4,2	0,029	0,026
5 kDa (4bar)	1,6	1,2	0,031	0,024
10 kDa (4bar)	3,2	1,3	0,024	0,020
30 kDa (3 bar)	4,5	4,2	0,024	0,029
30 kDa (4bar)	4,5	4,7	0,024	0,031

*em oleato de potássio

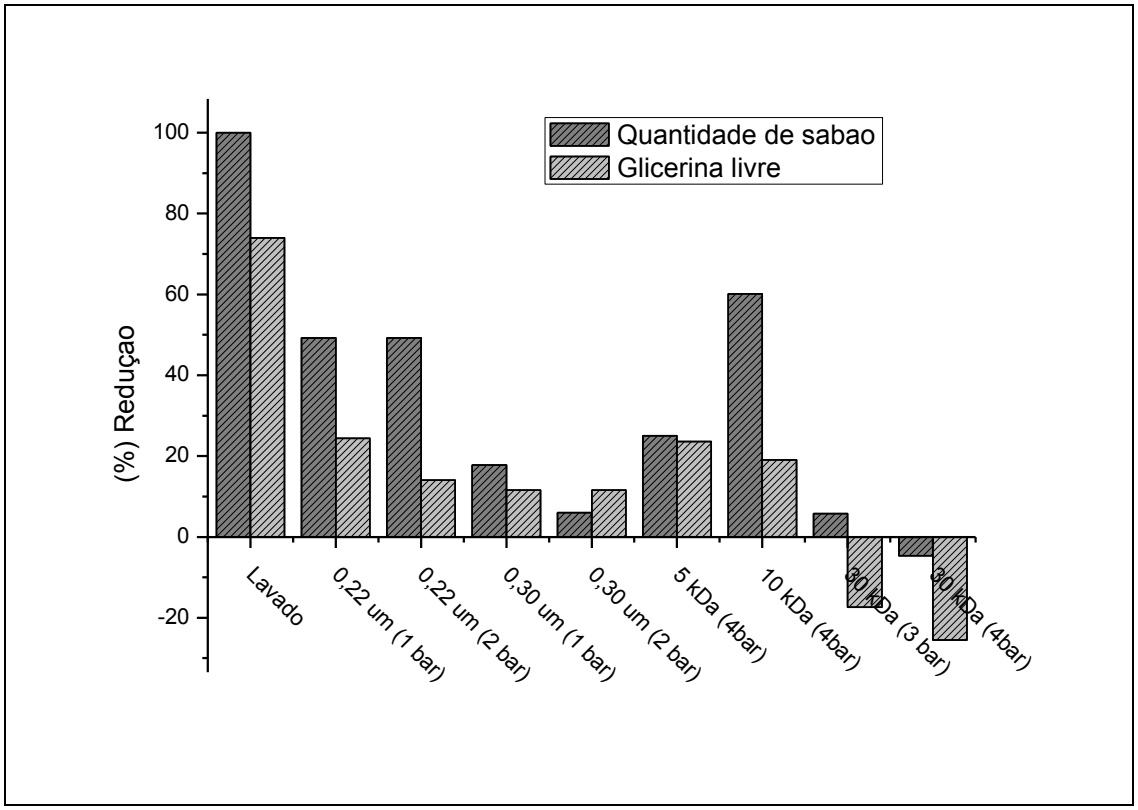

Figura 20 - Reduções na quantidade de sabão e glicerol livre em amostras de biodiesel purificado.

Apenas a membrana de ultrafiltração de 30 kDa (4 bar) não foi capaz de reduzir a quantidade de sabão e o teor de glicerol livre comparado com a amostra de biodiesel cru. Um ensaio adicional foi realizado com esta membrana a uma pressão transmembrana menor (3 bar). Esta redução no valor da pressão transmembrana melhorou o desempenho da membrana de 30 kDa na purificação de biodiesel, considerando o teor de glicerina livre como parâmetro de pureza. No entanto, esta membrana não demonstrou valores promissores para a purificação de biodiesel, provavelmente este desempenho ruim está relacionado com o tamanho de poro mais aberto (em relação à membrana de kDa 10) e com a pressão transmembrana aplicada. Os valores negativos para a membrana de 30 kDa, podem estar associados ao erro experimental do método.

A Figura 20 mostra como a remoção de sabão está relacionada com a remoção da glicerina livre. Maiores remoções de sabão levam a maiores remoções de glicerol. Este comportamento confirma a hipótese levantada por Wang et al. (2009) de que sabão e glicerol criam uma micela de tamanho maior do que o tamanho dos poros.

As pressões transmembrana aplicadas nos experimentos de microfiltração e ultrafiltração não afetaram a qualidade do biodiesel. Especialmente em relação ao teor de glicerol livre, tal como apresentado na Tabela 14, só a membrana de ultrafiltração de 10 kDa foi capaz de reduzir o teor de glicerol, de acordo com o limite de legislação vigente para biodiesel (0,02% em peso).

O resultado obtido para o teor de glicerina livre obtido para a membrana de 10 kDa foi confirmado por análise cromatográfica. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos pela análise cromatográfica do biodiesel cru, lavado e permeado. Este resultado demonstra que o processo de ultrafiltração com a membrana de 10 kDa foi capaz de reduzir o teor de glicerol para o nível desejado (0,02% em peso).

Tabela 15 - Glicerina livre analisada por cromatografia gasosa (membrana 10 kDa)

Parâmetro	**Amostra de biodiesel**		
	Cru	**Lavado**	**Permeado (10 kDa 4bar)**
Glicerina livre (% m m^{-1}) ASTM 6584	0,049	0,011	0,019

5.13 Filtrações com adição de água

Filtrações adicionais foram realizadas com as membranas de 5 kDa e 10 kDa adicionando água à amostra de biodiesel cru antes da filtração. As Figuras 21 e 22 apresentam uma comparação entre os fluxos de filtração das amostras com e sem adição de água para as membranas de ultrafiltração de 10 kDa e 5 kDa, respectivamente. De acordo com estes resultados, a adição de água diminuiu o fluxo estabilizado observado. Gomes et al. (2011) avaliaram a adição de água acidificada na amostra biodiesel cru com 20% em relação ao peso do biodiesel. Estes autores observaram uma queda acentuada no fluxo e um fluxo estabilizado um pouco menor para a amostra com adição de água.

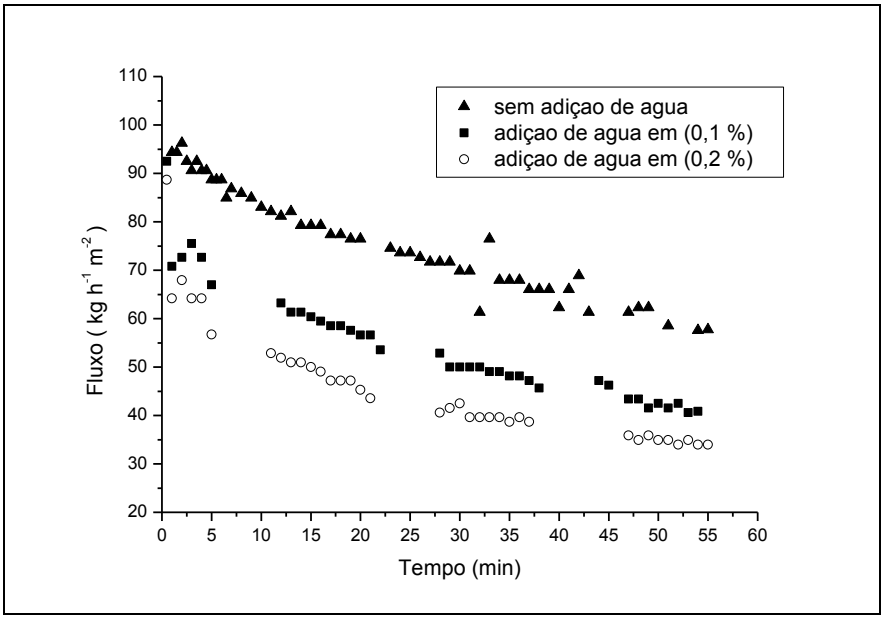

Figura 21 - Fluxos de permeado membrana 10 kDa para os testes com adição de água.

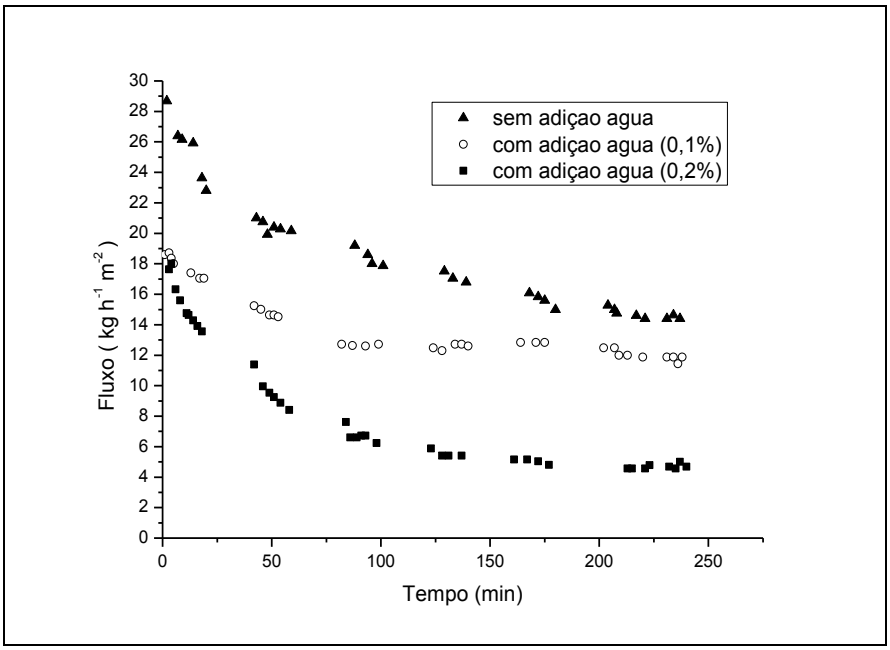

Figura 22 - Fluxos de permeados membrana 5 kDa para testes com adição de água.

A diminuição do fluxo está provavelmente associada com remoções mais elevadas de glicerina. A Tabela 16 apresenta os teores de glicerina livre e de água no permeado em alguns tempos de filtração (membrana 10 kDa). Já a Tabela 17 apresenta os teores de glicerina livre para a membrana de 5 kDa. Para estas amostras os teores de glicerina livre foram medidos por cromatografia gasosa.

Tabela 16 - Caracterização do biodiesel com adição de água deionizada na membrana de 10 kDa

Tempo de filtração	**Biodiesel com 0,1% de água**		**Biodiesel com 0,2% de água**	
	Glicerina livre (% m m^{-1})	**Teor de umidade (ppm)**	**Glicerina livre (% m m^{-1})**	**Teor de umidade (ppm)**
10	0,002	1577,17	0,007	1001,08
40	0,006	1362,36	0,007	937,76
60	0,010	967,90	0,009	910,28

Tabela 17 - Caracterização do biodiesel com adição de água deionizada na membrana de 5 kDa.

Tempo de filtração	Biodiesel com 0,1% de água	Biodiesel com 0,2% de água
	Glicerina livre ($\% \ m \ m^{-1}$)	Glicerina livre ($\% \ m \ m^{-1}$)
20	0,022	0,013
100	0,011	0,011
140	0,019	0,014

A adição de água melhorou a remoção de glicerol, pelo fato dele ser solúvel em água, formando uma fase imiscível com a fase FAME (SALEH et al., 2010b). As moléculas de glicerol juntaram-se as de água, resultando em aglomerados maiores, que foram incapazes de passar através dos poros da membrana. Depois de algum tempo de filtração a concentração de glicerol no permeado teve um aumento com a diminuição da concentração de água. Este aumento de glicerol no permeado em função do tempo de filtração está provavelmente relacionado com o modo de operação em batelada. Mah et al. (2012) relatam a formação de uma torta na superfície da membrana, em filtrações de misturas sintéticas de óleo de palma com glicerina.

Adição de água em concentração mais elevada (0,2% em peso) melhorou a remoção de glicerol pela membrana, no final do tempo de filtração. Uma menor concentração de água foi medida no permeado para a amostra com adição de água a 0,2% em peso ao longo do tempo, mostrando que a adição deste volume de água foi eficaz para unir às moléculas de glicerol. Saleh et al. (2010b) mostraram que uma membrana poliacrilonitrilo (PAN), com um peso molecular de corte de 100 kDa foi capaz de reduzir o glicerol presente no biodiesel obtido a partir de óleo de canola. Os autores aplicaram uma pressão transmembrana de 552 kPa. No entanto, de acordo com os resultados demonstrados por Saleh et al. (2010b), o glicerol presente no permeado alcançou o limite de menos de 0,02% em peso, apenas quando a água pura foi adicionada à solução de alimentação. Saleh et al. (2010a) demonstraram que pequenas quantidades de água tem um grande efeito na remoção de glicerol de biodiesel.

A adição de água na amostra de biodiesel melhorou a remoção da glicerina. Para se ter uma ideia da economia no volume de água consumido utilizando o melhor processo de purificação analisado neste trabalho, ou seja, utilizando a membrana de 10 kDa e um volume de 0,2% em peso de água, se uma usina que produz 10000 L de biodiesel por dia, e purifica esse biodiesel pelo método tradicional, lavando com água (supondo 3 lavagens a 1:1 em

volume), gasta 30000 L de água por dia, se essa mesma indústria utiliza-se o método de purificação proposto gastaria apenas 8,75 L de água por dia, ou seja, uma redução do consumo na ordem de 99,971 % . Essa diferença pode viabilizar a utilização industrial do método proposto. Todavia, fazem-se necessários maiores testes e uma avaliação econômica antes de sua utilização.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

O estudo da melhor condição de lavagem de biodiesel com água destilada demonstrou que dentre as variáveis estudadas o volume de água tem maior influência do que a temperatura no pH da água de lavagem. Utilizando a superfície de resposta foi possível realizar uma análise conjunta das variáveis e determinar o ponto de minimização que foi de um volume de água de 64 mL e temperatura de 49,6°C.

As membranas de microfiltração apresentaram fluxos mais elevados, mas as características do biodiesel permeado não atenderam a legislação vigente relativa ao conteúdo de glicerina livre. Nem as membranas de ultrafiltração de 5 kDa (cerâmica) e 30 kDa (polimérica) foram capazes de produzir um biodiesel purificado de acordo com os parâmetros da legislação internacional no que se refere a glicerina livre. Entre as membranas analisadas, o nível de glicerina livre (menos de 0,02% em peso) foi conseguido apenas com a membrana de 10 kDa. Esta membrana também apresentou um fluxo de permeado satisfatório, mostrando que o processo de separação por membrana é uma alternativa viável para a purificação de biodiesel.

A adição de pequenas quantidades de água aumentou significativamente a remoção da glicerina e enquadrou o biodiesel na legislação vigente com relação ao teor de glicerina.

CAPÍTULO 7
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar testes com a adição de água nas membranas de microfiltração;
- ✓ Realizar testes com adição de água ao longo da filtração;
- ✓ Realizar testes com membranas poliméricas em operação *cross flow*;
- ✓ Realizar testes com membranas de matérias primas diferentes;
- ✓ Realizar testes com a utilização de outras temperaturas.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15771**. Biodiesel - Determinação de glicerina livre por método volumétrico. Rio de Janeiro, 2007. 15P.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7148** Petróleo e produtos de petróleo - determinação da massa específica, densidade relativa e º API – Método do densímetro. 2006.

ARAÚJO NETO, J.R.. **Agroindústria para Biocombustíveis (Biodiesel).** Distrito Federal, 2005

ARNOT, T.C.; FIELD, R.W.; KOLTUNIEWICZ, A.B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions. **J. Memb. Sci.** 169, 2000, 1-15.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6584**: Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2007. 18p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6751**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, 2008. 18p.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ,A.A. Biodiesel separation and purification: A review, **Renew Energ**, 36, 2011, 437-443.

BANKOVI´ C-ILI ´C, I.B.; STAMENKOVI´C, O.; VELJKOVI´C, S.B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renew. and Sust. Energ. Rev.** 16,2012, 3621– 3647.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. TiO_2/Al_2O_3 membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel, **Int J Energ Res**, 36, 2012, 120-129.

BASHA, S.A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renew. and Sust. Energ. Rev.** 13, 2009, 1628–1634

BRANDÃO, K.S.R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de metanol-etanol**. 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal maio de 2012**, 2012.

BRASIL - PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – BRASIL- CASA CIVIL. Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº4, de 2 de fevereiro de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

CAO, P.G.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor, **Biomass Bioenerg**, 32, 2008, 1028-1036.

CAO, P.G.; TREMBLAY, A.Y.; M.A. DUBE, K. MORSE, Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production, **Ind Eng Chem Res**, 46, 2007, 52-58.

CARTWRIGHT, P. S. **Useful application of membrane technologies in precision cleaning process**. Cleaning Operation, Carolina do Norte: Carolina Departmemt of Environmental and Natural Resources, 1995.

CHENG, J.J.; TIMILSINA, G.R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review, **Renew Energ**, 36, 2011, 3541-3549.

CHENG, L.H.; CHENG, Y.F.; YEN, S.Y.; CHEN, J.H. Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH, **J Membrane Sci**, 330, 2009, 156-165.

CHOUHAN, A.P.S.; SARMA, A.K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. **Renew. and Sust. Energ. Ver.,** 15, 2011, 43787 – 4399.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral paraense**, 2006. 66 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia.

COLLINS, C.H.; **Introdução a métodos cromatográficos**. 5ª Ed. Editora da Unicamp, Campinas – SP, 2000.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras **Quím. Nova**, 23, 2000, 531-537.

DANTAS, M.B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. 2006, 138f. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

DIB, F.H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** Ilha Solteira, SP, 2010. Dissertação (mestrado), departamento Engenharia Mecânica, Universiadade Estadual Paulista – UNESP.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F.J.; MITTELBACH, M.. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production. **Energ. & Fuel.,** 18, 2004,77-83.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Biores. Tech.,** 98 , 2007, 639-647.

EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. **EN 12937:** Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-438. Petroleum products. Determination of content. Coulometric Karl Fischer titration method. 2001. 22p.

EN-ISO - EUROPEAN STANDARD NORME. **EN 14214**: Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. 2003, 15p.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, v.28, n.1, p.19-23, Jan./Fev. 2005.

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

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.,** 63, 1357–1380, 1986.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils**. J. Am. Oil Chem. Soc.** 61, 1984, 1638 – 1643.

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

GERPEN, J. V.; B.SHANKS, AND R. PRUSZKO, D. CLEMENTS, G. KNOTHE, **Biodiesel analytical methods**, July 2004 • NREL/SR-510-36240.

GERPEN, J.V Biodiesel processing and production. **Fuel Proces. Tech.,** 86, 2005, 1097 – 1107.

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

GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; DE BARROS, S.T.D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **J. Membrane Sci.,** 352, 2010, 271–276.

GONZALO, A.; GARCIA, M.; SANCHEZ, J.L.; ARAUZO, J.; PENA, J.A. Water cleaning of biodiesel. effect of catalyst concentration, water amount, and washing temperature on biodiesel obtained from rapeseed oil and used oil, **Ind Eng Chem Res.**, 49, 2010, 4436-4443.

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO; D.M.; MARISCAL. R.; GALISTEO, F.C.; MORENO-TOSTA, R., SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **App. Catalysis B: Environ.,** 73, 2007, 317-326.

GUERREIRO L.; CASTANHEIRO, J.E. ; FONSECA, I.M.; MARTIN-ARANDA,R.M.; RAMOS, A.M. VITAL, J. Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. **Cataly. Tod.,** 118, 2006, 166–171.

HAAS, M.J.; McALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA, T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bior. Tech.,** 97, 2006, 671–678.

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

HE, H.Y.; GUO, X.; ZHU, S.L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production, **J Am Oil Chem Soc,** 83, 2006, 457-460.

HILSDORF, J.W.; BARROS, N.D.B.; TASSINARI, C.A.; COSTA, I. **Química tecnológica.** Ed Thomson, 2004.

HOFF, N. M. **Biodiesel: Por dentro da matéria-prima.** Biodieselbr, Ano 3, n. 13, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v1:**Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos.** São Paulo: IMESP, 3. ed., 2008, 147-149.

JIRARATANANON, R.; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **J. Memb. Sci.,** 111, 1996, 39-48.

KARAOSMANOGˇLU, F.; BARISÜ CIGˇIZOGˇLU, K.; TU¨ TER, M.; ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energ. & Fuels,** v. 10, 1996, 890 – 895.

KNOTHE, G. **Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel,** T Asae, 44, 2001, 193-200.

KNOTHE, G.; **Fuel Process. Technol.** 86, 2005.

KNOTHE, G.; Van GERPEN, J.; KRANL, J.; RAMOS, L. P.. **Manual do biodiesel.** São Paulo: Blucher, 2006.

KOROS, W.J.; MA, Y. H.; SHIMIZU, T. Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations. **J. Memb. Sci.,** 120, 1996, 149–159.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, **Fuel Process Technol,** 87, 2006, 883- 890.

LIU, K. S.; Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1994, 71, 1179 – 1187.

LOBO, I. P.; FEREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 2009, 1596-1608.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of be ef tallow. **Ind. Eng. Chem. Res.** 37,1998, 3768 – 377.

MAH, S.K.; LEO, C.P.; WU, T.Y.; CHAI, S.P. A feasibility investigation on ultrafiltration of palm oil and oleic acid removal from glycerin solutions: Flux decline, fouling pattern, rejection and membrane characterizations, **J Memb. Sci,** 389, 2012, 245-256.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIAO, L.M.; FERREIRA, A.G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, **Talan.,** 77, 2008, 593-605.

MULDER, M.; **Basic principles of membrane technology.** Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.

OLIVEIRA, L.B; COSTA, A.O. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável.** IVI/COPPE/UFRJ.2001, 14p.

OLIVEIRA, L.B. **Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais.** 2004. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A.W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production, **J Memb. Sci,** 348, 2010, 287-297.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado,** Fortaleza, 2003. 66p.

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G. Room Temperature Conversion of Soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. **Energ. & Fuels,** 20, 2006, 1310–1314.

RODRIGUES, H.S**. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba – Acrocomia aculeata.** 2007. 236 f. Tese (Doutorado), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo – USP.

RUBIO-CABALLERO, J. M., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MÉRIDA-ROBLES, J., MORENO-TOST, R.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, R. A., MAIRELES-TORRES, P. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. **App. Catalysis B: Environ,** 91, 2009, 339-346.

SALEH, J.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification, **Energ Fuel,** 24, 2010a, 6179- 6186.

SALEH, J.; DUBE, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes, **Fuel Process Technol,** 92, 2011, 1305-1310.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBE, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, **Fuel,** 89, 2010b, 2260-2266.

SALVI, B.L.; PANWAR, N.L. Biodiesel resources and production technologies – a review. **Renew. and Sust. Energ. Rev.,** 16, 2012, 3680– 3689.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review, **J. Braz. Chem. Soc.** vol.9, 1998, 199 – 210.

SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination,** 250, 2010, 1070–1072.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario, **Renew Sust Energ Rev**, 13, 2009, 1646-1651.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass Bioenerg**, 1993; 4, 227.

SHI, W.; HE, B.; DING, J.; LI, J.; YAN, F.; LIANG, X. Preparation and characterization of the organic–inorganic hybrid membrane for biodiesel production. **Biores. Technol.**, 101, 2010, 1501–1505.

VASCONCELOS, A.F.F. **Conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**. 2009. 119 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, UFPB.

VOGEL, A. I. **Vogel – análise química quantitativa** . Trad. Horácio Macedo. 5ª ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, RJ, 1992.

WANG, Y.; WANG, X.G.; LIU, Y.F.; OU, S.Y.; TAN, Y.L.; TANG, S.Z. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation, **Fuel Process Technol,** 90, 2009, 422-427.

WANKAT, P. C. **Separation process engineering.** Prentice Hall. 2006.

WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBURA, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N. A report on ester interchange. **Oil Soap,** 21, 1944, 145-148.

ZHU, M.; HE, B.; SHI W.; YAN, F.; DING, J.; LI, J.; ZENG, F. Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. **Fuel.** 89, 2010, 2299–2304.